

高效液相色谱测定多菌灵及三唑处理材的流失性能

席丽霞, 蒋明亮

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 为改善竹木制品的防霉防变色性能, 及提高处理药剂的抗流失性, 采用多菌灵(CBZ)、多菌灵与三唑化合物的混合溶液, 分别处理马尾松试材后, 在试材表面涂刷不同的疏水剂。采用高效液相色谱法, 测定处理材中CBZ、三唑化合物的流失性能。结果表明, 涂刷疏水剂后, 处理材中CBZ、三唑的固着率显著提高, 其中水性清漆的改善效果最好。

关键词: 多菌灵; 丙环唑; 戊唑醇; 高效液相色谱; 流失性能

中图分类号: S782.33; TS652 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2013)01-0054-04

Carbendazim and Triazole Leachability Evaluation in Treated Wood

XI Li-xia, JIANG Ming-liang

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Pine (*Pinus massoniana*) samples were treated with carbendazim (CBZ), tebuconazole (TEB) and propiconazole (PPZ), and then brushed with hydrophobic agents for preventing mold and sap stain. CBZ, TEB and PPZ leachability from the samples was tested using high performance liquid chromatography (HPLC). The results indicated that the CBZ, TEB and PPZ fixation rate improved after brushing with a hydrophobic agent. There was a significant hydrophobic agent concentration effect on the carbendazim fixation rate in the samples.

Key words: carbendazim; propiconazole; tebuconazole; high performance liquid chromatograph; leachability

提高室外用竹木制品的耐久性能,除了须进行防腐、防虫处理外,还需进行防霉、防变色处理。目前广泛使用的含铜防腐剂,因其对防治霉菌及变色菌无效,故水溶性有机木材防腐剂,如三唑化合物等成为研究新热点^[1]。

大多数有机防腐剂的主要成分为农用杀菌剂,多菌灵(Carbendazim, CBZ)是一种苯并咪唑类高效、低毒的内吸性杀菌剂,对可球二孢具有良好的抑菌效

果,用于防治木材蓝变菌的侵袭^[2-3],但其抗流失性能的研究鲜见报道。

丙环唑(Propiconazole, PPZ)和戊唑醇(Tebuconazole, TEB)等三唑化合物,均可有效抑制多种真菌对木材造成的侵害^[4]。已有学者对铜唑处理材中三唑化合物的抗流失性能进行了研究^[5]。

环境和农作物中多菌灵及三唑的检测,通常采用气相色谱法和高效液相色谱法,其中高效液相色谱法灵敏度高,分析速度快,适用范围广。鉴于此,本研究分别采用多菌灵、多菌灵与三唑化合物的混合溶液,处理马尾松试材,并涂刷不同的疏水剂,通过高效液相色谱法,检测处理材中药剂的固着率,为提高处理

收稿日期: 2012-07-09; 修改日期: 2012-11-13

基金项目: 林业公益性行业科研专项(201204701)。

作者简介: 席丽霞(1984—), 女, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 蒋明亮, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

材药剂的抗流失性能,及改善室外用竹木制品的防霉、防变色性能,提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材

马尾松(*Pinus massoniana*),采自安徽,选取健康、无节、年轮分布较均匀的边材,制成规格20 mm×20 mm×20 mm(纵向×弦向×径向)的试件,含水率约9%。每组试验取4个试件。

2) 药剂

多菌灵(CBZ),纯度98%;丙环唑(PPZ),纯度95.8%;戊唑醇(TEB),纯度96.3%;均为外购。根据处理材载药量的要求,确定下述试剂中各有效成分的质量分数。

将CBZ、盐酸和水,配制成CBZ质量分数分别为0.45%和0.30%的2种多菌灵盐酸盐溶液(CBZ-HCl)。

PPZ、TEB分别配制成溶液^[6],再将PPZ与TEB溶液按1:1的质量比混合后,与2种CBZ-HCl溶液混合,配制2组药剂(CPT):

① CBZ质量分数为0.45%,PPZ与TEB的质量分数分别为0.075%;

② CBZ质量分数为0.30%,PPZ与TEB的质量分数分别为0.05%。

3) 疏水剂

① 水性清漆,有效成分为丙烯酸共聚物,质量分数约28%;② 乳化石蜡,固体含量35%;③ 木蜡油;④ 植物桐油。均为外购。

4) 色谱分析用试剂

PPZ、TEB、CBZ均为标准品;甲醇、乙腈、冰醋酸均为色谱纯;重蒸馏水;氢氧化钠,浓度0.1 mol/L。均为外购。

1.2 试验设备

高效液相色谱仪:大连依利特P230高压恒流泵,UV230⁺紫外可见检测器,EC2000色谱工作站,Allsphere C18色谱柱(150 mm×4.6 mm i.d., 5 μm);RE-52CS旋转蒸发仪;真空干燥箱等。

1.3 试验方法

1) 防腐处理

采用真空处理法,在前真空-0.085 MPa下保持2 min后,常压浸渍2 min。处理完成后,用滤纸吸去试件表面水分,称重,计算试件的载药量。

2) 流失液收集

将处理试件置于通风良好的环境中气干7 d左右,每种质量分数下取5组试件,其中4组试件的表面分别涂刷4种疏水剂,气干7 d后备用;另外1组试件不涂刷而作为对照材。

参照美国标准AWPA E 11-2006《木材防腐剂流失性能测试方法》,分别将各组试件置于烧杯中,加入60 mL蒸馏水,浸没试件,并搅拌。先间隔6、24、48 h更换一次蒸馏水,此后每隔48 h更换蒸馏水,共计14 d。收集流失液并称重。

1.4 固着率检测

根据预备试验和文献^[7],确定检测条件。

1) CBZ含量测定

① 色谱条件 检测波长282 nm,柱温箱温度35℃,进样量20 μL;流动相: $v(\text{甲醇}):v(\text{水})=13:7$,流速1.0 mL/min。在该条件下,CBZ保留时间3.3 min。下次分析前,须重新平衡色谱系统。

② 标准样制备 称取CBZ标准样品50 mg,置于50 mL容量瓶中,加入5 mL冰醋酸,振荡使之溶解,用甲醇稀释至刻度,摇匀;移取上述溶液5 mL至50 mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,配制为100 mg/L的标样,再用甲醇稀释,制得质量浓度分别为5、10、20、40、80 mg/L的系列标准溶液。

③ 样品制备 称取约30 g流失液,利用旋转蒸发仪将流失液中的水分全部蒸发,加入3~4滴NaOH溶液,稍后,加入冰醋酸1.3~1.5 g,再次蒸干后,用甲醇提取,称重,经聚四氟乙烯膜过滤后,测定CBZ质量分数。

2) PPZ和TEB含量测定

① 色谱条件 检测波长225 nm,柱温箱温度35℃,进样量20 μL。流动相: $v(\text{乙腈}):v(\text{甲醇}):v(\text{水})=1:1:1$ 的混合液,流速1.5 mL/min;在该条件下,TEB的保留时间4.8 min,PPZ的保留时间5.8 min。下次分析前,须重新平衡色谱系统。

② 标准样制备 称取PPZ、TEB标准样品各50 mg,分别置于100 mL容量瓶中,用甲醇溶解并稀释,配制500 mg/L的标样,再用甲醇稀释,配制质量浓

度分别为5、10、20、40、80 mg/L的PPZ标准溶液,配制质量浓度分别为1、2、5、10、20 mg/L的TEB标准溶液。

③ 样品制备 称取60 g左右流失液,将其中水分蒸干,再用甲醇提取,使被测溶液的质量浓度处于标样质量浓度范围之内,称重,聚四氟乙烯膜过滤后,测定流失液中PPZ和TEB的质量分数。

处理材的流失率 $L(\%)$ 与固着率 $M(\%)$,分别按公式(1)、(2)计算:

$$L = K \times v / [(m_2 - m_1) \times C \times 10^6] \times 100\% \quad (1)$$

$$M = (1 - L) \times 100\% \quad (2)$$

式中: K —流失液中待测成分的质量浓度,mg/L; v —流失液的体积,mL; m_2 —处理后试件的质量,g; m_1 —处理前的试件质量,g; C —处理液中待测成分的质量分数。

2 结果与分析

分别对多菌灵(CBZ)、丙环唑(PPZ)和戊唑醇(TEB)各质量浓度标准溶液进行色谱分析,并绘制标准曲线。如图1所示,各标准溶液的样品质量浓度和色谱峰面积,均具有良好的线性关系。说明在本试验选取的色谱条件下,采用高效液相色谱法可有效分析流失液中CBZ、PPZ和TEB的含量。

2.1 多菌灵的固着率

涂刷不同的疏水剂前后,多菌灵盐酸盐溶液(CBZ-HCl)处理材及其与PPZ、TEB配制的药剂(CPT)处理材中,CBZ的固着率见表1。

由表1可知,与对照处理材相比,涂刷疏水剂后处理试件的CBZ固着率,均有不同程度的提高。

药剂配方、CBZ质量分数及疏水剂种类,对CBZ在试材中固着率的影响进行方差分析,如表2所示。

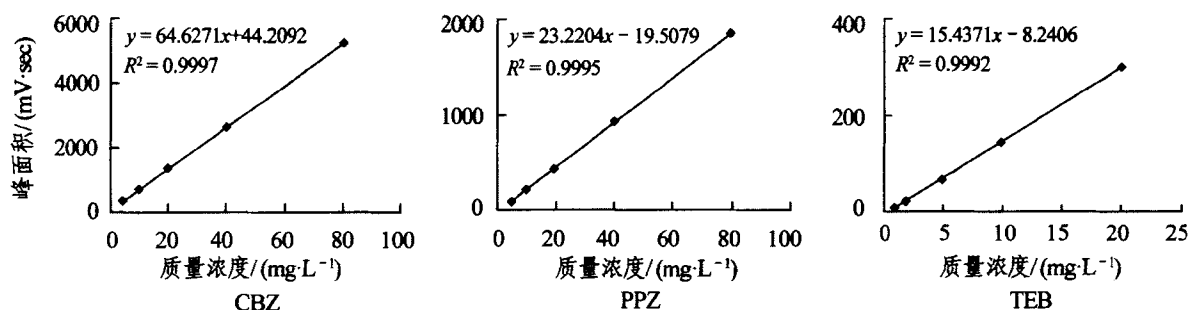


图1 CBZ、PPZ和TEB的标准曲线

Fig. 1 Standard curves of carbendazim (CBZ), propiconazole (PPZ) and tebuconazole (TEB)

表1 涂刷疏水剂前后的2种处理材中的CBZ固着率

Tab. 1 CBZ fixation rate of samples before and after brushing with hydrophobic agent

药剂	CBZ质量分数/%	疏水剂种类	载药量/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	固着率/%
CBZ-HCl	0.45	无	2.85	69.4
		清漆	2.96	96.9
		木蜡油	3.02	91.7
		桐油	2.91	80.7
		乳化石蜡	2.98	85.5
CBZ-HCl	0.30	无	1.86	80.4
		清漆	1.98	97.6
		木蜡油	1.97	93.0
		桐油	2.00	86.5
		乳化石蜡	2.00	90.5
CPT	0.45	无	2.73	71.9
		清漆	2.90	91.2
		木蜡油	2.91	96.5
		桐油	2.88	79.0
		乳化石蜡	2.86	81.9
CPT	0.30	无	1.87	76.5
		清漆	2.03	97.9
		木蜡油	2.01	96.1
		桐油	2.03	79.4
		乳化石蜡	1.93	86.9

表2 各因素对CBZ固着率影响的方差分析

Tab. 2 Variance of analysis of CBZ factors on the fixation rate

变异因素	离差平方和	自由度	均方差	F值	P值
药剂配方	11.101	1	11.101	1.432	0.253
质量分数	80.401	1	80.401	10.369	0.007
疏水剂种类	1273.960	4	318.49	41.077	0.000

注: $P < 0.05$ 因素对结果影响显著; $P < 0.01$ 因素对结果影响非常显著。

表2显示,药剂配方对CBZ固着率无显著影响,即添加三唑化合物,对CBZ的抗流失性能无显著影响,说明CPT制剂中,CBZ与PPZ、TEB仅是物理混合。而质量分数和疏水剂种类对CBZ固着率的

影响非常显著,且疏水剂种类的影响最大。有效成分的质量分数决定其处理材的载药量水平,因此载药量不同,CBZ 的流失性能亦有差异。

采用不同质量分数的处理液和涂刷不同疏水剂后,处理材中 CBZ 的固着率如图 2 所示。

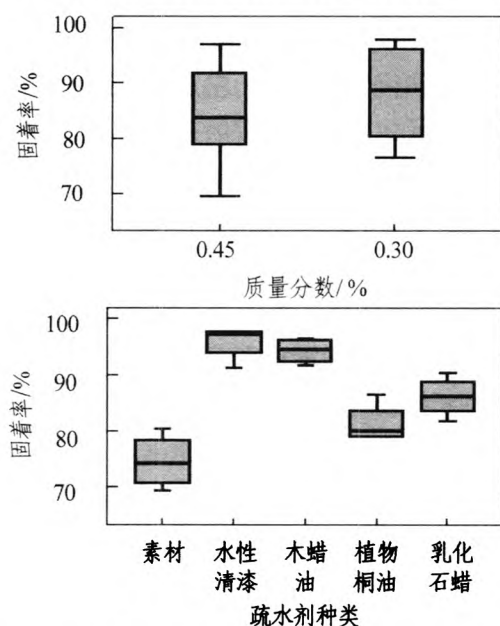


图 2 药剂的质量分数和疏水剂种类对 CBZ 固着率的影响

Fig. 2 Effect of CBZ concentration and hydrophobic agent on fixation rate

由图 2 看出,在低载药量时,更有利于 CBZ 在木材中的固着,原因有待进一步研究。涂刷清漆效果最好,桐油效果较差。原因是 CBZ 固着率的提高,主要是通过疏水成分对木材表面孔洞的填堵来实现,不同疏水剂处理的试件,干燥后形成的防水层对水分的阻止能力不同。

2.2 三唑化合物的固着率

CPT 处理材涂刷疏水剂后,PPZ 和 TEB 的固着率,列于表 3。

由表 3 可见,PPZ 与 TEB 的固着率基本在 90% 以上,其中 PPZ 的固着率稍高于 TEB,这与之之前的研究结果一致^[7]。涂刷疏水剂对处理材中 PPZ 和 TEB 固着率的改善效果基本一致。在涂刷相同疏水剂时,2 种质量分数下 PPZ 和 TEB 的固着率相当。可见处理材中三唑化合物的固着率,主要取决于疏水材料的种类,而载药量的影响相对较小。除了乳化石蜡的效果较差外,水性清漆、木蜡油和桐油的效果相差不大,这可能是由于乳化石蜡未很好的沉积到木材中,部

表 3 涂刷疏水剂前后 CPT 处理材中 PPZ 和 TEB 的固着率

Tab. 3 PPZ and TEB fixation rate of samples before and after brushing with hydrophobic agent

质量分数/%		疏水剂 种类	载药量/ (kg · m ⁻³)	固着率/%	
PPZ	TEB			PPZ	TEB
0.075		无	0.91	90.2	88.8
		清漆	0.97	98.8	97.5
		木蜡油	0.97	98.7	97.9
		桐油	0.96	98.7	97.0
		乳化石蜡	0.95	93.9	92.1
0.05		无	0.62	90.8	90.1
		清漆	0.68	98.5	98.2
		木蜡油	0.67	98.7	98.3
		桐油	0.68	98.0	96.3
		乳化石蜡	0.64	92.2	93.0

注:载药量为 PPZ 和 TEB 载药量之和。

分乳化石蜡从试件中流失所致。

3 结论

1) 对于多菌灵杀菌剂,处理液质量分数和疏水剂种类对 CBZ 的固着率影响显著。涂刷水性清漆的效果最好,木蜡油次之;采用较低质量分数的处理液时,CBZ 的固着率较高。

2) 与 CBZ 相比,三唑化合物的抗流失性能较好,其中 PPZ 的固着率略高于 TEB。涂刷疏水剂后,PPZ 和 TEB 的固着率明显提高,其中水性清漆、木蜡油和植物桐油的效果均较好。

3) 采用高效液相色谱法,可准确测定防腐处理材流失液中 CBZ 及三唑化合物的含量,因此可作为其抗流失性能检测的一种有效方法。

参考文献:

- [1] P Evans. Emerging technologies in wood protection[J]. Forest Products Journal, 2003, 53 (1): 14-22.
- [2] Lu Jianxiong, Jiang Mingliang, Ye Kelin, et al. Promotion of rubberwood processing technology in the Asia-Pacific region [M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [3] 刘媛,项东云,陈健波,等. 马尾松边材防蓝变的试验研究[J]. 福建林业科技, 2012, 39 (1): 25-27.
- [4] ARA Valcke. Synergistic compositions containing propiconazole and tebuconazole[P]. 美国: 5397795, 1995.
- [5] 蒋明亮,张颖. 含铜木材防腐剂的流失性能[J]. 木材工业, 2008, 22 (3): 38-40.
- [6] 蒋明亮,马星霞,李晓文,等. 水溶性的木竹材防腐防变色防虫剂组合物、其制备方法和应用[P]. 中国: 102232387, 2011.
- [7] 李晓文. 三唑类木材防腐剂防腐和抗流失性能的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2009.

(责任编辑 张一萍、姜 征)