

讨论与建议

# 壳聚糖铜/锌配合物复配的防白腐效果分析

李家宁<sup>1</sup>, 段新芳<sup>2</sup>, 冯德君<sup>1</sup>, 郭康权<sup>1</sup>

(1. 西北农林科技大学机电学院, 陕西杨凌 712100;

2. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

**摘要:** 壳聚糖金属配合物(CMC)是一种环境友好的木材保护剂,根据壳聚糖锌配合物(CZC)对褐腐菌(*Poria placenta*)的防腐效果优良,而壳聚糖铜配合物(CCC)对白腐菌(*Coriolous versicolor*)的防腐效果好的特点,本研究将CZC与CCC复配为壳聚糖金属配合物混合液MCMC,进行防白腐试验。结果显示复配后的MCMC,提高了其对木材白腐菌的耐腐能力,防白腐效果与CCA相近。

**关键词:** 壳聚糖金属配合物;复配;木材防腐

中图分类号 S782.31 文献标识码 A 文章编号 1001-8654(2006)06-0033-03

## Resistance of Wood Treated with Chitosan Copper/Zinc Complex to White Rot Fungi

LI Jia-ning<sup>1</sup>, DUAN Xin-fang<sup>2</sup>, FENG De-jun<sup>1</sup>, GUO Kang-quan<sup>1</sup>

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, Shaanxi, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

**Abstract:** Chitosan metal complex (CMC), a potential environmentally-friendly wood preservative, is predicted to take the place of CCA in the future. Chitosan zinc complex (CZC) has been proven effective against brown rot fungi (*Poria placenta*) for masson pine, while Chitosan copper complex (CCC) has been proven effective against white rot fungi (*Coriolous versicolor*) for Chinese white poplar. The authors of this paper formulated a mixture of CZC and CCC to investigate its resistance against white rot fungi. The results showed that the mixture of the CCC and CZC had effective resistance to white rot fungi (*Coriolous versicolor*) for Chinese white poplar with an effect equivalent to that of CCA.

**Key words:** chitosan metal complex (CMC); mixture; wood preservation

壳聚糖金属配合物(CMC)是壳聚糖与金属离子发生螯合反应而形成的一种新型有机高分子聚合物,具有良好的配位活性和成膜、固定性能,以及多种特殊的功能,可广泛应用于生物学、医学、纺织、化工等行业<sup>[1]</sup>。小林智纪等<sup>[2]</sup>用壳聚糖金属配合物对日本柳杉进行木材防腐性能试验,结果表明,其防腐性能优于相应的金属盐;段新芳等<sup>[3]</sup>采用壳聚糖铜配合

物(CCC)和壳聚糖锌配合物(CZC)分别处理马尾松和毛白杨边材,耐腐试验显示 CZC 对褐腐菌棉腐卧孔菌(*Poria placenta*)的防腐性能优良,防腐效果与铜铬砷(CCA)接近,但对白腐菌彩绒革盖菌(*Coriolous versicolor*)的防腐效果不明显;而 CCC 防白腐效果明显,防褐腐效果不如 CZC。

将几种有效杀菌成分复配,以增强药剂的广谱性,是探索开发木材保护剂的一种重要思路。为提高 CMC 木材防腐剂的广谱性,本试验以 CMC 作为木、竹材防腐、防霉保护剂,采用 CZC 与 CCC 复配,以 CCA 作为参照,考察复配后 CMC 的防白腐效果。

收稿日期 2005-11-08; 修改稿 2006-10-15

基金项目 国家自然科学基金项目“壳聚糖金属配合物的合成及其木、竹材防腐防霉机理的研究”(30170750)。

作者简介 李家宁(1978—),男,西北农林科技大学机电学院博士研究生。

1 材料与方法

1.1 材料

试材 毛白杨(*Populus tomentosa*)采自陕西杨凌,直径约 30 cm,无可见缺陷;

试样 取自 3 株树干胸高约 1.5 m、横截面边材均匀分布处,尺寸 20 mm×20 mm×10 mm(纹理方向),每一试剂浓度 6 块试样;

饲木 培养瓶中每块试样木块需一片饲料木片,饲料木片取自与试样同一树种的边材,饲料木片的尺寸为 3 mm×22 mm×22 mm;

菌种 选用彩绒革盖菌(*Coriolous versicolor*)为白腐菌试验菌种;

防腐剂 壳聚糖金属铜配合物(CCC)和壳聚糖金属锌配合物(CZC)均为自制,其中原子吸收分光光度法测得 CCC 中  $\text{Cu}^{2+}$  质量分数为 9.60%,CZC 中  $\text{Zn}^{2+}$  质量分数为 9.76%;铜铬砷(CCA)自配;氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )、乙酸,市售,均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 防腐剂溶液配制

1) 壳聚糖金属配合物(CMC)溶液的配制 根据 CMC 中金属离子含量和所要配制防腐剂溶液中金属离子的浓度,称取适量 CMC,加入质量分数为 1%乙酸水溶液,并不断搅拌使之溶解。各溶液质量分数如表 1 所示。

表 1 壳聚糖金属配合物溶液质量分数  
Tab. 1 Concentration of CZC and CCC to the complex solution

| 防腐剂 | $w(\text{防腐剂})/\%$ | $w(\text{Cu}^{2+})/\%$ | 防腐剂 | $w(\text{防腐剂})/\%$ | $w(\text{Zn}^{2+})/\%$ |
|-----|--------------------|------------------------|-----|--------------------|------------------------|
|     | %                  | %                      |     | %                  | %                      |
|     | 0.01               | 0.0010                 |     | 0.01               | 0.0010                 |
|     | 0.10               | 0.0096                 |     | 0.40               | 0.0390                 |
|     | 0.40               | 0.0384                 |     | 0.80               | 0.0781                 |
| CCC | 0.80               | 0.0768                 | CZC | 1.20               | 0.1171                 |
|     | 1.20               | 0.1152                 |     | 2.00               | 0.1952                 |
|     | 1.60               | 0.1536                 |     | 2.40               | 0.2342                 |
|     | 4.00               | 0.3840                 |     | 4.00               | 0.3904                 |

2) 壳聚糖金属配合物的混合物(MCMC)溶液的配制 先按  $m(\text{CZC}):m(\text{CCC})=1:1$  混合后,再溶解于质量分数为 1%的乙酸水溶液中。溶液的质量分数比率见表 2 所示。

3) CCA 溶液的配制 CCA 配方根据美国材料试验协会标准(ASTM D1625-71)提供,选择含砷量较低的 CCA 中 A 型;实际配制的 CCA 用  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为试剂,按 A 型 CCA 中各氧化物的含量换算成相应的盐含量,各组

分含量见表 3,参照张厚培<sup>[4]</sup>等配制 CCA 溶液的方法,并选择质量分数为 0.75%、1.5%和 3.0%作为防腐剂溶液处理试件,与 CMC 溶液处理的防腐性能作比较。

表 2 壳聚糖金属配合物的混合物(MCMC)复配溶液质量分数  
Tab. 2 Concentration of the mixture of chitosan metal complex solution

| 防腐剂  | $w(\text{防腐剂})/\%$ | $w(\text{Cu}^{2+})/\%$ | $w(\text{Zn}^{2+})/\%$ |
|------|--------------------|------------------------|------------------------|
|      | 0.10               | 0.0048                 | 0.0049                 |
|      | 0.50               | 0.0240                 | 0.0243                 |
|      | 1.00               | 0.0480                 | 0.0485                 |
| MCMC | 1.50               | 0.0720                 | 0.0728                 |
|      | 2.00               | 0.0960                 | 0.0970                 |
|      | 2.50               | 0.1200                 | 0.1213                 |
|      | 3.00               | 0.1440                 | 0.1455                 |

表 3 CCA 系列防腐剂配制  
Tab. 3 Specification and preparation of CCA

| ASTM D1625-71 CCA       |        | 实际配制 CCA                                            |        |
|-------------------------|--------|-----------------------------------------------------|--------|
| 组分                      | $w/\%$ | 组分                                                  | $w/\%$ |
| $\text{CrO}_3$          | 65.5   | $\text{K}_2\text{CrO}_7$                            | 45.1   |
| $\text{CuO}$            | 18.1   | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$           | 26.6   |
| $\text{As}_2\text{O}_5$ | 16.4   | $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 28.3   |

1.2.2 耐腐试验 壳聚糖金属配合物及复配后,木材试样的准备和处理、流失、接种、耐腐性试验等主要参照 LY/T 1283-1998《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》进行。

2 结果与分析

木材的耐腐性能用试件腐朽前后质量损失百分率来衡量。木材天然耐腐性能等级如表 4 所示,本文壳聚糖铜/锌配合物及其复配后的防腐效果分级参照该分类等级进行。防腐剂处理毛白杨试样的耐腐性能如表 5 所示。

表 4 木材的天然耐腐等级表  
Tab. 4 Grades of wood decay resistance

| 等级      | 针叶树材质量损失率/% | 阔叶树材质量损失率/% |
|---------|-------------|-------------|
| I 最耐腐   | 0~10        | 0~10        |
| II 耐腐   | 11~20       | 11~30       |
| III 稍耐腐 | 21~30       | 31~50       |
| IV 不耐腐  | >30         | >50         |

2.1 CZC 防白腐性能

从表 5 可见,毛白杨的天然耐腐力很差,在腐朽 12 周后,由彩绒革盖菌作用而造成的试件质量损失率达到 63.86%,根据木材天然耐腐力的分级标准,毛白杨属于不耐腐朽树种。经过 CZC 处理,仅当防腐剂质量分数达到 4%( $\text{Zn}^{2+}$  保持量 2.793 kg/m<sup>3</sup>)

表 5 CCC、CZC、MCMC、CCA 等防腐剂处理毛白杨试材的防腐性能

Tab. 5 Comparison of decay resistance among different wood preservatives

| 防腐剂  | $w(\text{防腐剂})/\%$ | $\text{Cu}^{2+}$ 保持量/( $\text{kg}\cdot\text{m}^3$ ) | $\text{Zn}^{2+}$ 保持量/( $\text{kg}\cdot\text{m}^3$ ) | 腐朽后质量损失率/% | 耐腐等级 |
|------|--------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------|------|
| 对照   | 0                  | 0                                                   |                                                     | 63.86      | Ⅳ    |
| CZC  | 0.01               |                                                     | 0.0065                                              | 52.65      | Ⅳ    |
|      | 0.40               |                                                     | 0.2620                                              | 37.12      | Ⅲ    |
|      | 0.80               |                                                     | 0.5583                                              | 40.48      | Ⅲ    |
|      | 1.20               |                                                     | 0.8468                                              | 32.15      | Ⅲ    |
|      | 2.00               |                                                     | 1.3179                                              | 38.46      | Ⅲ    |
|      | 2.40               |                                                     | 1.6129                                              | 32.10      | Ⅲ    |
|      | 4.00               |                                                     | 2.7934                                              | 28.18      | Ⅱ    |
| CCC  | 0.01               | 0.0064                                              |                                                     | 41.55      | Ⅲ    |
|      | 0.10               | 0.0615                                              |                                                     | 21.97      | Ⅱ    |
|      | 0.40               | 0.2446                                              |                                                     | 17.36      | Ⅱ    |
|      | 0.80               | 0.5255                                              |                                                     | 14.68      | Ⅱ    |
|      | 1.20               | 0.7815                                              |                                                     | 12.16      | Ⅱ    |
|      | 1.60               | 1.0247                                              |                                                     | 79.62      | Ⅰ    |
|      | 4.00               | 2.6336                                              |                                                     | 68.08      | Ⅰ    |
| MCMC | 0.10               | 0.0334                                              | 0.0341                                              | 29.36      | Ⅱ    |
|      | 0.50               | 0.1706                                              | 0.1727                                              | 20.59      | Ⅱ    |
|      | 1.00               | 0.3298                                              | 0.3332                                              | 10.15      | Ⅱ    |
|      | 1.50               | 0.5061                                              | 0.5117                                              | 8.56       | Ⅰ    |
|      | 2.00               | 0.6544                                              | 0.6612                                              | 7.69       | Ⅰ    |
|      | 2.50               | 0.8520                                              | 0.8612                                              | 7.20       | Ⅰ    |
|      | 3.00               | 1.0098                                              | 1.0098                                              | 6.72       | Ⅰ    |
| CCA  | 0.75               | 0.3519                                              |                                                     | 30.08      | Ⅱ    |
|      | 1.50               | 0.6950                                              |                                                     | 22.23      | Ⅱ    |
|      | 3.00               | 1.2208                                              |                                                     | 7.50       | Ⅰ    |

时,试件质量损失率可降为 28.18%,其他浓度的试件质量损失率均高于 30%,说明 CZC 处理毛白杨试件对彩绒革盖菌的防腐效果不显著。而经过 3 种浓度 CCA 处理过的试件,其耐腐能力分别达到耐腐等级和最耐腐等级。

2.2 CCC 防白腐性能

经过 CCC 处理过的毛白杨对彩绒革盖菌的耐腐性能有了明显的提高,当防腐剂质量分数达到 1.6%( $\text{Cu}^{2+}$  保持量  $1.025\text{ kg/m}^3$ ),处理后试件的质量损失率开始小于 10%,其耐腐能力达到最耐腐等级。

2.3 MCMC 防白腐性能

由表 5 可知,经过 MCMC 处理过的毛白杨对彩绒革盖菌的耐腐性能有了很大提高,在复配药剂质量分数为 1.5%时( $\text{Cu}^{2+}$  保持量  $0.5061\text{ kg/m}^3$ , $\text{Zn}^{2+}$  保持量  $0.5117\text{ kg/m}^3$ ),试件质量损失率为 8.56%,达到最耐腐等级。因为 CZC 对木材褐腐菌耐腐性能优良,与 CCC 复配后,其处理过的毛白杨对彩绒革盖菌

万方数据

的耐腐性能与 CCA 处理材相近,初步认为  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  复配后,具有协效杀菌效果<sup>[3]</sup>。

3 结论

CZC 与 CCC 复配后,提高了其对木材白腐菌的耐腐能力,防白腐效果与 CCA 相近。进一步研究 MCMC 对其他木材腐朽菌的防治效果及其抗流失性能和渗透性性能,对开发环境友好的新型广谱木材保护剂具有重要的现实意义。

参考文献:

[1] 蒋挺大.壳聚糖[M].北京:化学工业出版社,2001.  
[2] 小林智纪,古川郁夫.壳聚糖金属盐木材防腐效力[J].防腐防尘志(日),1995,23(6):15-20.  
[3] 段新芳,孙芳利,朱玮,等.壳聚糖金属配合物的防腐性能[J].林业科学,2004,40(6):138-143.  
[4] 张厚培,全先志.建筑材用防腐剂配方及其化学性能的试验[J].木材工业,1991,5(4):21-27.

(责任编辑 鲍加芬)

《木工机床》杂志 2007 年征订通知

由福州木工机床研究所和中国机床工具工业协会木工机床分会主办。创刊于 1979 年,主要报道:制材机械、细木工机床、木工刀具、家具和木制品设备的设计计算、工艺装备、改装维修、标准与检测、行业信息与综述、技术讲座、国内外新产品介绍和技术发展趋势等。

读者对象:从事木材加工的科技人员、管理人员、工人和高校师生(木工机床制造业、木工刀具、制材、家具、建筑施工、造船、车辆制造、机械配套件、电气元器件、轻工、包装等部门)。

季刊,大 16 开 40 页,中文核心期刊,国内外公开发行,全国各地邮局都可订阅。

国内统一刊号 CN 35-1105/TS 国际标准代号 ISSN 1005-1937 邮发代号 34-29,每期定价:6 元,全年 24 元。

地址: 福建省福州市六一中路 115 号  
邮编: 350005  
电话: 0591-83361121,83359727  
传真: 0591-83361121  
Email: mgjc115@126.com