

“南方储备林高效培育与绿色制造”专栏 (1) DOI: 10.12326/j.2096-9694.2026047

编者按: 在长江大保护、保障国家木材安全与“双碳”目标等国家战略驱动下,我国南方储备林建设与木材加工产业迎来全链条协同创新的关键机遇。为破解当前储备林培育质量不高、木材材性缺陷突出、高值化利用不足等产业痛点,中南林业科技大学联合10家科研院所与行业龙头企业,承担了“十四五”国家重点研发计划项目“南方储备林高效培育与绿色先进制造集成示范”,针对储备林质量评价、土壤地力维护、林分结构优化、木材功能化改性、耐候结构材制造及绿色人造板低碳制造等核心环节,部署5个课题开展联合攻关,打通“育林-用材-制材”全链条技术体系。项目实施对提升南方森林资源质量、缓解国内木材供需矛盾、推动木材工业转型升级、践行绿色发展理念具有现实意义。本刊特邀请项目核心研发团队组织“南方储备林高效培育与绿色制造”专栏,2026年第4期开始陆续刊发培育技术、加工工艺、示范应用等方面的系列创新成果,为实现南方储备林高效培育与加工利用提供科技支撑。

吡唑醚菌酯制剂处理马尾松边材的防腐性能

张景朋, 邵 闯, 马星霞, 蒋明亮

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)



摘要: 为提高马尾松 (*Pinus massoniana*) 人工林木材的耐腐性, 利用吡唑醚菌酯 (pyraclostrobin) 水性制剂真空浸渍处理马尾松边材试样, 依据LY/T 1283—2011《木材防腐剂对腐朽菌毒性试验室试验方法》对处理材室内耐腐性能和抗流失性能进行评价, 并采用多种方法对处理前后马尾松边材的化学组分进行分析。结果表明: 在吡唑醚菌酯载药量为0.25 kg/m³时, 处理材被白腐菌和褐腐菌侵染后的质量损失率分别为2.94%和1.75%, 比未处理材分别降低83.78%和92.91%, 处理材耐腐性能优异。吡唑醚菌酯处理材在0.16 kg/m³和0.31 kg/m³载药量下防腐剂的流失率分别为10.1%和7.5%, 高载药量处理材的流失率更低; 傅里叶变换红外光谱分析显示吡唑醚菌酯处理材没有新的吸收峰出现, 能谱和X射线光电子能谱分析表明吡唑醚菌酯处理改变了木材表面的元素原子百分比及碳元素的化学状态。研究结果为后续马尾松野外耐久性试验提供参考, 推荐0.25 kg/m³作为室外试验条件下的吡唑醚菌酯参考载药量。

关键词: 吡唑醚菌酯; 马尾松边材; 载药量; 室内耐腐; 抗流失性能

中图分类号: S781.7; TQ047.6

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2026) 04-0001-09

Decay Resistance of *Pinus massoniana* Sapwood Treated with Pyraclostrobin Formulation

Zhang Jingpeng, Shao Chuang, Ma Xingxia, Jiang Mingliang

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

Abstract: To enhance the decay resistance of plantation-grown *Pinus massoniana*, sapwood specimens were vacuum-impregnated with an aqueous pyraclostrobin formulation. According to LY/T 1283—2011 “method of laboratory test for toxicity of wood preservatives to decay fungi”, the decay resistance and

收稿日期: 2026-04-10; 修改日期: 2026-07-15

基金项目: “十四五”国家重点研发计划课题“南方储备林木材化学和仿生矿化改性技术集成示范”(2024YFD2201203)。

作者简介: 张景朋 (1988—), 男, 助理研究员。Email: zhangjp@caf.ac.cn

leach resistance of the treated wood were evaluated, and changes in the chemical and surface characteristics of the wood after treatment were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). At a pyraclostrobin retention of 0.25 kg/m³, the mass losses of treated specimens exposed to white rot and brown rot fungi were 2.94% and 1.75%, respectively, corresponding to reductions of 83.78% and 92.91% compared with untreated controls. These results demonstrated that pyraclostrobin treatment markedly improved the decay resistance of *Pinus massoniana* sapwood. At pyraclostrobin retentions of 0.16 and 0.31 kg/m³, the leaching rates were 10.1% and 7.5%, respectively, indicating lower proportional leaching at the higher retention. FTIR spectra showed no new characteristic absorption peaks after treatment, whereas EDS and XPS analyses revealed changes in the elemental composition and chemical states of carbon at the wood surface. Based on the laboratory decay test, a pyraclostrobin retention of 0.25 kg/m³ was recommended as a reference level for subsequent field durability evaluation.

Key words: pyraclostrobin; *Pinus massoniana* sapwood; retention rate; laboratory decay resistance; leaching resistance

木质材料作为重要的可再生资源,广泛应用于木结构建筑、家居及景观设施等领域^[1],但固有的生物降解特性使其容易遭受真菌降解和虫蛀侵蚀^[2-3]。实施有效的防护处理不仅能显著提升木质材料的生物耐久性、延长其服役寿命,也是降低木材资源消耗、延长碳封存周期的关键策略^[4]。经过半个多世纪的技术演进,传统高毒性防腐剂(如五氯苯酚及铜铬砷复合剂)已在多国被禁止使用^[5]。当前,木材防护技术正朝着生态安全方向转型,具有环境友好性、低毒高效特征的有机防腐剂成为学界研究的热点^[6-8]。

有机防腐剂因难溶于水,需将其制备为水基化制剂。常规乳浊液和悬浊液等大粒径有机防腐剂难以均匀分布在木材细胞壁中,从而影响防腐效果^[9]。微乳液因其粒径小、稳定性高,渗透性好,在木材保护领域被广泛研究和应用。Lonza集团研发的以丙环唑(propiconazole)、戊唑醇(tebuconazole)和吡虫啉(imidacloprid)为主要活性成分的PTI微乳液型有机杀菌剂,以及国内以异噻唑啉酮、三唑杀菌剂等为有效成分的有机防腐剂微乳液的系列研究,目前均已获得自主知识产权并实现产业化应用^[8-9]。

有机木材防腐剂的活性组分常来源于农用杀菌剂,其中吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)作为甲氧基丙烯酸酯类化合物,展现出广谱抗菌特性和生态安全优势^[10]。该化合物通过靶向抑制线粒体复合

体III的泛醌结合位点,阻断细胞色素间的电子传递链,致使三磷酸腺苷合成受阻,最终引发菌体代谢衰竭^[11-12]。前期研究结果显示^[7],经吡唑醚菌酯制剂处理的辐射松(*Pinus radiata*)和毛白杨(*Populus tomentosa*)试材在抵御彩绒革盖菌(白腐菌)和密粘褶菌(褐腐菌)腐朽的效果与传统商品化药剂丙环唑相当,初步验证了吡唑醚菌酯作为木材防腐剂的可行性。

马尾松(*Pinus massoniana*)作为我国“十四五”期间南方储备林建设的核心树种之一,具有生长快、适应性强的特点^[13],其规模化种植与高效利用对保障木材安全具有重要意义。然而,马尾松天然耐腐性较差,特别是其边材易受腐朽菌侵害,这一缺陷严重制约了其在木结构及景观工程中的应用^[14]。因此,有必要研究如何有效提高马尾松木材的耐腐性,进而开发和制备具有高附加值的马尾松产品以拓展其应用领域,提升使用价值。

鉴于此,在前期试验的基础上^[7],本研究研制吡唑醚菌酯微乳制剂并对马尾松边材进行防腐处理,系统探究马尾松处理材的耐腐性能和抗流失性能,并表征和分析其化学成分的变化,旨在为实现马尾松高效长效防腐提供技术支撑。

1 材料和方法

1.1 试验材料

马尾松试材:气干密度 0.69 ± 0.03 g/cm³,含水

率 $8.2\%\pm 0.2\%$,产自广西派阳山林场。选取无明显节子、变色等缺陷的边材制成2种规格试样:一种是耐腐试样,规格为 $10\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ (纵向 $\times$ 径向 $\times$ 弦向);另一种是抗流失试样,规格为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ (纵向 $\times$ 径向 $\times$ 弦向)。

菌种:褐腐菌采用密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*, Gt),白腐菌选用彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*, Cv),为实验室保存的标准菌株。

药剂:乙酸乙酯、乙二醇,丙醇均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醇(色谱纯),Thermo Fisher公司;吡唑醚菌酯($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_4$),质量分数 $\geq 98\%$,白色粉末,购自温州绿佳进出口贸易有限公司;其他试剂均市购,分析纯。

1.2 试验设备

超声波清洗器、真空干燥箱、手动轮转式切片机、高效液相色谱仪(Elite P230)、扫描电子显微镜(Thermo Fisher Scientific)、傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10)、X射线光电子能谱仪(Thermo Fisher 250Xi)、马尔文激光粒度分析仪(zetasizer Nano ZS)等。

1.3 试验方法

1.3.1 吡唑醚菌酯制剂制备 参照文献[15],称取吡唑醚菌酯原药 2.00 g 置于 50 mL 锥形瓶,加 5.00 g 有机溶剂于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 溶解。注入 6.00 g 乳化剂均质后,缓滴 12.00 g 蒸馏水,制得质量分数为 8% 吡唑醚菌酯制剂。按需加水稀释,获得质量分数为 0.08% 和 0.04% 防腐微乳液。

1.3.2 马尾松试样的防腐处理 参照文献[16]中的真空浸渍法:将马尾松试样称质量后置于 500 mL 烧杯,施加重物固定,注入吡唑醚菌酯防腐液。移入真空干燥箱中抽至 -0.09 MPa ,保压 10 min 后恢复常压浸渍 15 min ,取出重物,处理后试样沉入防腐液底部。取出试样吸除表面残液后称质量,室温通风气干至含水率小于 20% 。试样中吡唑醚菌酯的载药量 R 按式(1)计算。

$$R=(m_2-m_1)\times c/V\times 10^3 \quad (1)$$

式中: R 为药剂载药量, kg/m^3 ; m_1 为试样处理前质量, g ; m_2 为试样处理后质量, g ; c 为防腐剂中吡唑醚菌酯的质量分数, $\%$; V 为处理试样的体积, cm^3 。

1.3.3 色谱条件 结合本研究木材滤出液中抽提物和吡唑醚菌酯的分离条件,确定色谱条件:依利特Supersil ODS2 C18反相色谱柱($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$);流动相 V (甲醇): V (水) $=85:15$,流速 $0.8\text{ mL}/\text{min}$;检测波长 275 nm ;进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 吡唑醚菌酯微乳液 对制备的吡唑醚菌酯制剂及其稀释后质量分数为 0.08% 、 0.04% 微乳液体系进行稳定性观察,并采用激光粒度仪测试微乳液的粒径分布,重复3次。同一批样品在室温下($25\text{ }^\circ\text{C}$)放置 14 d ,观察微乳液是否有浑浊、结晶等现象,同时测试粒径分布。

1.4.2 马尾松处理材的耐腐性能 前期研究表明^[7],吡唑醚菌酯处理辐射松载药量达到 $0.22\sim 0.46\text{ kg}/\text{m}^3$ 时,可对腐朽菌形成稳定且显著的抑制。因此,本研究选取此范围内的两个关键载药量梯度,旨在评估吡唑醚菌酯在明确有效浓度范围内对马尾松的耐腐性能。

耐腐测试参考文献方法进行^[7,17]。首先制备河砂锯屑培养基,分别接种白腐菌(Cv)和褐腐菌(Gt)进行室内耐腐试验。每组设6个平行试样,按式(2)计算质量损失率。

$$\text{ML}=(m_3-m_4)/m_3\times 100 \quad (2)$$

式中:ML为质量损失率, $\%$; m_3 为腐朽前试样质量, g ; m_4 为腐朽后试样质量, g 。

1.4.3 马尾松处理材的抗流失性能 处理材中药剂流失率测试的关键在于准确分析吡唑醚菌酯含量,其分析方法参考前期已建立并验证的高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)分析方法^[18]。检测滤出液中吡唑醚菌酯含量,需确保木材抽提物的色谱峰对吡唑醚菌酯色谱峰定量分析无影响。为此,将吡唑醚菌酯制剂和马尾松处理材滤出液在不同色谱条件下进行液相分析对比研究,发现当采用 V (甲醇): V (水) $=85:15$ 为流动相,流速为 $0.8\text{ mL}/\text{min}$ 时,吡唑醚菌酯样品的色谱图基线较平稳(图1a),保留时间为 8.06 min ,无拖尾,滤出液中木材抽提物的色谱峰均在 $3\sim 5\text{ min}$ 之间出峰完全(图1b),对吡唑醚菌酯定量分析无干扰,所以此色谱条件能实现对马尾松处理材中吡唑醚菌酯的准确分析。

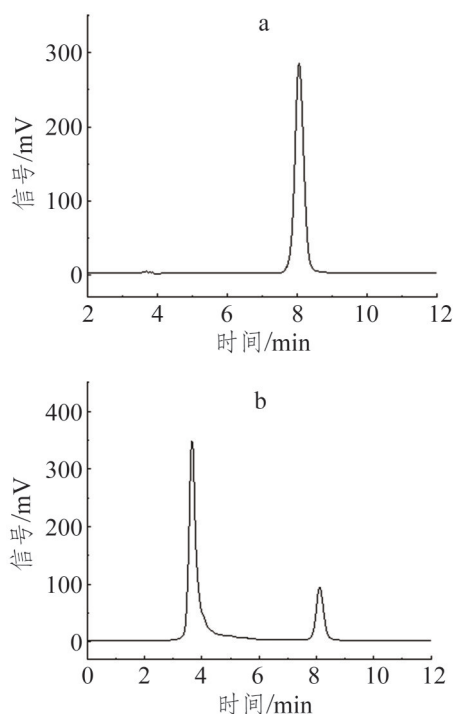


图1 吡唑醚菌酯制剂(a)和马尾松处理材滤出液(b)的色谱图
Fig.1 HPLC chromatograms of pyraclostrobin solution (a) and leachate from pyraclostrobin treated *Pinus massoniana* specimens (b)

通过外标法对不同质量浓度梯度的吡唑醚菌酯标准样品实施检测, 基于质量浓度值 (X 轴) 与色谱峰面积 (Y 轴) 的对应关系构建标准曲线 (图2), 其线性方程在 2~50 mg/L 范围内表现为: $y=200.05x+186.33$, 决定系数 $R^2=0.9997$, 表明该检测体系在目标质量浓度区间内具有优良的线性响应特性。

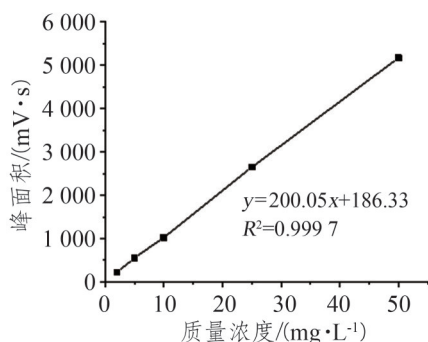


图2 吡唑醚菌酯的标准曲线
Fig.2 Calibration curve for pyraclostrobin

流失试验依据 GB/T 29905—2013 《木材防腐剂流失率试验方法》进行。取同条件下处理的试样 6 块为 1 组, 浸没于盛有 180 mL 蒸馏水的烧杯中

持续 14 d。前期分别在第 6 h、24 h、48 h 换水, 后续每 48 h 更换至试验结束。合并全部滤出液, 经高效液相色谱 (HPLC) 法 (3 次平行测定) 分析吡唑醚菌酯质量浓度, 按式 (3) 计算流失率。

$$L=\rho v/m\times 100\% \quad (3)$$

其中: L 为防腐剂的流失率, %; ρ 为滤出液中吡唑醚菌酯的质量浓度, mg/L; v 为滤出液体积, L; m 为试样中吡唑醚菌酯的总质量, mg。

1.4.4 化学组分分析 对未处理材和载药量为 0.46 kg/m^3 的马尾松试样进行化学组分分析。

将小于 100 目的木粉与溴化钾均匀混合压片后进行 FTIR 测试, 波数范围 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 光谱仪分辨率 4 cm^{-1} , 信噪比 50 000:1, 扫描 32 次。

制备尺寸小于 $5 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$ 的试样, 采用离子溅射方式在试样表面喷金后进行能谱 (energy dispersive spectrometer, EDS) 扫描, 分析处理前后试样表面的元素分布。

采用 X 射线光电子能谱仪对木粉进行表面化学成分分析, 扫描范围 $0\sim 1300 \text{ eV}$, 扫描步长 0.1 eV 。分析过程中, 以 $\text{C}1\text{s}$ 中 $-\text{C}-\text{C}-/-\text{C}-\text{H}$ 组分为内标, 将其结合能校正至 284.8 eV , 并对其余谱图进行同步校正。 $\text{C}1\text{s}$ 高分辨谱经背景扣除后, 采用 Gauss 函数进行分峰拟合。各样品 $\text{C}1\text{s}$ 分峰拟合度为 $99.46\%\sim 99.50\%$, 峰位偏差控制在 $\pm (0.1\sim 0.2) \text{ eV}$, 表明拟合结果可用于表面 C 元素化学状态的半定量比较。

2 结果与分析

2.1 吡唑醚菌酯微乳液性能

制备的吡唑醚菌酯制剂为淡黄色油状液体, 室温下澄清透明, 稀释后获得的质量分数为 0.08%、0.04% 的液体均为水包油型分散体系, 连续相为水相, 外观澄清、透明, 放置 14 d 后未出现浑浊、分层、沉淀等不稳定现象。激光粒度仪测试结果如图 3 所示。

2 种质量分数吡唑醚菌酯微乳液的平均粒径在 8 nm 左右 (图 3a), 室温下储存 14 d 后, 粒径受奥氏熟化作用略有上升, 但仍在 10 nm 左右, 统计结果显示粒径变化不显著 (质量分数 0.04% 与 0.08% 两组的非参数检验 P 值分别为 0.75 和 0.25), 说明

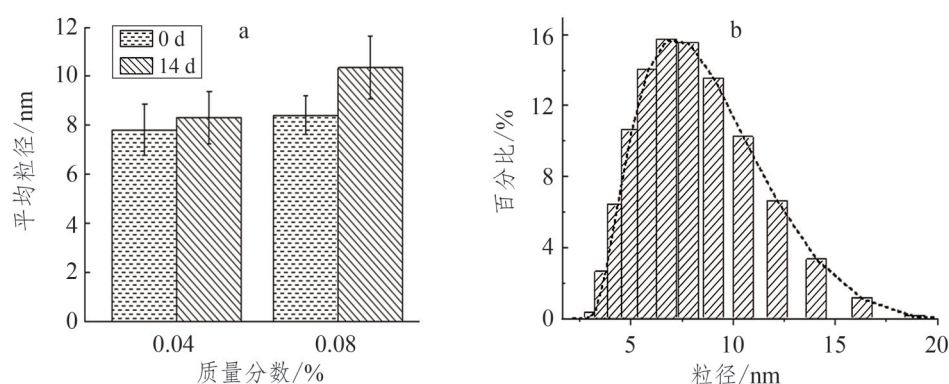


图3 吡唑醚菌酯微乳液的粒径分析

Fig.3 Particle size characteristics of pyraclostrobin microemulsions

制剂稀释稳定性较好。由于2种质量分数吡唑醚菌酯微乳液的平均粒径相似,因此选取质量分数为0.08%微乳液进行粒径分析(图3b)。微乳液体系中分散液滴主要分散在4~15 nm之间,超过90%的分散液滴粒径小于15 nm。吡唑醚菌酯稀释液体系中分散液粒径低于100 nm,且粒径分布集中,符合微乳液特征(粒径分布在1~100 nm),这为吡唑醚菌酯制剂渗透进入木材提供保障。

2.2 吡唑醚菌酯处理材的耐腐性能

白腐菌和褐腐菌对吡唑醚菌酯处理马尾松木材(吡唑醚菌酯微乳液质量分数为0.04%、0.08%时,处理材载药量分别为0.25 kg/m³和0.46 kg/m³)、以及对照马尾松素材的侵染情况,如图4所示。

图4a~4c显示,白腐菌菌丝生长旺盛,菌丝将整个木块表面全部覆盖,尤其是素材对照组木块表面菌丝厚度较厚,处理材木块表面覆盖一层薄的菌丝,表明吡唑醚菌酯对白腐菌具有一定的抑制作用。褐腐菌菌丝在对照和处理材木块表面的生长差异较为明显(图4d~4f)。在素材对照木块上面均匀覆盖一层密实的菌丝,而处理材仅在试样与饲木接触处有菌丝生长,仅少部分菌丝能够侵染到木块上部。上述结果显示,吡唑醚菌酯对褐腐菌生长的抑制作用更强,这与前期研究抑菌圈结果一致,即同样条件下吡唑醚菌酯对褐腐菌具有更大的抑菌圈半径^[7]。

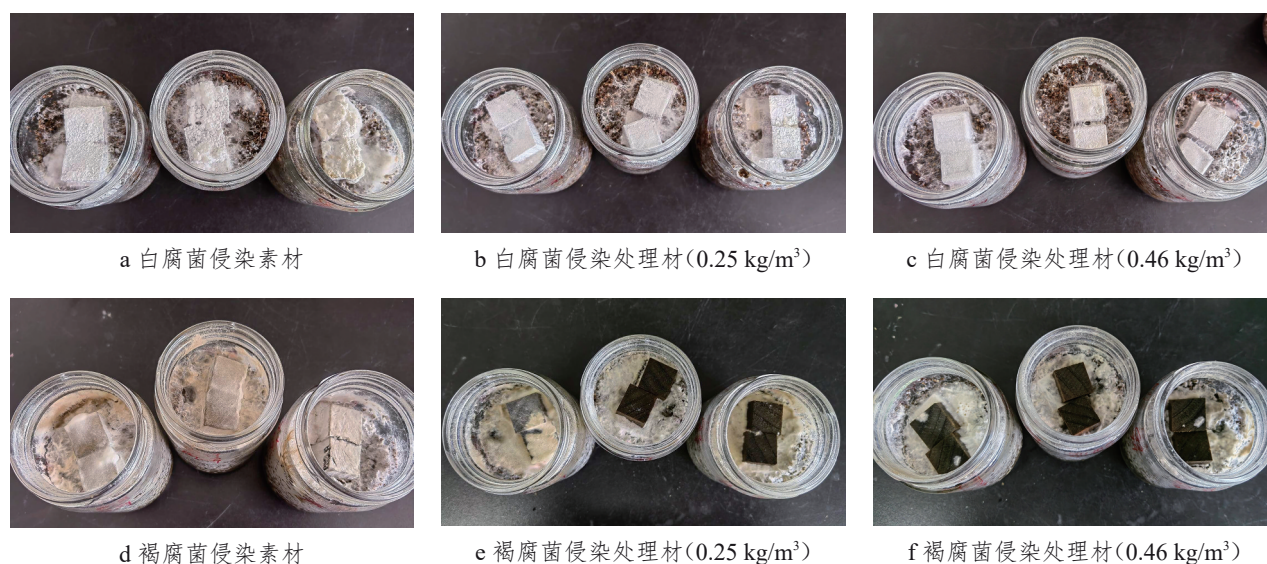


图4 白腐菌(a~c)和褐腐菌(d~f)对吡唑醚菌酯制剂处理马尾松试样的侵染状况

Fig.4 Infection status of white rot fungus (a~c) and brown rot fungus (d~f) on *Pinus massoniana* specimens treated with pyraclostrobin

吡唑醚菌酯制剂处理马尾松木材的室内耐腐试验结果, 列于表 1。

表 1 吡唑醚菌酯制剂处理马尾松木材室内耐腐试验结果
Tab.1 Laboratory decay resistance of *Pinus massoniana* specimens treated with pyraclostrobin

吡唑醚菌酯微乳液 质量分数/%	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失率/%	
		白腐菌侵染	褐腐菌侵染
0.04	0.25	2.94±0.30 c	1.75±0.26 c
0.08	0.46	2.07±0.35 c	1.52±0.19 c
未处理	0	18.13±0.94 a	24.67±2.43 b

注: 同列(或同组)数据后不同小写字母表示差异显著(Tukey HSD 检验, $P<0.05$)。

双因素方差分析表明, 真菌种类 ($F_{1,30}=21.70$, $P<0.001$)、载药量 ($F_{2,30}=1216.36$, $P<0.001$) 及其交互作用 ($F_{2,30}=41.97$, $P<0.001$), 均对木材质量损失率有显著影响。两个处理组的质量损失率间无显著差异 ($P=0.719$), 但均极显著低于未处理对照组 ($P<0.001$)。被白腐菌侵染后, 相比对照未处理木材, 吡唑醚菌酯载药量为 0.25 kg/m³ 和 0.46 kg/m³ 处理材的质量损失率分别降低 83.78% 和 88.58%; 经褐腐菌侵染后, 载药量为 0.25 kg/m³ 和 0.46 kg/m³ 处理材的质量损失率分别降低 92.91% 和 93.84%。处理材耐腐效果优异, 耐腐试验结果与前述两种菌丝生长侵染程度相吻合。依据室内耐腐数据分析, 后续进行野外耐久性试验时, 推荐 0.25 kg/m³ 作为吡唑醚菌酯处理马尾松木材的参考载药量。

2.3 吡唑醚菌酯处理材的抗流失性能

吡唑醚菌酯制剂处理马尾松木材中有效成分的流失率测试结果列于表 2。

表 2 吡唑醚菌酯处理马尾松试材的抗流失试验结果
Tab.2 Results of the leaching resistance test for pyraclostrobin treated *Pinus massoniana* specimens

质量分数/ %	载药量/ (kg·m ⁻³)	药剂总量/ mg	药剂流失量/ mg	流失率/ %
0.04	0.16	7.57	0.76	10.1±0.2
0.08	0.31	15.06	1.13	7.5±0.1

表 2 显示, 载药量为 0.16 kg/m³ 和 0.31 kg/m³ 时, 处理材的流失率分别为 10.1% 和 7.5%, 即马尾松处理材在高载药量下的流失率更低。主要原因是处理材中有机药剂的流失率受其在水中的溶

解度影响^[18]。吡唑醚菌酯在水中的溶解度仅为 1.9 mg/L (20 °C), 属于极难溶于水的药剂, 因此吡唑醚菌酯不会随处理材载药量增大而等比例流失。试验结果也证实高载药量 (0.31 kg/m³) 下药剂流失量大于低载药量 (0.16 kg/m³) 下药剂的流失量, 但由于高载药量处理材中药剂总量多, 因此表现出低的流失率。

有机木材防腐剂中三唑类化合物应用较为广泛。其中, 经戊唑醇与丙环唑制剂处理的马尾松试材, 流失率分别介于 28.0%~41.0% 和 18.0%~26.0%; 环丙唑醇等其他三唑类物质的流失率较高, 介于 34.0%~43.0%^[19]。这主要归因于三唑类化合物在 20 °C 水中的溶解度较高 (31~110 mg/L)^[18]。相比之下, 吡唑醚菌酯的抗流失性能优于三唑类化合物。但值得注意的是, 木材防腐剂流失是多因素影响的复杂过程, 除了受药剂溶解度的影响外, 还与药剂、助剂和木材之间的相互作用有关^[20-21], 相关原因和机制还需要进一步深入研究。

2.4 处理材的化学组分分析

2.4.1 官能团 马尾松素材和吡唑醚菌酯处理材的 FTIR 谱图, 如图 5 所示。

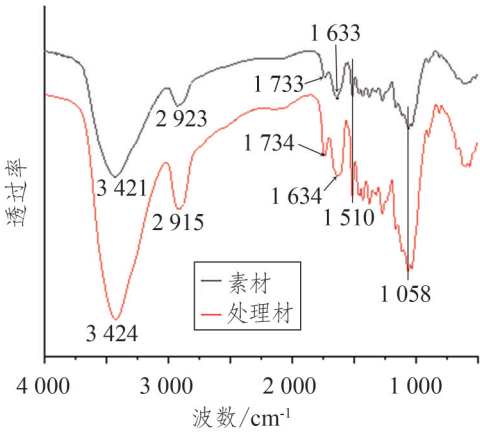


图 5 吡唑醚菌酯处理前后马尾松试样的红外光谱图
Fig.5 FTIR spectra of untreated and pyraclostrobin treated *Pinus massoniana* specimens

素材中 3 421 cm⁻¹ 和 2 923 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 -OH 的伸缩振动和甲基、亚甲基上的 C-H 伸缩振动^[22], 这两个峰在三大素中均存在, 而在处理材中甲基、亚甲基上的 C-H 伸缩振动移动至 2 915 cm⁻¹, 这可能与吡唑醚菌酯和乳化剂中含数量较多的甲基和亚甲基有关。

马尾松素材和处理材表现出相同的吸收峰，这表明木材的核心化学结构（三大素）未因吡唑醚菌酯制剂处理发生改变。综上，吡唑醚菌酯处理马尾松木材没有新的特征峰出现，说明吡唑醚菌酯药剂在处理马尾松木材的过程中没有发生化学反应，只以物理吸附的形式分布在木材中。据此，可进一步推测吡唑醚菌酯溶解度是影响流失性的关键因素。

2.4.2 表面元素分析 采用能量色散X射线光谱分析马尾松素材和吡唑醚菌酯处理材（载药量为0.46 kg/m³）中的元素分布，谱图如图6所示，元素质量分数等检测结果列于表3。

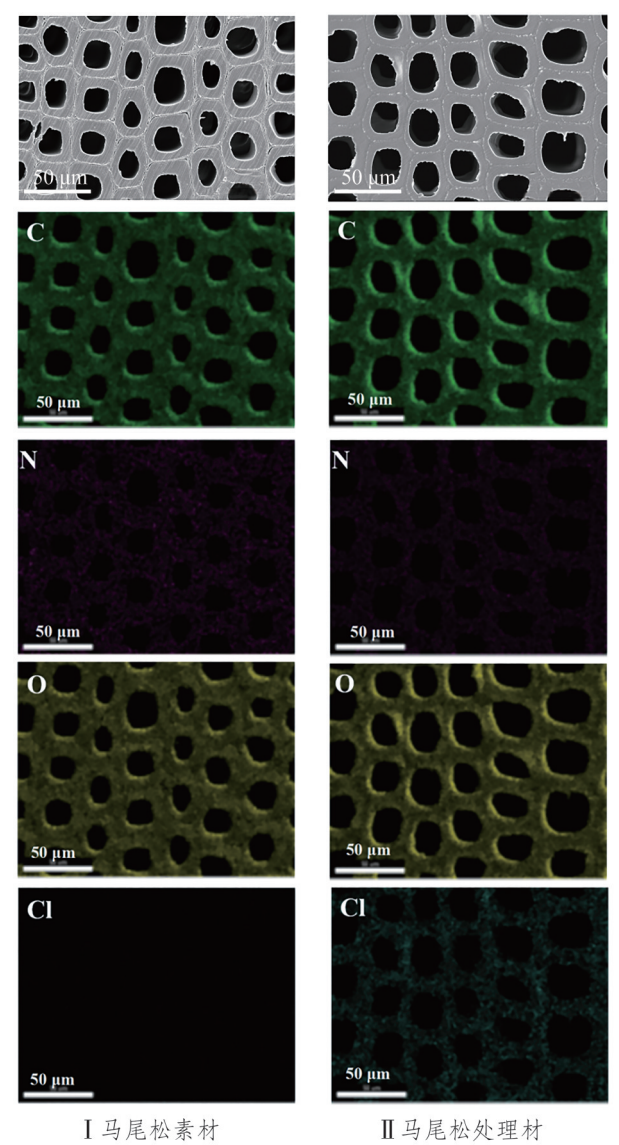


图6 马尾松素材和处理材的EDS谱图
Fig.6 SEM images and EDS elemental maps of untreated and pyraclostrobin treated *Pinus massoniana* specimens

表3 马尾松素材和处理材中的元素分析

Tab.3 Elemental analysis of untreated and pyraclostrobin treated *Pinus massoniana* specimens

试样	元素	质量分数/%	原子百分比/%	误差/%
素材	C	41.7	48.5	9.6
	N	5.4	5.4	12.7
	O	52.8	46.1	10.1
	Cl	0.1	0.0	25.3
处理材	C	42.8	49.7	9.7
	N	6.7	6.7	12.6
	O	50.0	43.5	10.2
	Cl	0.5	0.2	10.3

图6和表3显示，处理材中Cl元素的原子百分比增加，这进一步说明吡唑醚菌酯能够有效渗透并分布于马尾松木材内部。

采用XPS分析木材表面元素原子百分比变化，结果列于表4；处理材中C元素的化学态分析结果，如图7所示。

表4 马尾松素材与处理材的表面元素原子百分比

Tab.4 Surface elemental composition of untreated and pyraclostrobin treated *Pinus massoniana* specimens determined by XPS

试样	原子百分比/%			C、O原子数比	N、O原子数比
	C	O	N		
素材	66.68	32.52	0.80	2.05	0.02
处理材	69.10	29.48	1.42	2.34	0.05

表4显示，经吡唑醚菌酯处理后，马尾松试样中C和N元素的原子百分比分别增加至69.10%和1.42%，这是因为吡唑醚菌酯防腐剂中C和N元素的原子百分比较高，从而使处理材的C、O原子数量比从2.05增加至2.34，N、O原子数量比从0.02增加到0.05，表明吡唑醚菌酯制剂可渗透进入马尾松木材内部。

C1s总峰被分成3个小峰(C1、C2、C3)，其中C1代表与碳原子以单键或与氢原子连接的碳原子(—C—C—/—C—H)，C2代表与一个氧原子以单键连接的碳原子(—C—OH/—C—O—C)，C3代表与两个非羰基氧原子或与一个羰基氧原子连接的碳原子(—C=O/—O—C—O)^[23]。

图7显示，经吡唑醚菌酯处理后试样的C1原子百分比增加，C3原子百分比降低，表明木材表

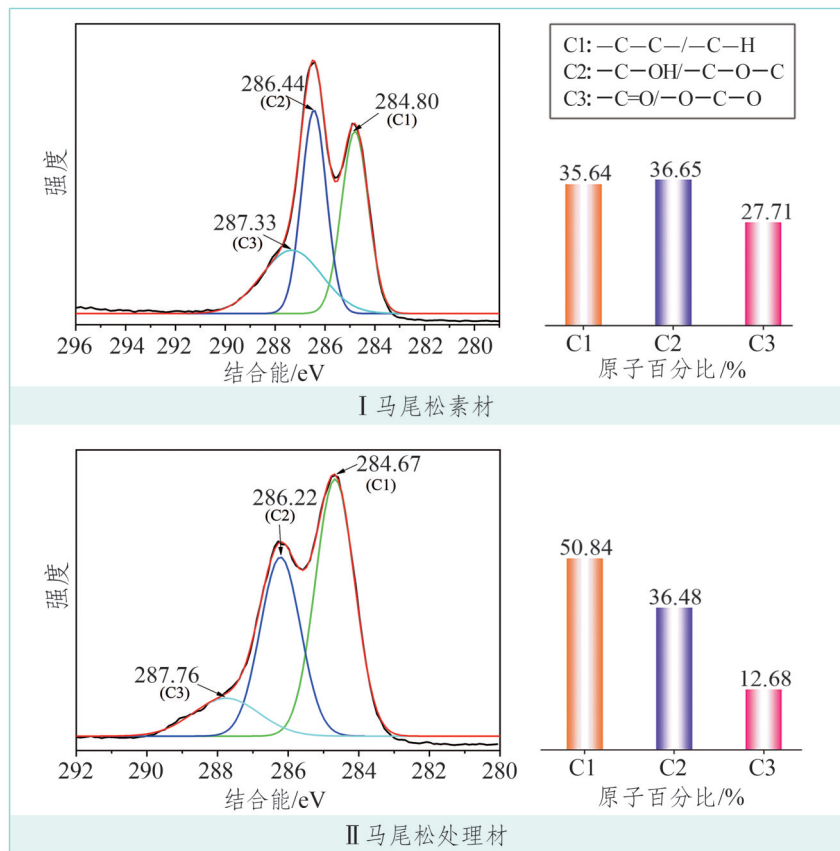


图7 处理前后马尾松中C元素的XPS谱图

Fig.7 High-resolution C1s XPS spectra of untreated and pyraclostrobin treated *Pinus massoniana* specimens

面的C元素化学状态发生较大变化,这是因为乳化剂分子中以C1类型原子为主,以及吡唑醚菌酯分子19个碳原子中有C1类型14个,C3类型仅1个。综合EDS和FTIR分析结果,说明吡唑醚菌酯制剂能够渗透进入木材内部,并分布在木材孔隙表面,研究结果为应用吡唑醚菌酯防腐处理木材奠定基础。

3 结论

1) 在本试验条件下,采用质量分数为0.04%和0.08%的吡唑醚菌酯制剂处理马尾松边材,对应处理材的载药量分别为0.25、0.46 kg/m³。室内耐腐试验结果显示,经白腐菌侵染后,2组处理材的质量损失率分别为2.94%、2.07%,较对照未处理组分别降低83.78%、88.58%;被褐腐菌侵染后,2组处理材的质量损失率分别为1.75%、1.52%,较对照组分别降低92.91%、93.84%。2组处理材均表现出强耐腐特性,且对褐腐菌的抑制效果优于白腐菌。

2) 采用质量分数为0.04%和0.08%的吡唑醚菌酯制剂处理马尾松边材,按GB/T 29905—2013进行试验,药剂流失率分别为10.1%和7.5%。综合考虑,后续采用吡唑醚菌酯防腐处理马尾松边材进行野外耐久性试验时,推荐0.25 kg/m³作为室外试验条件下的参考载药量。

3) 本试验中,吡唑醚菌酯微乳液的平均粒径在8 nm左右,且粒径分布集中。EDS、FTIR和XPS分析结果显示,吡唑醚菌酯能够渗透进入马尾松木材内部,以物理吸附分布在木材中,并未发生化学反应。

本研究采用的马尾松试样为边材,且规格较小,而在工厂防腐处理中,大尺寸木材的药剂渗透深度受尺寸效应及心边材结构差异的限制,相关防腐工艺及性能仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] 孙芳利, Prosper Nayebare Kakwara, 吴华平, 等. 木竹材防腐技术研究概述[J]. 林业工程学报, 2017, 2(5): 1-8.
Sun Fangli, Prosper Nayebare Kakwara, Wu Huaping, et al. A review

- on the development of wood and bamboo preservation[J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(5): 1-8.
- [2] Goodell B. Wood deterioration and preservation: advances in our changing world[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2003.
- [3] 葛晓雯, 王立海, 侯捷建, 等. 褐腐杨木微观结构、力学性能与化学成分的关系研究[J]. 北京林业大学学报, 2016, 38(10): 112-122.
- Ge Xiaowen, Wang Lihai, Hou Jiejian, et al. Relationship among microstructure, mechanical properties and chemical compositions in *Populus cathayana* sapwood during brown-rot decay[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2016, 38(10): 112-122.
- [4] 劳万里, 段新芳, 吕斌, 等. 碳达峰碳中和目标下木材工业的发展路径分析[J]. 木材科学与技术, 2022, 36(1): 87-91.
- Lao Wanli, Duan Xinfang, Lyu Bin, et al. Development path of China wood industry under the targets of carbon dioxide emission peaking and carbon neutrality[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2022, 36(1): 87-91.
- [5] 曹金珍. 国外木材防腐技术和研究现状[J]. 林业科学, 2006, 42(7): 120-126.
- Cao Jinzhen. A review on wood preservation technologies and research [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2006, 42(7): 120-126.
- [6] 孙芳利, 鲍滨福, 陈安良, 等. 有机杀菌剂在木竹材保护中的应用及发展展望[J]. 浙江农林大学学报, 2012, 29(2): 272-278.
- Sun Fangli, Bao Binfu, Chen Anliang, et al. Application and prospect of organic biocides in timber preservation[J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2012, 29(2): 272-278.
- [7] 张景朋, 蒋明亮, 马星霞, 等. 甲氧基丙烯酸酯类制剂的木材防腐性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(3): 131-137.
- Zhang Jingpeng, Jiang Mingliang, Ma Xingxia, et al. Wood decay performance of strobilurins preservatives[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(3): 131-137.
- [8] 蒋明亮, 张卿硕, 张景朋, 等. 环唑醇及氟环唑处理材的野外耐久性评价[J]. 林业科学, 2024, 60(6): 148-152.
- Jiang Mingliang, Zhang Qingshuo, Zhang Jingpeng, et al. Durability evaluation of wood treated with preservatives containing cyproconazole and epoxiconazole by field stake test[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2024, 60(6): 148-152.
- [9] 曹金珍. 木材保护剂分散体系及其液体渗透性研究概述[J]. 林业工程学报, 2019, 4(3): 1-9.
- Cao Jinzhen. A review on wood protectant dispersion systems and their liquid penetration[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(3): 1-9.
- [10] 赵培亮. 新型 Strobilurins 衍生物的设计、合成及生物活性研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2008.
- [11] Bartlett D W, Clough J M, Godwin J R, et al. The strobilurin fungicides[J]. Pest Management Science, 2002, 58(7): 649-662.
- [12] Zhang J P, Jiang M L, Zhang B, et al. Mold and stain resistance of bamboo treated with pyraclostrobin fungicide[J/OL]. Polymers, 2022, 14(24): 5537. <https://doi.org/10.3390/polym14245537>.
- [13] 袁承志, 张振, 郑一, 等. 33年生马尾松木材力学性质种源变异研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2021, 41(8): 68-74, 107.
- Yuan Chengzhi, Zhang Zhen, Zheng Yi, et al. Variation of wood mechanical properties of 33-year-old *Pinus massoniana* from different provenances[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2021, 41(8): 68-74, 107.
- [14] 秦理哲, 杨章旗, 段文贵, 等. 马尾松防腐材胶合性能的径向变异研究[J]. 林业工程学报, 2021, 6(3): 69-73.
- Qin Lizhe, Yang Zhangqi, Duan Wengui, et al. Radial variation in bonding performance of preservative-treated *Pinus massoniana* wood [J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(3): 69-73.
- [15] 张景朋, 蒋明亮, 马星霞, 等. 一种微乳液型木竹材防腐剂及其制备方法: CN202011392792.3[P]. 2021-03-12.
- [16] 张景朋, 邵闯, 蒋明亮. 高效液相色谱法测定防腐材中噻菌酯含量的方法研究[J]. 木材科学与技术, 2025, 39(1): 64-70.
- Zhang Jingpeng, Shao Chuang, Jiang Mingliang. Measurement of the azoxystrobin content in preservative-treated wood by high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2025, 39(1): 64-70.
- [17] 朱愿. 异噻唑啉酮微乳液型木材防腐体系构建及性能[D]. 北京: 北京林业大学, 2017.
- [18] 李晓文, 席丽霞, 蒋明亮. 5种三唑微乳液及其铜胺制剂的抗流失性能[J]. 林业科学, 2017, 53(3): 147-153.
- Li Xiaowen, Xi Lixia, Jiang Mingliang. The leachability of five kinds of triazoles and their copper triazole formulations[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2017, 53(3): 147-153.
- [19] 席丽霞. 三唑类木材防腐剂的制备及其性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2014.
- [20] Zhang J, Kamdem D P. FTIR characterization of copper ethanolamine-wood interaction for wood preservation[J]. Holzforschung, 2000, 54(2): 119-122.
- [21] Kartal S N, Brischke C, Rapp A O, et al. Biological effectiveness of didecyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) against basidiomycetes following preconditioning in soil bed tests[J]. Wood Science and Technology, 2006, 40(1): 63-71.
- [22] 李改云, 任海青, 秦特夫, 等. 茯苓褐腐过程中木材化学成分的变化[J]. 林业科学研究, 2009, 22(4): 592-596.
- Li Gaiyun, Ren Haiqing, Qin Tefu, et al. Changes of main wood chemical components during brown-rot decay by *Wolfiporia cocos*[J]. Forest Research, 2009, 22(4): 592-596.
- [23] 李权, 齐文玉, 任凯, 等. 基于XPS的马尾松褐腐降解研究[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2018, 38(3): 188-193.
- Li Quan, Qi Wenyu, Ren Kai, et al. Biodegradation of *Pinus massoniana* by brown-rot fungi based on X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences), 2018, 38(3): 188-193.

(责任编辑 曹金珍 / 编校 向琴)