

丙环唑/戊唑醇处理材的野外耐久性评价

蒋明亮, 李晓文, 马星霞, 张景朋

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 对丙环唑/戊唑醇 (PT) 及各铜唑处理马尾松进行 9 年耐久试验。结果表明: 较高载药量 PT 处理材, 在北京试验场 9 年耐腐朽完好, 在广州试验场则 7 年时基本完全腐朽或被白蚁蛀蚀, 适用于生物危害等级较低的户内或户外地上环境使用。铜唑 CuPT 及铜/戊唑醇 CuTEB 处理材, 各载药量时的耐腐朽效果均较好, 但均在第 6 年开始遭受不同程度的蛀蚀; CuPT 处理材的抗白蚁蛀蚀性能更优, 可用于户外地上环境 (C3) 及户外与土壤接触的环境 (C4.1), 包括白蚁高危害地区。

关键词: 丙环唑; 戊唑醇; 铜唑; 野外埋地试验; 耐久性

中图分类号: S782.33; TS67 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2018) 06-0009-04

Durability of Wood Treated with Preservatives Containing Propiconazole, Tebuconazole and Copper by Field Stake Testing in China

JIANG Ming-liang, LI Xiao-wen, MA Xing-xia, ZHANG Jing-peng

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

Abstract: The authors conducted a series of experiments to evaluate durability of *Pinus massoniana* wood samples treated with preservatives containing propiconazole, tebuconazole and copper triazole by field stake tests, respectively, in Beijing and Guangzhou.

The results showed that for the propiconazole and Tebuconazole (PT) treated wood samples, decay ratings at retention of 0.4 kg/m³ were around 9.5 in Beijing after 9 years, while the stakes by the same treatment were almost destroyed by decay or termites after 7 years in Guangzhou. It proved that the PT treated wood could be used only in above ground circumstances. For the copper triazole treated wood samples, decay ratings were all 10 after 9 years; and the termite ratings were above 8.3 for CuPT treated wood samples at retention of 2.15~3.57 kg/m³, and 4.3~6.7 for CuTEB treated wood samples at retention of 2.19~3.35 kg/m³. It proved that the CuPT treated wood could be used both in exterior ground contact and above ground circumstances.

Key words: propiconazole; tebuconazole; copper triazole; field stake test; durability

在各类木材防腐剂中, CCA 防腐剂由于含铬砷有害重金属, 对人畜的毒性较高, 对环境具有潜在

的危害, 国内外已经禁止或严格限制使用; 季铵铜 (ACQ) 防腐剂对金属腐蚀严重, 抑菌效果亦较差, 而且使用时需较高的载药量, 使用成本较高。

三唑类杀菌剂是农作物常用的一类重要杀菌剂, 主要有戊唑醇 (TEB)、丙环唑 (PPZ)、环丙唑醇 (CY) 等, 对导致木材腐朽的担子菌抑制效果较好,

收稿日期: 2018-03-25; 修改日期: 2018-09-18

基金项目: “十三五”国家重点研发计划课题“竹装饰材料长效防护与功能改良关键技术”(2017YFD0600803)。

作者简介: 蒋明亮 (1965—), 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

属高效、安全、环保杀菌剂，是目前大力发展的木材防腐剂。据2016年的统计，美国含有戊唑醇和丙环唑成分的防腐剂，已占水载型防腐剂用量的83%^[1]。

戊唑醇和丙环唑的室内耐腐性能，以及早期的野外耐久结果已有报道^[2-4]。为了进一步探究戊唑醇和丙环唑防腐剂及其与铜胺（氨）复合防腐剂铜唑的野外耐久性能，确定我国处理材在户外与土壤接触使用时的合理载药量，笔者在国内两种典型气候条件下，对丙环唑、戊唑醇及其铜唑制剂处理的马尾松试材进行了9年野外埋地耐久试验。通过评价处理材的耐腐和抗白蚁蛀蚀性能，为该类防腐剂的实际应用提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 马尾松 (*Pinus massoniana*) 试材，产地安徽，树龄17 a。试样均选自边材，含水率约10%，规格（宽×厚×长）20 mm×20 mm×300 mm。

2) 防腐剂有效成分

- ① PPZ，工业纯，含量95.8%，褐色黏稠液体；
- ② TEB，工业纯，含量97%，白色粉末状固体；
- ③ 二价铜（以Cu计），为铜胺（氨）络合物。

1.2 复合制剂配制

参考文献5进行制备。

- ① PT制剂：将PPZ与TEB按质量比1:1配制；
- ② TEB与铜胺（氨）复合铜唑制剂（CuTEB）：二价铜（以Cu计）与TEB质量比为96.1:3.9；
- ③ PT与铜胺（氨）复合铜唑制剂（CuPT）：二价铜（以Cu计）与PPZ、TEB质量比为96.1:1.95:1.95。

1.3 防腐处理工艺

参考AWPA U1《防腐木材的使用分类》及GB/T 27651-2011《防腐木材的使用分类和要求》，铜唑载药量取值范围2.0~3.57 kg/m³。依据AWPA E 7-01《木材防腐剂性能评估的野外埋地试验方法》规定，每种处理制剂设置3~5个载药量水平。

采用真空加压工艺，在-0.09 MPa下保持10 min后，在0.9 MPa下保持30 min，处理温度为25℃。

1.4 耐久性能检测

野外埋地试验场分别位于广州龙洞广东林科院

（Z4区）及北京门头沟木材工业国家工程研究中心中试基地（Z2区）^[6]。

广州属亚热带季风气候，年平均气温约21℃，年均降雨量约2 000 mm，野外埋地试验场木材腐朽菌、白蚁危害严重，主要蚁种为家白蚁（*Coptotermes formosanus*）；北京是暖温带半湿润大陆性季风气候，年平均气温10~12℃，年均降雨量约600 mm，野外埋地试验场无白蚁危害。

每种载药量10个试件，未处理对照试件数量为20个。

参照AWPA E 7-01《木材防腐剂性能评估的野外埋地试验方法》中耐腐朽完好指数和抗白蚁蛀蚀完好指数的分级标准（表1），每年逐根检测试样耐腐朽和抗白蚁蛀蚀的分级值，并按式1计算每一载药量的平均完好指数。连续检测9年。

$$I = \sum y/r \quad (1)$$

式中：I—完好指数，经n年后试材的平均完好指数；r—每一载药量试材数量；y—腐朽或白蚁蛀蚀的分级值。

表1 木材耐腐朽和抗白蚁蛀蚀分级值

Tab.1 Rating scheme for wood decay and termites

分级值	试材腐朽程度	试材蚁蛀状态和程度
10	材质完好，肉眼观察无腐朽症状	完好
9.5	表面因微生物入侵变软或表面部分变色	表面仅有1~2个蚁路或蚁痕
9	截面有3%轻微腐朽	截面有<3%明显蛀蚀
8	截面有3%~10%腐朽	截面有3%~10%蛀蚀
7	截面有10%~30%腐朽	截面有10%~30%蛀蚀
6	截面有30%~50%腐朽	截面有30%~50%蛀蚀
4	截面有50%~75%腐朽	截面有50%~75%蛀蚀
0	腐朽到损毁程度，能轻易折断	试材蛀断

2 结果与分析

因北京试验场无白蚁，仅测试试样的耐腐朽完好指数，结果列于表2；广州试验场检测试样的耐腐朽和抗白蚁蛀蚀完好指数，结果列于表3。

2.1 PT制剂处理材的耐久性

1) 在北京试验场，未处理对照试样第1年耐腐朽完好指数平均值为8.8，第2年完全腐朽。

较低载药量（0.18~0.2 kg/m³）处理的试样，前3年的耐腐朽完好指数为10，第4~6年开始腐朽，6年后大部分试样完全腐朽。

适中载药量 (0.23~0.32 kg/m³) 的 PT 处理试样, 较高载药量 (0.4 kg/m³) 的 PT 处理试样, 在前 5 年耐腐朽完好指数为 10, 第 6 年开始腐朽, 但 6 年也开始腐朽, 但进程缓慢, 第 9 年时完好指数仍第 7~9 年耐腐朽完好指数仍能高于 8.6。保持 9.5, 仅个别试样轻微腐朽, 大部分基本完好。

表 2 北京地区 9 年野外埋地试验试样的耐腐朽完好指数
Tab.2 Average ratings of decay for treated wood samples in 9 years of field stake testing in Beijing

制剂类别	载药量/ (kg·m ⁻³)	不同埋地时间试样的完好指数								
		1 a	2 a	3 a	4 a	5 a	6 a	7 a	8 a	9 a
未处理	0	8.8±1.9	0							
PT	0.18	10	10	10	9.90±0.25	9.50±0	9.25±0.29	7.00±0.89	0	
	0.20	10	10	10	9.93±0.19	9.79±0.27	9.43±0.19	8.50±0.55	5.0±4.7	5.0±4.7
	0.23	10	10	10	10	10	9.50±0	8.83±0.41	8.60±0.55	8.60±0.55
	0.32	10	10	10	10	10	9.30±0.27	9.30±0.27	8.90±0.63	8.90±0.63
	0.40	10	10	10	10	10	10	10	9.50±0.55	9.50±0.55
CuTEB	2.0	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	2.4	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	3.3	10	10	10	10	10	10	10	10	10
CuPT	2.0	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	2.4	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	3.0	10	10	10	10	10	10	10	10	10

注: 完好指数为 10 的标准偏差为 0。下同。

表 3 广州地区 9 年野外埋地试验试样的耐腐朽及抗白蚁蛀蚀完好指数
Tab.3 Average ratings of decay and termite of treated wood samples in 9 years of field stake testing in Guangzhou

制剂类别	载药量/ (kg·m ⁻³)	不同埋地时间试样的完好指数															
		2 a		3 a		4 a		5 a		6 a		7 a		8 a		9 a	
		d	t	d	t	d	t	d	t	d	t	d	t	d	t	d	t
未处理	0	0															
PT	0.20	9.56±0.42	9.69±0.37	9.38±0.69	9.19±0.84	8.8±0.76	7.0±1.4	0				0	0				
	0.32	10	10	10	10	9.63±0.25	8.38±0.75	8.5±0.58	8.38±0.75	8.5±0.58	8.0±0.0	0	0				
	0.40	10	10	10	10	9.67±0.22	8.5±1.1	9.0±0	8.0±0.0	9.0±0	7.5±0.55	0	0				
CuTEB	2.19					10	9.81±0.26	10	9.81±0.26	10	9.13±0.52	9.88±0.23	7.63±1.85			9.75±0.71	4.30±0.76
	3.35					10	9.83±0.26	10	9.83±0.26	10	9.33±0.41	10	8.0±2.0			10	6.70±2.3
CuPT	2.15					10	10	10	10	10	9.50±0.27	9.94±0.18	9.13±0.23			9.69±0.26	8.56±0.62
	2.47					10	10	10	10	10	9.31±0.37	10	8.88±0.58			10	8.33±0.58
	3.08					10	10	10	10	10	9.81±0.37	10	9.31±0.26			9.71±0.27	8.33±1.5
	3.57					10	10	10	10	10	9.94±0.18	10	9.69±0.37			10	9.56±0.73

注: d—耐腐性能; t—抗白蚁蛀蚀性能。

2) 在广州试验场, 未处理对照试样在第1年耐腐朽及防白蚁蛀蚀的完好指数平均值分别为 8.1 及 6.2, 第2年则完全腐朽或被白蚁蛀蚀。

较低载药量 (0.2 kg/m^3) 的 PT 处理试样, 在第2年开始出现腐朽及白蚁蛀蚀, 第5年完全腐朽及白蚁蛀蚀。

中等载药量 ($0.32 \sim 0.4 \text{ kg/m}^3$) 的 PT 处理试样, 前3年完好, 第4年开始腐朽及白蚁蛀蚀, 至第7年完全白蚁蛀蚀或腐朽。

以上结果表明, PT 处理材不适宜用于户外接触土壤的环境 (C4.1), 特别是白蚁高危害地区, 只适用于生物危害等级较低的环境使用, 如户内 (C1、C2) 或户外地上环境 (C3)。

2.2 铜唑 CuTEB 及 CuPT 处理材的耐久性

在北京试验场, 各种载药量的铜唑处理试样均完好, 耐腐朽完好指数为 10。

在广州试验场, 各载药量的铜唑处理试样在前6年耐腐朽性完好, 无腐朽; 第7年开始, 较低载药量 ($2.15 \sim 2.19 \text{ kg/m}^3$) 的试样开始轻微腐朽; 至第9年, 各载药量试样的耐腐朽完好指数仍能保持 9.7 以上, 基本完好。

抗白蚁蛀蚀方面, CuPT 处理试样在前5年基本无白蚁蛀蚀, 第6年时开始遭受白蚁蛀蚀; 至第9年, 中低载药量 ($2.15 \sim 3.08 \text{ kg/m}^3$) 的 CuPT 处理试样, 抗白蚁完好指数 > 8.3 ; 高载药量 (3.57 kg/m^3) 的 CuPT 处理试样, 抗白蚁蛀蚀完好指数可达到 9.56, 仅有轻微蛀蚀, 说明抗白蚁效果良好。

而 CuTEB 处理试样的抗白蚁较差, 第4年就发生蛀蚀; 至第9年时, 防腐朽、防白蚁蛀蚀的完好指数分别为 10 和 6.7, 说明其防腐朽效果很好, 但防白蚁蛀蚀性能较差。

2017 年曾有国外研究采用铜及戊唑醇 (CA-B), 以 3.3 kg/m^3 的载药量处理银杉、北美短叶松、云杉; 将处理材埋地 10 年后, 防腐朽完好指数为 9.5~10, 防白蚁蛀蚀完好指数为 10^[2]。这些树种木材本身的

天然耐久性能与马尾松木材相当, 其防腐朽完好指数与本研究结果基本一致, 防白蚁完好指数稍高^[6-7]。由此亦表明, 本试验配制的 CuPT 制剂的处理效果与 CA-B 相当。

3 结论

1) 较高载药量 (0.4 kg/m^3) 的 PT 处理材, 在北京野外试验场 9 年耐腐朽性能保持良好, 在广州野外试验场第 7 年基本完全腐朽或被白蚁蛀蚀, 故只适用于生物危害等级较低的环境, 如户内 (C1、C2) 或户外地上环境 (C3), 不宜用于户外接触土壤、特别是白蚁高危害地区环境。

2) 含丙环唑、戊唑醇的铜唑 CuPT 及 CuTEB 处理材, 在北京和广州野外试验场的耐腐朽效果均较好, 但从第6年开始遭受不同程度的白蚁蛀蚀。其中较低载药量 (2.19 kg/m^3) 的 CuTEB 处理材, 在第9年时抗白蚁完好指数仅 4.3; 而 CuPT 处理材在第9年时抗白蚁完好指数仍 > 8.3 。故 CuPT 防腐剂处理材, 既可用于生物危害等级较低的户外地上环境 (C3), 又可用于户外与土壤接触的环境 (C4.1), 包括白蚁高危害地区。

参考文献:

- [1] Helena M S, Athena J, Juniper M. et al. Trends in waterborne treated wood production and implications for wood waste disposal [C]. American Wood Protection Association Proceedings, 2016, 112: 151-162.
- [2] Morris P I, Stirling R, Ingram J. Ten-year performance of stakes and decking treated with copper azole type B and alkaline copper quat type D (carbonate) [J]. Forest Products Journal, 2017, 67(1-2): 13-23.
- [3] 李晓文, 马星霞, 蒋明亮. 戊唑醇和丙环唑的耐腐性能评价[J]. 木材工业, 2011, 25(5): 13-15.
- [4] 席丽霞, 马星霞, 蒋明亮. 三唑制剂的防腐及防白蚁性能[J]. 林业科学, 2013(7): 123-128.
- [5] 蒋明亮, 刘君良, 江泽慧, 等. 铜唑木材防腐剂: 中国, ZL 200310124153.9 [P]. 2003-12-31.
- [6] GB/T 33041-2016, 中国陆地木材腐朽与白蚁危害等级区域划分[S].
- [7] 蒋明亮. 铜防腐剂及百菌清处理 3 种木材的野外耐久性能[J]. 木材工业, 2006, 20(5): 11-13.

(责任编辑 向 琴)

本刊微信公众号: mucaigongye 微信扫码 (见封面) 订阅更便捷、更优惠
全国各地邮局办理订阅 (邮发代号: 2-311) 投稿请认准本刊唯一官网: mcgy.criwi.org.cn