

应用技术

竹醋液制剂的抑菌性及其竹材防霉性评价

沈哲红¹, 方群^{1,2}, 叶良明¹, 鲍滨福^{1,2}, 张遐耘³

(1. 浙江林学院工程学院, 浙江临安 311300; 2. 国家木质材料综合利用工程中心, 浙江临安 311300;

3. 浙江省微生物研究所, 浙江杭州 310012)

摘要: 为拓宽竹醋液的用途以及开发高效低毒型竹材保护剂, 进行了竹醋原液以及竹醋液制剂对木材霉菌的抑菌性研究。结果表明: 竹醋原液对三种木材霉菌的抑菌率为99%, 但不具有抑菌性。针对于此, 自行研制开发了PW1、PW2、PW3三种竹醋液制剂, 其抑菌性能显著增强; 竹醋液制剂处理竹材后, 其防霉性能明显提高。

关键词: 竹醋液; 竹醋液制剂; 木材霉菌抑菌性; 竹材

中图分类号: TS6; S795 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2009)06-0037-03

Bamboo Vinegar Antifungal Performance and Mold Inhibition

SHEN Zhe-hong¹, FANG Qun^{1,2}, YE Liang-ming¹, BAO Bin-fu^{1,2}, ZHANG Xia-yun³

(1. Engineering Faculty of Zhejiang Forestry, Lin'an 311300, Zhejiang, China;

2. National Comprehensive Utilization Engineering Center of Wood Based Resource, Lin'an 311300, Zhejiang, China;

3. Zhejiang Microorganism Institute, Hangzhou 310012, Zhejiang, China)

Abstract: The authors studied bamboo vinegar preservative performance and mold prevention on selected wood molds. The goal was to improve performance and develop the most efficient preservative with lowest toxicity for wood and bamboo. The results showed that bamboo vinegar was 99% effective at sterilizing bacterium fungi even when diluted to 10% strength. The antifungal action was greatly improved by adding active components. Treated bamboo products had improved antifungal performance and could meet Grade 4 requirements using only raw bamboo vinegar, Grade3 with PW1 coating, Grade 2 with PW2 dipping or PW3 dipping, Grade 1 with PW1 dipping and PW2 coating, and Grade 0 with PW3 coating.

Key words: bamboo vinegar; bamboo vinegar preparation; antifungal activity; bamboo

我国木材资源短缺, 发展以竹代木, 是解决资源紧张的重要途径之一。但竹材易霉变, 传统的竹材防霉剂, 如铬、砷、铜以及五氯酚系列, 由于具有毒性, 已受到限制或禁用。开发高效、低毒, 甚至无毒的竹材防霉剂迫在眉睫^[1-2]。

生物防霉剂对人、畜安全, 可通过光解、水解、酶解等途径降解。国内外学者曾开展用甲壳素、亚麻油、部分木材抽提物等天然高分子产物, 进行竹、木保护的相关研究, 均由于抗菌效果不理想、成本高、原料

来源有限以及产量低等原因, 而未能推广到商业应用^[3]。

竹醋原液是竹材在高温热解烧制竹炭过程中形成的副产物, 我国年产量达2.5万t左右, 价格约1000元/t。已有研究表明, 竹醋液是一种天然的抑菌剂和杀虫剂, 在防腐、有害生物防治等方面, 应用前景广阔。目前的研究和应用, 主要集中在农作物的病虫害防治、杀菌剂(食品、洗涤系列)、肥料、农药助剂等方面, 鲜见在竹材防霉保护等方面的应用研究^[4]。

竹醋液含有的有机酸类、酮类和醇类物质, 是良好的溶剂、增溶剂、助溶剂和渗透剂, 能使有效成分溶解, 并有效地渗透、扩散到处理对象中, 以提高药效^[5]。为此, 笔者进行了竹醋液制剂用于竹材抑菌性

收稿日期: 2009-03-06; 修改日期: 2009-06-22

基金项目: 国家青年基金项目(30700628); 浙江省教育厅项目(20060656)。

作者简介: 沈哲红(1973—), 女, 浙江林学院工程学院副教授, 博士研究生。

研究,为开发以竹醋液为分散介质的环保型竹材防霉剂,拓宽竹醋液用途,提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 竹醋原液 土窑烧制,存放 6 个月以上,分别购自浙江 5 家竹醋液生产厂,其编号及指标见表 1。

表 1 竹醋原液的技术指标
Tab. 1 Selected properties of bamboo vinegar

性能指标	竹醋原液编号				
	A	B	C	D	E
色度	12	12	10	3	11
pH	2.22	2.28	2.08	2.20	3.32
折光率	6.0	2.1	3.7	3.0	2.2

2) 竹醋液制剂 为浙江林学院自行研制开发(专利号:CN100439057C)。以竹醋原液为分散介质,将有效成分加入竹醋原液中,搅拌至完全溶解。配置编号及成分如下:

- PW1:氨基甲酸酯类,质量浓度为 10 g/L;
- PW2:硼酸盐化合物,质量浓度为 70 g/L;
- PW3:硼酸和硫酸铜,质量浓度各为 20 g/L。

3) 药剂 ①氨基甲酸酯类化合物,不溶于水,工业级,质量分数为 98%;②硼酸盐,不溶于水,工业级;③硫酸铜、硼酸,试剂级。

4) 菌种 ①黑曲霉(*Aspergillus niger* V. Tiegh);②绿色木霉(*Trichoderma viride* Perx. ex Fr.);③橘青霉(*Penicillium citrinum* Thom),均由中科院微生物菌种保藏中心提供。

5) 培养基 去皮马铃薯 200 g,切成小块,用 1 L 水煮 30 min,冷却过滤。滤液中添加 2% 的葡萄糖,分装于试管内,形成液体培养基,用于竹醋原液最高稀释度的测定;添加 2% 的琼脂,制成固体培养基,115 ℃ 灭菌 15 min 后,用于竹醋液制剂抑菌性测定。

6) 新伐毛竹(*Phyllostachys heterocycla* cv. Pubescens),4 年生,采自浙江安吉,规格(长×宽×厚)50 mm×20 mm×(5~8) mm。

1.2 方法

1) 抑菌率测定 在竹醋原液中添加待测菌液,使其孢子悬浮液的霉菌数达 10⁶ 个/mL,29~30 ℃ 恒温培养,18 h 后测定其活菌数含量。

2) 杀菌最高稀释度测定 将不同稀释度的竹醋原液,各取 5 mL,分别加入到含 5 mL 双倍浓度的液

体培养基试管中。在无菌条件下,接种 0.1 mL 含菌量约 10⁶ 个/mL 的孢子悬浮液,培养一定时间后,检查液体是否浑浊。无菌生长试管内的稀释度,即为竹醋原液杀菌的最高稀释度。

3) 抑菌性测定 采用滤纸抑菌圈法:①在无菌条件下,把试验菌种制成 10⁶ 个/mL 孢子悬浮液,吸取 0.1 mL 孢子悬浮液,均匀涂布到固体培养基上;②将浸渍了竹醋液制剂的圆纸片(*d*=50 mm),自然风干后,放入带菌的培养基上,等距离放置 3 片/皿,每个试验平行放置 6 片,取其平均值;③29~30 ℃ 恒温恒湿培养,每天测定抑菌圈的直径,直至抑菌圈不再变化,以无菌水作空白对照。以抑菌圈的直径评定试剂的抑菌效果。

1.3 仪器

压力蒸汽消毒器、人工气候箱、磁力搅拌器、pH 计、恒温恒湿培养箱、水浴锅等。

1.4 检测

按照 GB/T 20671.11-2006《非金属垫片材料分类体系及试验方法》,检测竹材的防霉性能。

2 结果与分析

2.1 竹醋原液的抑菌率

5 个编号的竹醋原液对 3 种霉菌的抑菌率和最高稀释倍数,列于表 2、表 3。

表 2 竹醋原液的抑菌率
Tab. 2 Fungi Inhibiting rate of bamboo vinegar

菌种	培养时间/h	活菌浓度(个/mL)	
		对照组	5 种竹醋原液
黑曲霉	0	5×10 ⁶	5×10 ⁶
	18	5×10 ⁸	未检出
	抑菌率/%	0	99
绿色木霉	0	5×10 ⁶	5×10 ⁶
	18	5×10 ⁸	未检出
	抑菌率/%	0	99
橘青霉	0	5×10 ⁶	5×10 ⁶
	18	5×10 ⁸	未检出
	抑菌率/%	0	99

注:1. 对照组的培养液中未添加药剂;
2. 抑菌率=(起始菌浓度-18 h 后的活菌浓度)/起始菌浓度。

之所以选择 5 个厂家的竹醋原液进行试验,目的在于排除竹醋原液的抑菌性是否受生产条件的影响。表 2 和表 3 显示,5 种竹醋原液对 3 种霉菌均具有很强的杀菌作用,抑菌率达 99%。最高稀释倍数,除 A 为 20 倍外,其余 4 种均为 10 倍。竹醋原液的杀菌性具有普适性。

表 3 竹醋原液最高稀释倍数

Tab. 3 Maximum bamboo vinegar dilution for fungi control				
菌种	稀释倍数	阳性对照	原液 A	原液 B、C、D、E
黑曲霉	原液	+	-	-
	10 倍	+	-	-
	20 倍	+	-	+
	最高倍数	/	20	10
绿色木霉	原液	+	-	-
	10 倍	+	-	-
	20 倍	+	-	+
	最高倍数	/	20	10
橘青霉	原液	+	-	-
	10 倍	+	-	-
	20 倍	+	-	+
	最高倍数	/	20	10

注：+ 表示霉菌能生长，- 表示霉菌未生长。

2.2 竹醋原液及竹醋液制剂的抑菌性

竹材保护处理的目的,除了杀灭其含有的病虫害外,还要求处理后凭借其有效成分,抗拒病虫害的进攻和侵害,从而延长板材的使用寿命。滤纸抑菌圈法测定竹醋原液抑菌性的结果发现,在试验第二天霉菌爬满整张滤纸,抑菌圈直径为 0。说明 5 种竹醋原液对 3 种木材霉菌均无抑制作用。

原因是竹醋原液中水分占 80%~95%。滤纸在竹醋原液中浸渍 1 h,渗透到滤纸上的有效成分达不到抑制霉菌生长的最低含量要求。因此,仅用竹醋原液处理竹材,防霉效果不能满足使用要求,需要复配防霉有效成分。

根据竹醋原液折光率越高,其中有效成分的质量分数越高的特性,选择折光率最高的竹醋原液 A 作为分散介质,配以不同的药剂成分,分别制成 PW1、PW2、PW3 三种制剂,进行抑菌性试验。

1) 对黑曲霉的抑制效果

分别使用 3 种制剂后的第 2 天,黑曲霉的抑菌圈直径分别为:18、23 和 19 mm;随着培养时间的延长,3 种制剂的抑制效果逐渐减弱,到第 10 天,直径稳定在 5 mm 左右。其中 PW2 的抑制效果最好。

2) 对绿色木霉菌的抑制效果

使用 PW1、PW2 和 PW3 进行试验的第 2 天,3 种制剂对应的抑菌圈直径分别为 29、32 和 28 mm,抑菌效果突出;第 6 天后稳定在直径 25、30 和 26 mm。可见,3 种制剂对绿色木霉菌抑制性能提高显著,而且随着时间延长,抑菌性能几乎不变。PW2 对绿色木霉菌抑制效果最好。

3) 对橘青霉的抑制效果

使用 PW1、PW2 和 PW3 后的第 2 天,3 种制剂

对应橘青霉的抑菌圈直径分别为 17、20 和 26 mm。随着培养时间的延长,到第 10 天稳定在 3~5 mm。亦以 PW2 制剂的抑制效果最好。

2.3 竹醋液制剂对竹材的防霉性影响

依据前期试验结果,及生产企业对处理时间和处理成本的要求,分别采用涂刷 2 次与浸渍 30 min 二种工艺,进行竹材防霉试验,结果见表 4。

表 4 3 种竹醋液复配制剂处理竹材的防霉效果

Tab. 4 Mold inhibition on bamboo using bamboo vinegar preparation					
处理方法	霉变起始时间/d	霉变面积*			防霉等级/级
		14 d	21 d	28 d	
空白对照	1	1/1	1/1	1/1	4
原液浸渍	3	1/5	2/7	5/7	4
PW1-涂刷	3	1/7	1/5	2/5	3
PW1-浸渍	3	1/10	1/10	1/10	1
PW2-涂刷	3	1/10	1/10	1/10	1
PW2-浸渍	3	1/10	1/8	1/8	2
PW3-涂刷	未霉变	0/1	0/1	0/1	0
PW3-浸渍	3	1/20	1/10	1/8	2

* 霉变面积占试件面积的比例。

对竹醋原液浸渍处理的竹材,竹材中的糖分、淀粉等易霉变物质,溶解在竹醋液中,同时竹醋液中的抗菌成分,如酸、醛、酮、醌类,亦渗透到竹材中。但由于有效成分含量太低,随时间的延长,霉菌在竹材表面逐渐蔓延。表 4 显示,第 28 天时霉变面积达 5/7,为重度生长。

经过竹醋液制剂处理的竹材,在试验第 28 天,霉菌蔓延面积比例降低,防霉性能显著提高。说明竹醋液制剂除了杀灭竹材中的霉菌,减少易霉变的糖和淀粉之外,制剂中的防霉成分,渗透到竹材中,使竹材抗霉变性能提高。

对 PW2 和 PW3 制剂,涂刷处理效果优于浸渍处理,可能因为是涂刷可使制剂中的有效成分停留在竹材的表面所致,而浸渍处理时,有效成分多渗透到竹材内部,竹材表面有效成分含量较少。具体机理有待进一步研究。

3 结论

1) 竹醋原液对 3 种常见的木材霉菌虽不具有抑菌性,但可作为分散介质,用于竹材的防霉制剂。

2) 3 种复配制剂对木材霉菌的抑制性能,均比竹醋原液显著提高。其中以 PW2 的抑制效果最佳;3 种制剂对绿色木霉菌的抑制效果最好,其次是黑曲霉、橘青霉。

(下转 45 页)

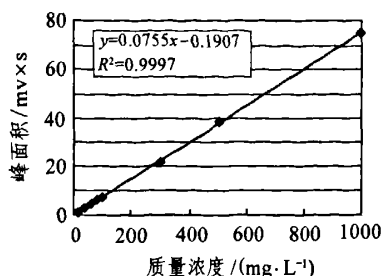


图2 10~1 000 mg/L质量浓度的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of mass concentration from

10 to 1 000 mg/L

2.3 测量精密度和检测限

将质量浓度为80 mg/L的标准溶液连续进样12次,每次进样20 μ L,计算相对标准偏差RSD值,结果为0.235%。

在选定的色谱条件下,配制质量浓度为0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 mg/L的标准溶液,分别进样20 μ L。以噪音的3倍峰高所对应的质量浓度为最低检测限,计算出最小检测限为1.0 mg/L。

2.4 加标回收率

对ACQ防腐处理木材抽提液进行检测分析,并进行加标回收率试验。加标回收率在99.1%~103.0%之间,平均加标回收率100.9%(见表1)。表1中的数据表明,本分析方法的准确度可以满足实际定量分析的要求。

表1 加标回收试验结果

Tab. 1 Spiked sample recovery

本底值/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg·L ⁻¹)	加标回收 率/%
19.04	39.64	20	103.0
71.93	92.12	20	100.9
136.70	156.53	20	99.1
17.48	58.38	40	102.2
69.73	109.50	40	99.4
134.94	175.18	40	100.6

3 结论

高效液相色谱检测BAC的分析方法,实现了对BAC的定量检测。经试验检验,本方法精密度、检测限和回收率满足分析要求,操作简便,准确性高,为实际生产中的防腐木材的质量监控提供了可靠的方法,已列入国家标准《水载性木材防腐剂分析方法》中。

参考文献:

- [1] LY/T 1635-2005. 木材防腐剂[S]. 2005.
- [2] LY/T 1636-2005. 防腐木材的使用分类和要求[S]. 2005.
- [3] 李晓旭. 季铵盐类消毒剂的质量检测[J]. 山西农业大学学报, 2007, 27(1): 99-102.
- [4] American Wood-Preservers, Association Standard; A16-93 Standard for HPLC Method for Didecylidimethyl Decyldimethyl Ammonium Chloride (DDAC) Determination in Treated Wood [S]. 2007.
- [5] 杨艳伟, 张卫强, 朱英. 高效液相色谱法同时测定消毒剂中的4种季铵盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(7): 823-824.

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第39页)

3) 经过3种竹醋液制剂处理的竹材,防腐性能得到提高。

4) 3种竹醋液制剂的抗流失性、吸湿性,及对处理竹材各项物理力学性能的影响有待进一步探索。

参考文献:

- [1] 蒋明亮. 国内外木材防腐新技术的开发与应用[J]. 木材工业, 2006, 20(2): 23-25.
- [2] 姜卸宏, 曹金珍. 新型木材防腐剂的开发和利用[J]. 林产工业, 2008, 35(2): 10-12.
- [3] 孙芳利, 段新芳, 王桂峰, 等. CMC系列防腐剂对毛竹材防腐效果[J]. 林业科学, 2006, 42(3): 13-16.
- [4] 鲍滨福, 王品维, 张齐生, 等. 竹醋液与农药助剂对表面张力的联合效应[J]. 浙江林学院学报, 2008, 25(5): 569-572.
- [5] 张文标, 李文珠, 张宏, 等. 竹炭和竹醋液的工业利用[M]. 北京: 中国林业出版社, 2006.

(责任编辑 姜征、张一萍)

征订启事

《木工机床》杂志2010年征订通知

《木工机床》创刊于1979年,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开本,40页,中文核心期刊,国内外公开发刊,全国各地邮局都可订阅,国内统一刊号:CN 35-1105/TH;国标标准代号:ISSN 1005-1937;邮发代号:34-29;每期定价:6元,全年24元。

地址:福建省福州六一中路115号
邮编:350005 电话:0591-83361121
电子信箱:majc115@126.com