

18

6 种混剂中代森锰锌的稳定性和 ETU 的含量

范志先 许允成 谢文明 初丽伟
(吉林农业大学测试中心 长春 130118)

摘要: 采用高效液相色谱和 GC-MS, 研究了在自然条件下贮藏 5 年的代森锰锌(MZ)制剂的降解。样品用甲醇抽提, 测定后经联苯胺索解析, 确定了 MZ 制剂的主要降解产物和途径。MZ 的主要降解产物和途径与一般的 EBDUs 相似。MZ 的主要降解产物为 ETU、EDI、EU 等, 主要降解途径为氧化。按照热贮藏方法(CIPAC MT46), 采用黄原酸盐法测定了 MZ 制剂单剂的稳定性, 对 MZ + foseethyl-Al, MZ + chlorothalonil, MZ + metalaxyl, MZ + carbendazim, MZ + triadimefon 和 MZ + dimethachlon 中的 MZ 稳定性也进行了考察, 还对在实验室条件下贮藏 2 年后的混剂中的 ETU 进行了测定。MZ 的热贮相对分解率为 9.3%~14.3%。贮藏 2 年的 MZ 制剂中 ETU 含量为 3.96%, 5 年的为 6.93%。foseethyl-Al, carbendazim 和 triadimefon 可以显著地提高 MZ 的热贮稳定性。5 种混剂贮藏 2 年后 ETU 含量为 1.91%~3.11% (MZ + dimethachlon 未测定)。

关键词: 代森锰锌 乙撑硫脲 ETU 混剂

中图分类号: S482.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-5684(1999)01-0067-05

The Stability of Mancozeb in the Six Mixtures and the Level of ETU

FAN Zhi-xian et al.

(The Measurement and Test Center, Jilin Agriculture University, Changchun 130118)

Abstract: Identification of some degradation products is described by HPLC and capillary gas chromatography mass spectrometry in methanol extract of mancozeb 70 WP after storing 5 years in the laboratory. Through analyzing and comparing the obtained mass spectra with the standard mass spectra could identify the degradation products and then determine the proposed degradation pathways. The results showed that the degradation products and pathways were very similar to other ethylenebisdithiocarbamate fungicides. The degradation products of mancozeb detected in the formulation include ETU, EU(2-imidazolidinone) and EDI(ethylenediisothiocyanate). Mancozeb is degraded primarily by oxidative reaction. The stability of mancozeb and the level of ETU were detected via the xanthated method and HPLC - UV in mancozeb and its mixtures (mancozeb + foseethyl-Al, mancozeb + chlorothalonil, mancozeb + metalaxyl, mancozeb + carbendazim, mancozeb + triadimefon, mancozeb + dimethachlon) by CIPAC MT46. The relative rate of decomposition of mancozeb was 9.3%~14.3%. The level of ETU was 3.9% for 2 years, 6.9% for 5 years in the formulation. Foseethyl-Al, carbendazim and triadimefon may enhance stability of mancozeb by heating. Except mancozeb + dimethachlon, the levels of ETU in five mixtures were 1.91%~3.11% after storing 2 years. Foseethyl-Al may significantly reduce formation of ETU in mancozeb formulation.

· 农业部农药检定所资助项目

范志先, 男, 42 岁, 教授, 博士, 主要研究方向: 农药生态毒理学

收稿日期: 1998-08-10

Key Words: mancozeb; ETU (ethylenethiourea); mixtures

代森锰锌(简称MZ)的稳定性较差,年分解率一般约12%^[1],加之降解产生“三致”化合物乙撑硫脲(简称ETU),因此,提高MZ的稳定性,深入研究MZ的降解机理,采取措施控制ETU少产生或不产生已经引起了人们的关注。据文献报道,将MZ与其它农药混配后是提高MZ稳定性,减少ETU产生的重要手段之一^[2]。然而究竟哪些种类农药与MZ混合后能提高其稳定性,尚待研究。本文采用热贮试验方法,模拟自然条件下贮藏2年的药剂分解状况,来明确并评价6种常用杀菌剂对MZ热贮稳定性的影响;采用HPLC-UV方法测定了MZ制剂和混剂中ETU的含量。这些研究工作对于丰富、发展和完善MZ混剂,充分合理发挥MZ在农业生产上的作用,同时减轻负面影响具有十分重要的意义。

1 材料与方法

1.1 试剂和溶液

试剂:70%MZ可湿性粉剂,80%大生可湿性粉剂,90%三乙磷酸铝原粉,75%百菌清可湿性粉剂,25%甲霜灵可湿性粉剂,50%多菌灵可湿性粉剂,15%三唑酮可湿性粉剂,40%菌核净可湿性粉剂;各种配比的MZ混剂为:MZ + fosetyl-Al, MZ + chlorothalonil, MZ + metalaxyl, MZ + carbendazim, MZ + triadimefon, MZ + dimethachlon;甲醇(光谱纯);ETU标准品(97.2%,Rohm & Haas Company USA);黄原酸盐法所需试剂和溶液见文献^[3-5]。

1.2 仪器和操作条件

VG-QUATTRO 串联质谱仪;HP5 30 m × 0.25 mm 毛细管柱,分流比:1:15;进样口温度:250℃;GC/MS 接口温度:280℃;程序升温:60℃~270℃,15℃/min;载气:99.9995% N₂,扫描速度:1次/s;扫描范围:10~650 u。

Waters 高效液相色谱仪(UV 检测器);色谱分析条件:色谱柱,不锈钢柱,25 cm(长) × 0.46 cm(内径),内装 Spherisorb 5 μm - C₁₈;流动相为甲醇:水 = 95:5,真空 + 超声波脱气;流速 0.5 mL/min;波长 233 nm;灵敏度 0.02 AUFS;柱温 40℃;保留时间约 8 min。标准溶液用甲醇配制,先配制 1 000 μg/mL ETU 标准母液,然后用

稀释至 0.1~10 μg/mL 的标准溶液至少 5 点建立标准曲线。进样量 20 μL。

超级恒温水浴;50 mL 球形长颈分液漏斗;MZ 测定器;旋片式真空泵;磁力搅拌器;康氏电动振荡机;离心机(4 000 r/min)。

1.3 试验方法

1.3.1 MZ 制剂降解产物的鉴定 对自然状态下贮存 5 年的 MZ 制剂样品用甲醇振荡萃取,过滤后合并 2 次萃取液,浓缩至无沉淀物析出为止,供 GC/MS 检测。

1.3.2 6 种 MZ 混剂的制备及热贮前后 MZ 含量的测定 每种 MZ 混剂制备 400 g,采用物理筛混的方法混匀,混后对均匀性进行测定。混剂中 MZ 的 5 次测定结果极差不大于 1%。将每种 MZ 混剂一分为二,一半用于热贮;另一半置于实验室条件下贮藏 2 年后用于 ETU 的测定。采用 CIPAC MT46^[6]的方法,对 6 种 MZ 混剂和 70% MZ 可湿性粉剂进行热贮藏试验,对试验结果进行多重比较。

1.3.3 MZ 制剂及 MZ 混剂中 ETU 的测定

1.3.3.1 测定步骤 称取约 1 g MZ 制剂或 MZ 混剂样品(准确至 0.0002 g),置于 250 mL 碘量瓶中,分 2 次加入 50 mL 甲醇,振荡 15 min,然后将其转移至离心管中,离心 5 min,取其上清液,定容稀释约 100 倍后立即进样。外标法定量。

1.3.3.2 添加回收率试验方法 由于 MZ 中常含有不等量的 ETU,若用直接添加 ETU 的方法测定回收率就存在着原 ETU 含量多少不清,测定不准的问题。故首先制备基本不含 ETU 的 MZ 本底样品。方法是:称取一定量的 MZ 制剂,用甲醇反复多次萃取,弃去上清液,将粉渣风干,放入冰箱中备用,作为基本不含 ETU 的本底样品。然后准确称取上述本底样品 0.5 g(准确至 0.0002 g),置于 250 mL 碘量瓶中,并按 1.2 中的 HPLC 方法分析本底样品中的微量的 ETU,作为本底值。同时准确称取本底样品 0.5 g,置于 250 mL 碘量瓶中分别地添加 30 μg/g 和 1 000 μg/g 水平的 ETU,然后按 1.2 中的 HPLC 方法测定。

$$\text{ETU 回收率}(\%) = \frac{\text{测定量} - \text{本底量}}{\text{添加量}} \times 100$$

2 结果与分析

2.1 降解产物的鉴定结果

2.1.1 降解产物的 TIC 图和 MS 图 MZ 制剂甲醇提取物经 GC/MS 检测得 TIC 图(图1)和质谱图(图2、图3、图4) 峰 A、峰 B、峰 C 为 MZ 的

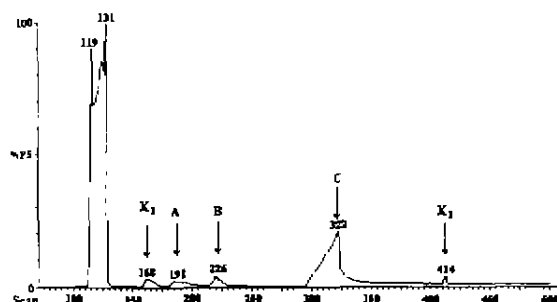


图1 MZ 自然降解产物的总离子流图(EI)

Fig. 1. Total ion current chromatogram(TIC) of degraded products of MZ on HP5 capillary column, obtained under EI condition

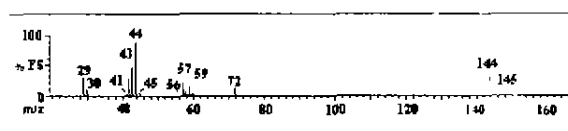


图3 降解产物 B 的质谱图(EI)

Fig. 3. EI mass spectra of degradation B

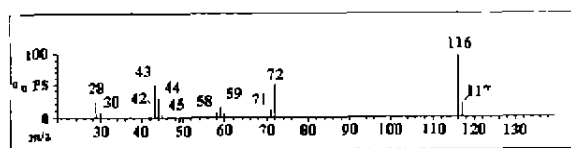


图5 未知物 X₁ 的质谱图(EI)

Fig. 5. EI mass spectra of unknown compound X₁

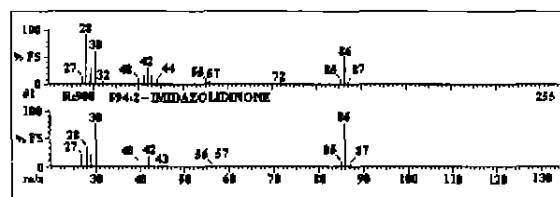


图2 降解产物 A 的质谱图(EI)

Fig. 2. EI mass spectra of degradation A

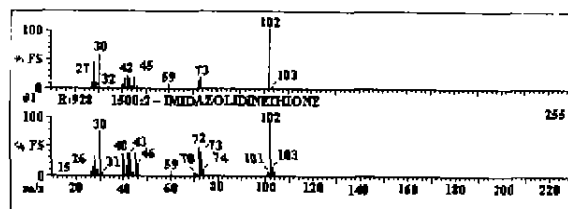


图4 降解产物 C 的质谱图(EI)

Fig. 4. EI mass spectra of degradation C

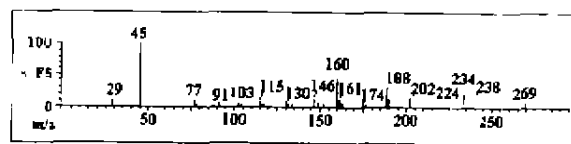


图6 未知物 X₂ 的质谱图(EI)

Fig. 6. EI mass spectra of unknown compound X₂

降解产物。经联机检索,峰 A 为 EU,峰 C 为 ETU。峰 B 经文献确认为 EDI。峰 X₁、X₂ 为未知物(图5、图6)。

2.1.2 降解途径 由 2.1.1 可知,MZ 的主要降解产物和途径与其它的 EBDC_s 相似。MZ 先降解成 EDI,EDI 水解为 ETU,ETU 氧化成 EU。

2.2 热贮前后 6 种 MZ 混剂中的 MZ 含量测定

MZ 测定器回收率测定结果符合文献要求^[3]。黄原酸盐法虽然是一种特征的化学分析方法,但是为了防止 6 种杀菌剂对 MZ 定量分析的干扰,验证了 MZ 与 6 种杀菌剂合并后的添加

回收率,结果为 99.8%~100.1%。这表明三乙磷酸铝、百菌清、甲霜灵、多菌灵、三唑酮和菌核净不干扰采用黄原酸盐法测定 MZ 的含量。6 种 MZ 混剂的均匀性测定结果也符合要求。MZ 与 6 种杀菌剂及不同比例混配样品中的 MZ 热贮前

后含量变化结果见表1。70%代森锰锌WP热稳定性较差,与一些样品相比差异显著或极显著,相对分解率高达9.3%~14.3%。从试验结果还可以看出,三乙磷酸铝在混剂中所占比例越高,MZ的相对分解率就越低。含40%、53%三乙磷酸铝的2种混剂中MZ相对分解率均低于10%。合适配比的百菌清、多菌灵、三唑酮都可以显著地提高MZ的热贮稳定性,但是与配比有相关性。甲霜

灵混剂降低了MZ的热贮稳定性,其原因有待深入研究。菌核净对MZ的热贮稳定性没有影响,而且同菌核净的配比没有相关性。菌核净虽然不如三乙磷酸铝对MZ有稳定作用,但是它也没有促进MZ的分解。因此,从混剂中有效成分稳定性的角度出发,也可以加工生产MZ与菌核净的混剂来满足农业生产的需要。

表1 热贮前后6种MZ混剂中的MZ含量测定结果

Table 1. Mancozeb content in 6 kinds of mixtures by heating storage

药 剂 Samples	热 贮 前 Before heating storage		热 贮 后 After heating storage		相对分解率/% Relative rate of decomposition	差异性 Difference	
	含量/% Content $\bar{X} \pm S$	CV/%	含量/% Content $\bar{X} \pm S$	CV/%			
MZ + fos- etyl-Al	70% MZ WP(ck)	60.27 $\pm$ 0.62	1.03	51.66 $\pm$ 1.11	2.12	14.3	a A
	Mixture(47% + 27%)	38.22 $\pm$ 0.51	1.33	33.80 $\pm$ 0.82	2.41	11.6	b AB
	Mixture(35% + 40%)	28.54 $\pm$ 0.12	0.42	25.92 $\pm$ 0.17	0.67	9.2	c B
	Mixture(23% + 53%)	18.48 $\pm$ 0.41	2.21	16.90 $\pm$ 0.22	1.28	8.6	c B
MZ + chlo- rothalonil	Mixture(52% + 19%)	42.95 $\pm$ 0.38	0.89	36.74 $\pm$ 0.45	1.22	14.4	a A
	Mixture(18% + 56%)	14.70 $\pm$ 1.54	10.49	12.61 $\pm$ 0.03	0.27	14.1	
	70% MZ WP(ck)	59.88 $\pm$ 0.16	0.26	53.28 $\pm$ 0.48	0.91	10.9	a A
	Mixture(35% + 38%)	27.45 $\pm$ 0.95	3.47	25.00 $\pm$ 1.04	4.17	8.92	b A
MZ + met- aluxyl	Mixture(47% + 8%)	38.30 $\pm$ 0.75	1.97	29.33 $\pm$ 0.16	0.56	23.4	a A
	Mixture(35% + 13%)	26.37 $\pm$ 0.77	2.91	20.41 $\pm$ 0.53	2.59	22.6	a A
	Mixture(23% + 17%)	17.79 $\pm$ 0.60	3.36	15.20 $\pm$ 0.16	1.06	14.6	b B
	70% MZ WP(ck)	62.08 $\pm$ 0.40	0.64	55.61 $\pm$ 1.05	0.89	10.4	c C
MZ + carb- endazim	70% MZ WP(ck)	62.70 $\pm$ 0.59	0.94	54.84 $\pm$ 0.65	1.18	12.5	a A
	Mixture(47% + 17%)	38.40 $\pm$ 0.41	1.07	34.70 $\pm$ 0.23	0.67	9.6	a A
	Mixture(23% + 33%)	18.89 $\pm$ 1.24	6.56	17.39 $\pm$ 0.99	5.70	7.9	a A
	Mixture(35% + 25%)	28.64 $\pm$ 0.94	3.28	27.65 $\pm$ 0.67	2.43	3.4	b A
MZ + tria- difon	70% MZ WP(ck)	61.66 $\pm$ 0.78	1.26	55.9 $\pm$ 0.57	1.02	9.3	a A
	Mixture(35% + 8%)	31.25 $\pm$ 0.57	1.81	28.46 $\pm$ 0.57	2.00	8.9	a A
	Mixture(47% + 5%)	40.17 $\pm$ 0.74	1.85	38.24 $\pm$ 0.14	0.38	4.8	a A
	Mixture(23% + 10%)	20.85 $\pm$ 0.40	1.91	19.92 $\pm$ 0.75	3.79	4.5	b A
MZ + dinc- thuchlon	Mixture(35% + 20%)	64.65 $\pm$ 0.0047	0.73	55.12 $\pm$ 0.0055	0.99	14.74	a A
	Mixture(47% + 13%)	65.67 $\pm$ 0.0050	0.76	56.63 $\pm$ 0.0058	1.02	13.77	a A
	Mixture(61% + 5%)	65.86 $\pm$ 0.0038	0.58	56.88 $\pm$ 0.0042	0.74	13.63	a A
	70% MZ WP(ck)	65.05 $\pm$ 0.0047	0.73	56.19 $\pm$ 0.0003	0.05	13.62	a A
	Mixture(23% + 27%)	64.90 $\pm$ 0.0028	0.43	56.24 $\pm$ 0.0027	0.48	13.34	a A

2.3 MZ 制剂及混剂中 ETU 的测定结果

2.3.1 ETU 的添加回收率结果 对基本不含 ETU 的本底样品中分别添加 30 $\mu\text{g/g}$ 和 1 000 $\mu\text{g/g}$ 水平的 ETU 标准样品。经测定 30 $\mu\text{g/g}$ 水平的低浓度添加的回收率为 97.7% ~ 97.8%, 1 000 $\mu\text{g/g}$ 水平的高浓度添加的回收率为 83.9% ~ 84.4%。结果表明:采用本方法测定样品中的 ETU 含量可行。用 HPLC 方法测定 MZ 制剂中的 ETU 的含量,不但灵敏度满足要求,同时还可避免 MZ 热解使结果偏高的问题。

2.3.2 各样品中 ETU 含量测定结果 自然状态下贮藏,新出厂的大生 MZ 制剂为 0.51%;出厂 1 年的国产 MZ 制剂中 ETU 的含量为 0.75%, 2 年后为 3.96%, 5 年为 6.93%。可见,随着贮藏时间的延长 ETU 的含量增加。自然条件下贮藏 2 年的 MZ 混剂中 ETU 的测定结果见表 2。从表中数据可以看出, MZ 混剂中 ETU 的含量与 MZ 热贮稳定性有一定的相关性。5 种混剂中 ETU 的含量均低于 MZ 单剂,其中含有三乙磷酸铝的混剂最低。

表 2 MZ 混剂中 ETU 含量测定结果

Table 2. ETU content in the mixtures

药 剂 Samples	ETU 含量/% Percent content of ETU
MZ + fosetyl-Al Mixture(35% + 40%)	1.91
MZ + chlorothalonil Mixture(35% + 38%)	2.49
MZ + metolaxyl Mixture(35% + 13%)	3.11
MZ + carbendazim Mixture(35% + 25%)	2.16
MZ + imazalifon Mixture(35% + 8%)	2.04
MZ	3.93

3 讨 论

由于 MZ 降解的主要途径之一是氧化,因此从提高 MZ 稳定性的角度出发,生产厂家应采用致密包装材料,装药后抽真空,这样会提高 MZ 的稳定性,减少 ETU 的形成。

世界各国生产 MZ 制剂的厂家多数还未制定 MZ 制剂中 ETU 的限量,美国国家环保局(EPA)暂没有特殊要求。在欧洲,意大利规定为 0.5%。Rohm & Haas Company USA 采用的平均值为 0.6%,范围是 0~1%。ETU 既然是有害杂质,因此国家有必要制定最高限量,作为企业生产 MZ 制剂的技术指标,同时建立可靠的分析方法。

本文的模拟试验结果对于评价自然状态下贮藏的混剂中的 MZ 稳定性具有重要参考价值。甲霜灵、三唑酮制剂中有效成分含量低,还要考虑助剂对 MZ 稳定性的影响。通过热贮试验发现三乙磷酸铝和 MZ 混合后,前者对后者不但没有促进分解,反而还提高了 MZ 在热贮过程中的稳定性,试验结果支持这两种单剂可以混配。MZ 在三乙磷酸铝水溶液中的相对分解率受水中自身降解、游离酸促进分解和三乙磷酸铝稳定作用三个主要因素制约,因此表现出一个最佳浓度(0.1%)^[7]。合理配比乙代混剂中的三乙磷酸铝是 MZ 的稳定剂。除 MZ 和三乙磷酸铝是较好的组合外,还有百菌清、多菌灵。

现已知 MZ 的混剂有利于 MZ 的稳定和抑制 ETU 的产生(如六亚甲基四胺、半胱氨酸、铜制剂和含氮氧基团的杀菌剂^[2])。所以应根据农业生产具体情况和环境毒理的要求,加大开发 MZ 混剂,特别是开发 MZ 及 EBDC_s 高效稳定剂力度。

参 考 文 献

- 1 化学工业标准汇编农药, HG 2315~92 代森锰锌可湿性粉剂[S]. 北京:中国标准出版社, 1996. 586~592
- 2 Lo Chu-Chu, Ho Ming-Hsun. Determination of imidazolidine-2-thione (ethylenethiourea) in ethylenedis dithiocarbamate formations[J]. Pestic. Sci., 1993, 37(3): 247~251
- 3 范志先, 张 浩, 许允成等. 茚原酸法操作条件的控制及 ND-901 混剂中代森锰锌的测定[J]. 吉林农业大学学报, 1993, 15(1): 58~61
- 4 CIPAC HANDBOOK[M]. 1980, Vol. 1A: 1288~1295
- 5 CIPAC HANDBOOK[M]. 1980, Vol. D: 95~97
- 6 CIPAC HANDBOOK[M]. 1977, Vol. 1: 951~954
- 7 范志先, 张浩, 许允成等. 乙代混剂中三乙磷酸铝对代森锰锌稳定性的影响[J]. 吉林农业大学学报, 1995, 17(3): 61~64