

ACQ防腐剂处理竹材的防腐性能和抗流失性能

王雅梅^{1,2}, 刘君良¹, 王喜明²

(1. 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; 2. 内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018)

摘要: 比较了5种ACQ防腐剂处理竹材的防腐性能和抗流失性。结果表明, ACQ-B的综合抗菌性能最好, ACFQ稍差, ACQ-C对白腐菌的毒性最差, 失质量率达6%, 远高于ACQ-B和ACQ-D。加入磷酸盐可提高药剂对白腐菌的毒性, 但对褐腐菌的毒性影响较小; ACQ-B和ACQ-B-P在竹材中的固着率较好, ACQ-C和ACQ-C-P次之, ACQ-D最低。

关键词: ACQ; 竹材; 防腐性能; 抗流失性能

中图分类号: S782.33; S795 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2008)02-0014-03

Decay and Leaching Resistance of Bamboo Treated with ACQ Preservatives

WANG Ya-mei^{1,2}, LIU Jun-liang¹, WANG Xi-ming²

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry; Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China; 2. Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China)

Abstract: Five preservatives, based on different formulas of Ammoniacal copper quaternary (ACQ), were selected to treat bamboo to evaluate their performance of decay and leaching resistance. The result showed that ACQ-B and ACQ-D were the best for decay resistance while ACQ-C exhibited poor decay resistance, especially at low retention levels. It was observed that adding $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ to the typical ACQ preservative increased the toxicity to white rot (*Polyporus versicolor* Fr.), but had little influence to brown rot (*Poria placenta* Fr.). The five preservatives also demonstrated different performances in keeping the active ingredients in bamboo. ACQ-B and ACQ-B-P showed a higher preservative fixation rate while the others illustrated lower fixation rates.

Key words: ACQ; bamboo; decay resistance; leach resistance

竹材具有优良的工艺性能, 但由于竹材中糖和淀粉的含量较高, 致使竹材的天然耐久性较低, 易遭到微生物和昆虫的侵害, 而在纤维饱和点以下, 则易受真菌(褐腐、白腐、软腐)和霉菌的侵染。对于竹材的天然耐久性以及防腐处理竹材的耐久性, 国内外学者都进行了研究^[1-2], 如采用CCA处理竹材, 使用寿命至少提高两倍。但到目前为止, 竹材在防腐处理和防腐剂选择方面, 还远不及木材防腐工业的发展, 木材防腐领域已开始探索新型的防腐剂品种^[3-4]。

ACQ(Ammoniacal copper quaternary)为水载型防腐剂, 售价与铜铬砷类防腐剂相近, 对于常见的木腐菌有出色的防治效能, 对环境影响小, 自然降解性能好, 但其抗流失性能较铜铬砷类防腐剂稍低, 1998年ACQ防腐剂再次被美国木材保护协会列入(AWPA)标准P8中。但ACQ在竹材防腐方面的研究还很少, 笔者以毛竹为研究对象, 比较ACQ防腐剂对竹材的耐腐性能和抗流失性能, 以期对竹材防腐工业选择药剂及防腐处理工艺的提供依据。

收稿日期: 2007-04-05; 修改日期: 2008-02-20

基金项目: “十五”国家科技攻关计划子课题—竹材防护技术研究(2004BA506B0302); 中英木材防腐合作技术的研究及应用示范。

作者简介: 王雅梅(1980—), 女, 内蒙古农业大学博士研究生。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

毛竹(*Phyllostachys pubescens*)采自浙江省萧山

地区,竹龄 3~4 年,选用中段(离地面 2~4 m),将竹筒剖分并除去内外节后打平,刨光成去除竹青和竹黄的精竹条,加工成规格为 20 mm×20 mm×5 mm (长×宽×厚)的试样,编号后气干备用。

1.2 药剂

试验选用 5 种 ACQ 类防腐剂,药剂的主要成分见表 1,均为实验室制备。

表 1 试验药剂的主要成分

Tab. 1 Active ingredients of the five preservatives

药剂名称	简称	主要成分
氨溶性季铵铜(B 型)	ACQ-B	Cu, DDAC, NH ₃
氨溶性季铵铜(B 型+磷酸铵)	ACQ-B-P	Cu, DDAC, NH ₃ , P
氨溶性季铵铜(C 型)	ACQ-C	Cu, BAC, NH ₃
氨溶性季铵铜(C 型+磷酸铵)	ACQ-C-P	Cu, BAC, EA, P
氨溶性季铵铜(D 型)	ACQ-D	Cu, DDAC, EA

注:EA—乙醇胺;NH₃—氨水;P—磷酸铵;BAC—十二烷基苄基二甲基氯化铵;DDAC—二癸基二甲基氯化铵。

1.3 试验方法

1) 耐腐性试验 参照 LY/T 1283-1998《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》与 ASTM D 1413b-2005《用实验室土壤木块培养法测试木材防腐剂的标准试验方法》进行。试验用菌种:白腐菌为彩绒革盖菌(*Potyporus versicolor* Fr.),褐腐菌为绵腐卧孔菌(*Poria placenta* Fr.)。5 种防腐剂,各选用 3 个质量分数。每一个处理条件,每种腐朽菌试验所用的试块均为 6 块。

将试块在(100±5)℃烘箱中烘至恒质量后称量,精确至 0.001 g。采用-0.095 MPa 真空条件下浸注 1 h,再在常温常压下浸泡 3 h,对试样进行处理至预定的吸药量。处理后称量,计算出吸药量。

以麦芽糖、红糖、河沙和木屑配置成河沙锯屑培养基,以马尾松(2 mm×20 mm×20 mm)作饲木,装入广口三角瓶。将试验用菌株接入三角瓶中,待菌丝在培养基平面上长满薄薄一层时,将无菌条件下放置 1~2 天后的试样放入培养瓶内,然后在(28±2)℃和 RH75%~85%的条件下进行腐朽试验;3 个月后取出,轻轻清除试块表面菌丝及杂物,在(100±5)℃烘箱中烘至恒质量后称量。以空白试样作为对照,并和 CCA 防腐剂处理的试样作对比。试验结果采用试材的失质量率(L)进行评价。

$$L = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \times 100\%$$

式中:T₀—试验前试样绝干质量,g;T₁—试验后试样绝干质量,g。

2) 抗流失试验 参照美国 AWWA 防腐剂抗流失性试验方法^[5]。每种药剂配制成 2 种质量分数,分别处理干燥至恒质量的毛竹试块各 5 块。对试块浸注至预定的吸药量后气干 21 天。将每批处理的 5 块试块放入烧杯中,加入蒸馏水 40 mL,按 6、24、48 h 间隔定量换水,在标准要求的环境条件下进行 14 天,收集每次试验沥出液,采用 PE-703 原子吸收光谱仪,测定沥出液中铜元素的质量分数,计算铜流失总量。固着率 F 按下式计算。

$$F = (1 - \frac{GC}{RV} \times 10) \times 100\%$$

式中:G—沥出液质量,g;C—沥出液中 ω(铜元素),10⁻⁶;R—吸药量,kg/m³;V—试样体积,cm³。

2 结果与讨论

2.1 不同质量分数对竹材的防腐性能影响

要达到较好的防腐效果,需要一定的吸药量,在相同条件下吸药量越低,表明该药剂对腐朽菌的效力越高,也可降低防腐处理的费用。本试验检测了 3 个质量分数条件下,5 种 ACQ 对竹材的耐腐性能(见表 2)。

表 2 室内耐腐试验结果

Tab. 2 Results of indoor decay test

药剂名称	质量 分数/%	吸药量/ (kg·m ⁻³)	失质量率/%	
			白腐菌	褐腐菌
ACQ-B	0.4	1.170	0.660	0.456
	1.0	3.117	0.341	0.119
	1.6	4.932	0.228	0
ACQ-B-P	0.4	2.230	0.058	0.759
	1.0	4.240	0.030	0.084
	1.6	6.910	0	0.082
ACQ-C	0.4	1.230	5.977	1.335
	1.0	3.191	2.410	1.025
	1.6	5.389	2.048	0.858
ACQ-C-P	0.4	1.348	1.935	1.377
	1.0	2.653	0.989	1.021
	1.6	4.988	0.115	0.981
ACQ-D	0.4	1.640	0.318	1.602
	1.0	4.560	0.130	0.271
	1.6	6.770	0	0
CCA	0.8	1.655	1.996	2.070
	2.0	4.075	1.717	1.439
	3.2	7.138	1.133	1.180
空白试样			20.860	11.880

从表 2 可见,随着吸药量增加,试样的失质量率随之减小。经 ACQ 处理后,试样的失质量率明显降低,有些甚至达到了“0”。空白试样,白腐菌失质量率达到 20.86%,褐腐菌为 11.88%白腐菌对竹材的侵蚀

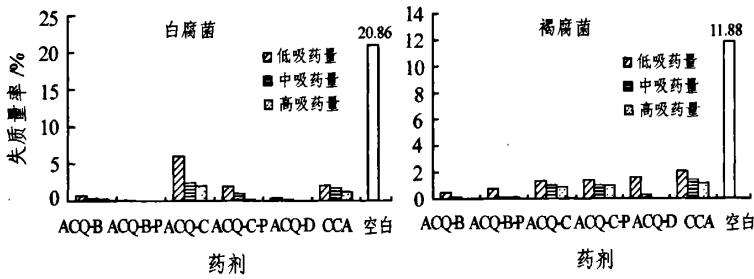


图 1 5 种 ACQ 防腐剂对竹材的抗菌性能比较

Fig. 1 Comparison of decay resistance among the different preservatives

远大于褐腐菌,这一结果与以往的研究结果一致^[6]。

图 1 是 5 种 ACQ 与传统的 CCA 抗菌性能对比。无论对白腐菌,还是褐腐菌的毒性,ACQ 均能与之媲美,有的甚至优于 CCA。5 种 ACQ 防腐剂中,ACQ-B 的综合抗菌性能最好,ACQ-D 比 ACQ-B 稍差,但差别不大,说明以氨水或乙醇胺做配体,对 ACQ 的抗菌性能没有明显的影响。低吸药量的 ACQ-C 对白腐菌的毒性最差,失质量率约达 6%,远高于 ACQ-B 和 ACQ-D。从图 1 还可见,加入磷酸铵的 ACQ-B-P 和 ACQ-C-P,可提高药剂对白腐菌的毒性,但对褐腐菌的毒性影响较小。所以,合理的调整药剂中 P 和 Cu 的比例,就能够提高防腐剂的耐腐性能。

2.2 5 种 ACQ 防腐剂对竹材的抗流失性能

防腐剂的一个重要性能就是药剂抗流失,其不仅直接影响防腐作用的持久性,而且可抵制因防腐剂流失造成环境污染。若某种水溶性防腐剂浸入处理材后,发生化学变化,生成不溶于水的化学固定物质或与竹材之间形成化学键,那么就可以抵抗流失,较长久地留在竹材中。防腐剂固着率的比较见图 2。

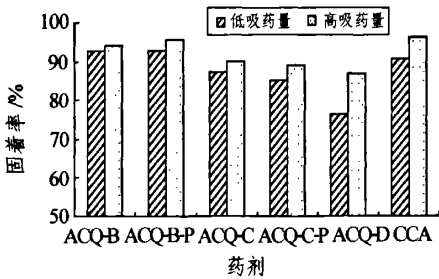


图 2 防腐剂在竹材中的固着率

Fig. 2 Fixation rate of preservatives in bamboo

从图 2 中可看出,ACQ-B 和 ACQ-B-P 在竹材中的固着率高,接近甚至超过 CCA 防腐剂。ACQ-C 固

着率略低,说明单单从固着率的角度看,DDAC 的固着率优于 BAC。但是同样使用 DDAC 的 ACQ-D(乙醇胺做配体)的固着率却低于 ACQ-C,说明乙醇胺不利于 ACQ 的固着。此外也发现,因 ACQ-B-P 中含有磷酸盐,其固着率提高;但是 ACQ-C-P 同样含有磷酸盐,却导致了固着率的下降。很可能 ACQ-C-P 中存在乙醇

胺有关,因此,磷酸盐的加入对固着率的影响还有待于进一步的研究。

3 结论

- 1) 对于竹材试样,白腐菌的侵蚀远远大于褐腐菌,白腐菌失质量率达到 20.86%,褐腐菌 11.88%。
- 2) 经 ACQ 防腐剂处理后,试样的失质量率明显降低,随着防腐剂吸药量的增加,试样的失质量率随之减小。ACQ 防腐剂无论对白腐菌还是褐腐菌的毒性,均能与 CCA 媲美,有的甚至优于 CCA。
- 3) 5 种 ACQ 防腐剂中,ACQ-B 的综合抗菌性能最好,ACQ-D 稍差,但差别不大,说明以氨水或乙胺醇做配体对 ACQ 的抗菌性能没有明显影响。低吸药量的 ACQ-C 对白腐菌的毒性最差,失质量率达到约 6%,远高于 ACQ-B 和 ACQ-D。加入磷酸铵可提高药剂对白腐菌的毒性,对褐腐菌的毒性影响较小。
- 4) ACQ-B 和 ACQ-B-P 在竹材中的固着性能较好,ACQ-C 和 ACQ-C-P 的次之,ACQ-D 最低。此外,ACQ-B-P 加入磷酸盐后可提高固着率,但 ACQ-C-P 加入磷酸盐后固着率却有所降低。

参考文献:

[1] 刘秀英. 五种竹材室内耐腐性能的研究[J]. 林产工业, 1997, 24 (1): 13-15.

[2] 刘秀英. 竹青、竹黄室内耐腐性试验研究[J]. 林业科技通讯, 1997(3): 18-19.

[3] 方桂珍, 任世学. 铜-季铵盐复配木材防腐剂的防腐性能[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(1): 71-73.

[4] 蒋明亮. 新型木材防腐剂: 百菌清的研究近况[J]. 木材工业, 1997, 11(4): 21-22, 27.

[5] AWPA E11-97. Standard method of determining the leachability of wood preservatives[S]. 2002.

[6] Liese W. Bamboo preservation and soft-rot [R]. F A O report to Govt of India, 1959: 1106.

(责任编辑 鲍加芬)