

代森类杀菌剂在贮存中稳定性的研究*

张连仲 莫汉宏 施国涵 安凤春 钱建国

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

研究了代森锌原粉及两种制剂和一种代森锰锌制剂在室温下贮存的稳定性及其分解产物乙撑硫脲在此期间的消长动态。结果表明,这几种代森类杀菌剂无论是在开口或密封状态下贮存,其有效成分含量均随着贮存时间的延长而降低,代森锰锌较之代森锌更不稳定。贮存18个月后,代森锌含量降低4.9—28.8%,代森锰锌含量则降低30—62%。代森类杀菌剂中ETU含量随着贮存时间的延长而增加,18个月后,代森锌中ETU含量可增加0.5—2.8倍。

代森类杀菌剂为乙撑双二硫代氨基甲酸盐(Ethylenebisdithiocarbamate,以下简称EBDC),早在五十年代我国就已开始使用。它们是广谱性杀菌剂,常用来保护蔬菜瓜类和果树等作物,也可喷洒在药用植物上。对防治苹果锈病、葡萄霉病、黄瓜霜霉病效果很好。近年来,发现这类化合物在生产加工,贮存以及在环境中会分解生成乙撑硫脲(Ethylenethiourea),以下简称ETU。毒理学研究表明,代森锌对哺乳动物毒性低,对大白鼠的口服半致死量 LD_{50} 为5200mg/kg,不易产生任何急性危害。然而,ETU却是一个潜在的致甲状腺肿病、致畸、致突变和高剂量下致癌的化合物^[1-6]。

我国虽然一直在大量使用代森锌杀菌剂,但对其在贮存或在环境中的稳定性及降解行为,特别是ETU的生成和消长规律缺乏研究。为此,我们在联合国粮农组织和国际原子能机构(FAO/IAEA)的支持下,开展了这方面的研究。本文报道了在不同贮存条件下某些EBDC制剂的稳定性及其降解产物ETU浓度变化的研究结果。

实 验 方 法

1. 主要仪器与试剂

高压液相色谱仪LC-3A:(日本岛津公司),UV-254紫外检测器;

康氏电动振荡器:(北京通县城关医疗器械厂);

电动离心机,0—4000转/min:(天津市医疗器械厂);

Zineb(1),代森锌原粉(90%):(S农药厂生产);

Zineb(2),代森锌可湿性粉剂(80%):(S农药厂生产);

Zineb(3),代森锌可湿性粉剂(70%):(T农药厂生产);

Mancozeb,代森锰锌粉剂(80%):(S化工研究院提供);

ETU标准样品: 为中国科学院应用化学研究所提供, 经红外光谱分析, 纯度 $>95\%$; 无水甲醇, 无水乙醇, 石油醚等溶剂, 均为分析纯(北京化工厂产品);

2N氢氧化钾甲醇溶液, 0.1N碘标准液, 10%醋酸铅水溶液, 9N硫酸, 36%醋酸, 配好待用。

2. 试验设计

将一种代森锌原粉和二种制剂以及一种代森锰锌制剂各分成两份, 贮存于两组广口瓶中。一组的瓶口以磨口玻璃塞密封, 另一组以纱布扎口, 使瓶中 EBDC 暴露于空气中, 将两组同置于室温下的阴暗处, 定期从瓶中取出样品, 分析EBDC及ETU的含量。

3. 分析方法

3.1 EBDC杀菌剂含量的分析

参照Lowen报道的方法^[7], 测定EBDC的含量。

称取约0.5g(准确至0.0001g)的EBDC样品于500ml三口瓶中, 加入45mol/l的硫酸100ml, 加热沸腾, 消解30min。释放出来的CS₂经10%醋酸铅净化后, 被25mL 2mol/l的氢氧化钾的甲醇溶液吸收, 生成黄原酸钾盐, 用36%醋酸调至中性后, 以0.1mol/l碘标准溶液滴定。

3.2 EBDC中ETU的测定

称取0.1g(准确至0.0001g)的EBDC样品, 置于10ml刻度离心管中, 加入10ml无水甲醇。加塞密封后, 在康氏电动振荡机上振荡15min, 离心分离(3000转/min)5 min, 取上清液, 通过微孔滤膜过滤后, 用液相色谱分析。ETU含量计算, 用标准曲线峰高定量法^[10]。

结 果 与 讨 论

1. 不同制剂EBDC的稳定性

代森锌原粉和两种制剂及一种代森锰锌制剂, 在室温贮存条件下的含量变化如表1所示。

表 1 EBDC制剂贮存时有效成份含量的变化(%)

Table 1 The concentration change of EBDC active ingredient during storage (%)

时间 (月)	Zineb(1)		Zineb(2)		Zineb(3)		Mancozeb	
	开口	封口	开口	封口	开口	封口	开口	封口
0	90.03±0.26	90.03±0.26	80.56±0.62	80.56±0.62	69.67±0.20	69.67±0.20	78.86±0.38	78.86±0.38
1	85.91±0.04	86.87±0.18	77.67±0.69	80.05±0.52	61.70±1.07	63.59±0.31	63.59±0.30	71.71±0.42
4	82.98±1.34	85.66±0.37	78.69±0.64	78.94±0.62	58.14±2.32	62.03±1.80	40.70±0.50	70.26±0.36
7	85.38±0.14	77.55±0.25	74.11±2.29	80.71±1.22	61.60±0.18	60.55±0.17	33.91±0.78	51.53±0.27
9	82.41±0.93	83.90±0.07	65.17±1.05	73.41±3.12	55.09±0.04	58.33±1.32	37.42±0.83	50.70±0.82
11	87.84±0.46	84.44±1.25	76.03±0.89	77.33±1.12	54.82±0.84	62.54±1.15	36.00±1.58	63.45±0.78
18	76.08±1.19	79.79±0.59	76.58±0.19	74.35±0.48	50.20±0.10	49.60±0.26	29.98±0.08	55.24±1.72

实验时间: 1986年5月—1987年11月

结果表明,EBDC在室温下,无论是暴露在空气或密封贮存,其含量都有不同程度的降低,它们的分解速度依品种的不同而有所差异,即使是同一品种,但由于不同厂家生产,则分解速度也不尽相同。所试验的三种代森锌样品的稳定性为Zineb(2)>Zineb(1)>Zineb(3),它们的含量变化可近似用下述方程描述:

Zineb(1)

开口贮存 $C = 88.26\exp(-0.0064t)$, $r = -0.7649$

封口贮存 $C = 87.00\exp(-0.0050t)$, $r = -0.6739$

Zineb(2)

开口贮存 $C = 78.43\exp(-0.0022t)$, $r = -0.7155$

封口贮存 $C = 79.71\exp(-0.0037t)$, $r = -0.6769$

Zineb(3)

开口贮存 $C = 65.00\exp(-0.0145t)$, $r = -0.8992$

封口贮存 $C = 66.56\exp(-0.0130t)$, $r = -0.8314$

式中 C 为代森锌的百分含量, t 为时间(月)。

贮存于室温下18个月后,S农药厂生产的含量为80%的代森锌可湿性粉剂最为稳定,含量仅降低了4.9%(开口贮存)和7.7%(封口贮存)。同一农药厂生产的代森锌原粉含量下降了15.5%(开口贮存)和11.4%(封口贮存),而T农药厂生产的代森锌可湿性粉剂的稳定性为最差,含量降低了27.9%(开口贮存)和28.8%(封口贮存)。

在此试验的四种EBDC样品中,代森锰锌的稳定性最差,在同样条件下,经18个月贮存后,代森锰锌分解量高达62%(开口贮存)与30%(封口贮存)。

此外,上述试验的四个EBDC的样品中,在开口贮存与封口贮存的情况下,其分解量的大小,除代森锰锌有显著差别外,其余的三个代森锌样品的变化,都差异不大,说明代森锰锌较之代森锌更易潮解,1987年5月在西德慕尼黑召开的代森类杀菌剂在食用作物上残留的国际合作项目的工作会议上,Agarwal曾报道,在室温下储存510d,有效成份含量为75%的代森锰锌可湿性粉剂,在开口状态下分解31%,在封口状态下分解12%。所报道数据与本实验结果均表明,代森锰锌暴露于空气中,较在密封储存时更易于分解。

2. EBDC贮存过程中,降解产物ETU含量的变化

代森类杀菌剂由于水解等作用而易于分解,其水解产物,除生成挥发性产物 CS_2 外,还生成乙撑秋兰姆-硫化物、乙撑硫脲、硫氧化碳和硫。如前所述,ETU是人们关注的EBDC的主要降解产物。Bontoyan等报道^[8],在39℃,相对湿度为80%时,各种代森锌制剂中ETU含量,在40d内能增加5—33倍。

将一种代森锌原粉和两种制剂,以及一种代森锰锌制剂,在室温下分别以封口和密封两种状态下贮存,历期16个月,其分解生成的ETU的含量变化如表2及图1—5所示。其中,图1为EBDC贮存半年后所检测出ETU的色谱图。

结果表明,四种实验样品在试验开始时就都含有一定数量的ETU,其含量不一。在这四种实验样品中,仅S农药厂生产的80%代森锌可湿性粉剂符合产品质量的要求,其ETU含量小于0.5%的国际粮农组织规定的最高允许含量标准^[9]。同一厂生产的90%代森锌

表 2 ETU在EBDC贮存时含量的变化(%)

Table 2 The concentration change of ETU during EBDC storage(%)

时间 (月)	Zineb(1)		Zineb(2)		Zineb(3)		Mancozeb	
	开口	封口	开口	封口	开口	封口	开口	封口
0	0.51	0.51	0.25	0.25	3.16	3.16	1.99	1.99
0.5	0.53	0.56	0.37	0.39	4.09	3.69	2.21	2.49
1	0.69	0.74	0.49	0.50	3.60	3.92	2.44	2.65
1.5	0.57	0.65	0.45	0.51	3.66	3.94	2.49	2.89
3	0.76	0.68	0.42	0.51	3.67	3.95	2.27	2.93
4	1.01	0.72	0.59	0.63	4.38	4.40	2.68	3.55
6	0.84	0.80	0.41	0.49	3.41	3.44	1.63	2.23
12	0.90	0.64	0.41	0.47	4.00	4.30	1.10	2.70
16	1.36	1.92	0.64	0.75	4.92	4.72	1.62	2.63

实验时间: 1986.5~1987.9

原粉, 其ETU含量略高于允许标准, 而其余二者都大大超过了允许含量。T 农药厂生产的70%代森锌可湿性粉剂, 其ETU含量为允许标准的6.3倍, S化工研究院的代森锰锌为4.0倍。值得注意的是, 在储存一个月后, 几乎所有试验品中 ETU 的含量都接近或超过允许标准。

其次, 同一制剂在不同贮存条件下, 一般在开口贮存时生成的 ETU 的含量较封口时为低。在室温下贮存16个月后, Zineb(1)中ETU含量增加167%(开口)和276%(封口), Zineb(2)为156%(开口)和200%(封口), Zineb(3)为56%(开口)和50%(封口)。

此外, 四种EBDC实验样品, 不论在开口或封口条件下储存, ETU 的含量均随时间的延长而不断增加。就三种代森锌样品而言, ETU含量增加的顺序为 Zineb(1) > Zineb(2) > Zineb(3), 与所相对应的EBDC有效成份含量的高低成正比, 即样品中代森锌有效成份含量高者, 所分解生成的ETU含量增加的倍数也高。尽管Zineb(3)经16个月储存, 生成ETU的绝对量最高, 分别是4.92%(开口)与4.72%(封口), 然而其生成ETU增加的百分数最低, 仅为试验开始时样品中ETU含量的1.5倍。

3. 实验样品中EBDC有效成份与ETU含量变化的相关性

图2—5表明在贮存期间 EBDC 有效成份与 ETU 含量变化的相关性。从总的趋势看, EBDC含量随贮存时间延长而逐步减小, ETU含量则逐渐增加。EBDC含量降低仅受其分解单一因素控制, 而ETU含量的变化则同时因EBDC分解而导致其含量增加和因本身降解而导致含量降低两个因素所制约。因而, 要描述其间的相关性是相当困难的。

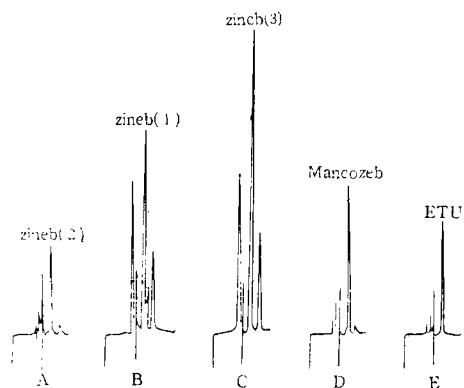


图 1 EBDC贮存半年后ETU的色谱图
Fig.1 Chromatogram of ETU in some EBDC preparations after six month storage

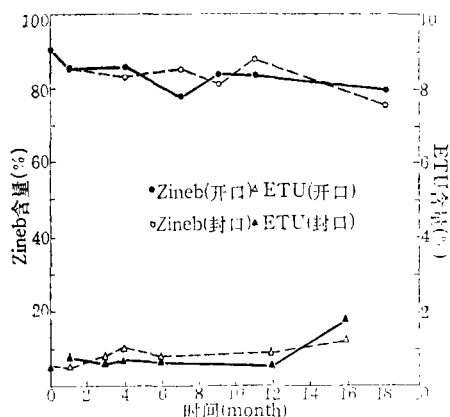


图 2 Zineb (1) 和 ETU 在贮存时含量的变化
Fig.2 The concentration change of Zineb (1) and ETU during storage

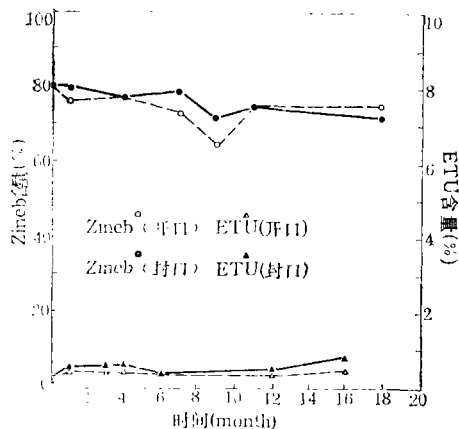


图 3 Zineb (2) 和 ETU 在贮存时含量的变化
Fig.3 The concentration change of Zineb (2) and ETU during storage

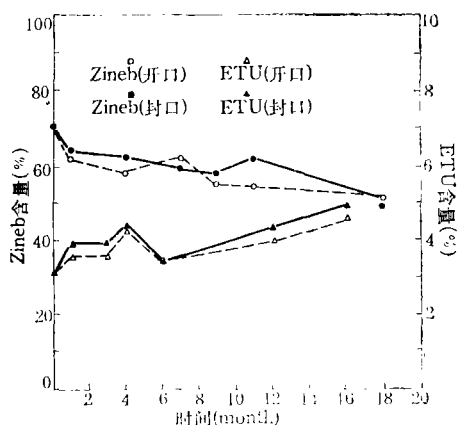


图 4 Zineb (3) 和 ETU 在贮存时含量的变化
Fig.4 The concentration change of Zineb (3) and ETU during storage

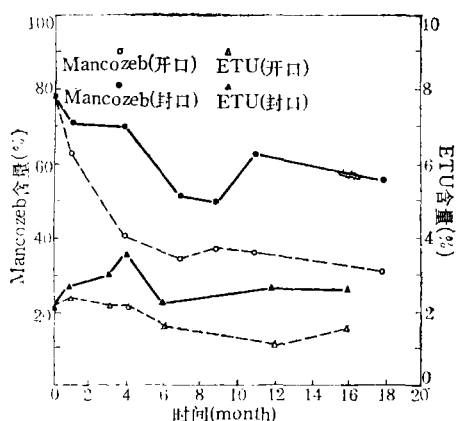


图 5 Mancozeb 和 ETU 在贮存时含量的变化
Fig.5 The concentration change of Mancozeb and ETU during storage

结 语

代森类杀菌剂无论暴露于空气中或密封贮存,其有效成份含量均随时间延长而降低,ETU 含量则随时间而增加。ETU 含量增长倍数与原粉或制剂中有效成份含量相关。有效成份高,ETU 含量增长倍数也高。要提高产品的质量,应减小其 ETU 含量。

值得注意的是,所试验的三种国产代森锌原粉和制剂与一种代森锰锌制剂中,在贮存一个月后,其 ETU 含量均达到或超过国际粮农组织规定的最高允许标准。目前,我国代森类农药产品质量的要求中,尚未规定乙撑硫脲的最高允许含量标准。为了减轻环境污染,尽早制定 ETU 的最高允许含量标准至为重要;同时,有计划地安排生产和缩短产品的贮存期也是提高产品质量的又一重要因素。代森锰锌较代森锌更不稳定,且更易潮解,故密封贮存和缩短贮存时间对保证代森锰锌质量至为重要。

参 考 文 献

- [1] Graham S L, Hansen W H, 1972. Effects of Short Term Administration of Ethylene Thiourea upon Thyroid Function of the Rat. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 7:19
- [2] Fishbein L, 1976. Environmental Health Aspects of Fungicides, I. Dithiocarbamates. *J. Toxicol. Environ. Health*, 1:713
- [3] Kato Y et al., 1976. Metabolic Fate of Ethylenethiourea in Pregnant Rats. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16:546
- [4] Teramoto S, Moriya M et al., 1977. Mutagenicity Testing on Ethylenethiourea. *Muta., Res.*, 56: 121
- [5] Lu M H, Staples R E, 1978. Teratogenicity of Ethylenethiourea and Thyroid Function in the Rat. *Teratology*, 17:171
- [6] Teramoto S, Saito R et al., 1980. Teratogenic Effects of Ethylenethiourea and Nitrate in Mice. *Teratology*, 21:71
- [7] Lowen W K, Pease H L, 1964. Dithiocarbamates. Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Zweig G, Sherma J Eds., pp. 69—77, Academic Press, New York
- [8] Bontoyan W R, Looker J B, 1973. Degradation of Commercial Ethylene Bis-Pithiocarbamate Formulation to ETU under Elevated Temperature and Humidity. *J. Agr. Food Chem.*, 21:338
- [9] FAO, 1980. AGP: cp/85, FAO Tentative Specifications for Plant Protection Products—Mancozeb.
- [10] 施国涵, 张连仲, 1988. 液相色谱法测定代森锌杀菌剂中的乙撑硫脲. *农药*, 27(1):18

1989年6月6日收到。

AN INVESTIGATION ON THE STABILITY OF SOME EBDC FUNGICIDE FORMULATIONS DURING STORAGE

Zhang Lianzhong Mo Hanhong Shi Guohan An Fengchun
Qian Jiangguo

(Research Center for Eco-environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

The stability of some EBDC formulations and the concentration change of their decomposition product ETU during storage were studied under room temperature. The contents of the EBDC active ingredients decreased with increase of storage time under open or closed storage condition. Mancozeb was found to be much more unstable than Zineb. After 18 month storage, the concentrations of Zineb and Mancozeb in their formulations decreased by 4.9—28.8% and 30—62%, respectively.

The concentration of ETU in the EBDC formulations increased with the increase of storage time. For example, the concentrations of ETU in Zineb formulations increased 0.5 to 2.8 times after 16 month storage.