

应用论文

三唑等制剂处理竹材的防霉防变色效果比较

席丽霞, 蒋明亮, 马星霞

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 为开发高效低毒的竹材防霉防变色剂,采用抑菌圈试验法,从异噻唑啉酮类衍生物(CMIT/MIT和DCOIT)、有机碘化物(IPBC)、三唑类化合物及多菌灵盐酸盐(CBZ)等10种药剂中,筛选出4种较优的防霉、防变色药剂,并测试其处理竹材的防霉、防变色效果。结果表明,IPBC、CMIT/MIT及CMIT/MIT与CBZ的复配制剂,可有效防治本试验所选霉菌和变色菌。

关键词: 竹材; 有机型药剂; 防霉; 防变色

中图分类号: S782.33; S795; TS6

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2013)05-0042-04

Mold and Stain Resistance of Bamboo Treated with Waterborne Organic Formulations

XI Li-xia, JIANG Ming-liang, MA Xing-xia

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

Abstract: The following compounds were evaluated for highly effective resistance against mold and stain on bamboo products: isothiazolinone derivatives (CMIT/MIT and DCOIT), organoiodine compound (IPBC), triazoles compounds and carbendazim (CBZ). The four chemicals were used to treat bamboo samples. The results indicated that IPBC, CMIT/MIT and CMIT/MIT/CBZ were effective against mold and stain fungi.

Key words: bamboo; organic formulations; mold resistance; stain resistance

与木材相比,竹材的成分中,含有更多的淀粉、糖分等营养物质,其制品在使用过程中,更易受到菌虫侵害而发生腐朽、发霉及变色^[1],严重影响其使用价值。因此,防霉防变色处理,是实现竹材高效利用的重要措施之一。

传统防霉剂五氯酚钠的防变色效果欠佳,且毒性较高,近年来,开发高效、低毒、广谱的竹材防霉防变色药剂,已成为该领域的研究重点。国内外有较多的商业化防霉防变色制剂产品,对一些新型防霉剂的研

究亦有报道^[2-5],但这些产品主要用于室内木材或竹材的暂时保存,对于室外用竹地板等竹制品,尚未有适用的药剂。

有机碘化物(IPBC)和异噻唑啉酮(DCOIT)在工业中广泛应用,在木材保护领域,已经被列入 American Wood Protection Association(AWPA)标准^[6-7],可用于木材的防霉处理。多菌灵和三唑类化合物主要用于生产农用杀菌剂,其对某些竹材变色菌亦具有较优的防治效果,且具有一定的抗流失性能^[8-9]。

基于此,本研究选取异噻唑啉酮类衍生物、有机碘化物、三唑类化合物和多菌灵制剂等有机型药剂,进行了抑菌圈及应用于竹材防霉防变色处理的试验,以期筛选出低毒、高效且广谱抗菌的竹材制品防霉防变色药剂。

收稿日期: 2013-03-14; 修改日期: 2013-06-08

基金项目: 公益性行业科研专项“大跨度竹质工程构件制造关键技术研究”与示范”(201204701)。

作者简介: 席丽霞(1984—),女,中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 蒋明亮,男,中国林科院木材工业研究所研究员。

1 材料和方法

1.1 抑菌圈试验

1) 药剂

2 种异噻唑啉酮类衍生物:① 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮/2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMIT/MIT),质量分数 14%,浅黄色液体;② 4,5-二氯正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT),质量分数 $\geq 99\%$,淡绿色透明液体。

1 种有机碘化物:3-碘代-2-丙炔丁基氨基甲酸酯(IPBC),质量分数 $\geq 99\%$,白色结晶粉末。

5 种三唑类化合物:① 丙环唑(PPZ),质量分数 95.8%,褐色粘稠液体;② 戊唑醇(TEB),质量分数 96.3%,白色粉末;③ 环丙唑醇(CY),质量分数 95%,白色粉末;④ 粉唑醇(FTF),质量分数 $\geq 98\%$,白色粉末;⑤ 氟菌唑(TFZ),质量分数 $\geq 95\%$,土黄色粉末。

1 种多菌灵制剂:多菌灵,质量分数 98%,白色粉末,配制成多菌灵盐酸盐溶液(CBZ)。上述所有药剂均外购。

依据前期试验结果,配制成 10 种药剂,配方及质量分数列于表 1。

将 PPZ 和 TEB 按质量比 1:1 混合配制的药剂,简称 PT。CMIT/MIT 及复配制剂 CMIT/MIT+CBZ 采用蒸馏水稀释;其他药剂因难溶于水,易溶于有机溶剂,选择 50%乙醇作为溶剂。复配制剂均为物理混合。

表 1 抑菌圈试验药剂配方及质量分数

Tab. 1 Formulations and concentration of chemicals for inhibition zone tests

药剂类别	质量分数/%		
	1	2	3
CMIT/MIT	0.01	0.05	0.20
DCOIT	0.01	0.05	0.20
IPBC	0.01	0.02	0.05
CY	0.05	0.10	0.15
FTF	0.05	0.10	0.15
TFZ	0.05	0.10	0.15
PT	0.10	—	0.20
CMIT/MIT+CBZ	0.01+0.10	0.05+0.10	0.10+0.10
CY+CBZ	0.10+0.10	—	0.20+0.10
PT+CBZ	0.10+0.10	—	0.20+0.10

2) 试菌 选择 6 种常见的竹材真菌作为测试菌,均由笔者单位提供。

变色菌 ① 可可球二孢(*Botryodiplodia theobromae*);② 串珠镰刀菌(*Fusarium verticillioides*);③ 链格孢菌(*Alternaria alternata* spp.);

霉菌 ① 黑曲霉(*Aspergillus niger*);② 桔青霉(*Penicillium citrinum*);③ 绿色木霉(*Trichoderma viride*)。

3) 检测 参照《中华人民共和国药典》中的“抗生素微生物检定法”,采用抑菌圈试验法。

① 在直径 120 mm 的培养皿中,采用马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)作为培养基,接种测试菌后,分别滴加对照液和不同质量分数的药剂,以溶剂为对照液。

② 将培养皿置于(28 $\pm$ 2)℃、相对湿度 80%的恒温恒湿箱中培养 2 周后,检测各抑菌圈的直径,直径愈大,药剂抑菌性愈好。各试验条件下重复 3 次,检测值取其算术平均值。

1.2 竹材防变色防霉处理试验

1) 试材 毛竹(*Phyllostachys pubescens*),采自浙江杭州,竹龄 4 年,去除竹青、竹黄后制成精刨竹条,规格 50 mm(L) $\times$ 20 mm(R) $\times$ 5 mm(T),含水率约 8%。各试验条件下重复 6 个试样。

2) 药剂 根据抑菌圈试验结果,选择综合抑菌效果较好的 4 种药剂处理竹材试样,并根据抑菌圈试验所得出的各药剂最低抑菌质量分数,及试样吸药量要求,确定各制剂的质量分数水平,如表 2 所示。

表 2 室内防变色防霉试验药剂配方及质量分数

Tab. 2 Formulations and concentration of chemicals for mold and stain resistance lab test

药剂类别	质量分数/%		
	1	2	3
CMIT/MIT	0.20	0.40	0.60
IPBC	0.10	0.20	0.30
CMIT/MIT+CBZ	0.20+0.35	0.30+0.35	0.40+0.35
PT+CBZ	0.15+0.35	0.20+0.35	0.25+0.35

为满足实际应用中对药剂安全、环保及成本等要求,4 种药剂均选用水溶性制剂,以蒸馏水稀释至所需质量分数。配制 PT 所用 PPZ 和 TEB,质量浓度均为 250 g/L,乳油;IPBC,质量分数 5.8%~6.2%,无色透明液体;CMIT/MIT 和 CBZ,质量分数、性状等与抑菌圈试验所用相同。所有药剂均为外购。

3) 试菌 6 种测试菌与抑菌圈试验相同。为模拟真实的环境状况,采用黑曲霉、桔青霉和绿色木霉

3 种霉菌的孢子混合液进行防霉性检测。

4) 处理工艺 采用真空浸渍法,在前真空-0.09 MPa 下保持 20 min 后,常压浸渍试样 20 min,取出试样。

5) 检测方法 参照 GB/T 18261-2000《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》,计算试样的吸药量,测定试样的被害值,评价药剂的防治效力。各检测结果均取 6 个试样的平均值。

2 结果与分析

2.1 抑菌圈试验

不同配方药剂的抗菌性能列于表 3。研究表明,PT 和 CY 单独使用时,对可可球二孢无抑制效果^[8],因此未进行相关测试。

表 3 显示,2 种溶剂对 6 种测试菌均无抑制作

用。随着药剂质量分数的增加,抑菌圈直径基本呈现逐渐增大的趋势,其抑菌性亦逐渐增强。DCOIT、CY、FTF 和 TFZ 除了对镰刀菌的抑制效果较优,对其他 5 种测试菌的抑制效果均不理想。

CMIT/MIT 在最低质量分数时,对镰刀菌和桔青霉就具有较好的抑制效果,当质量分数达 0.2% 时,对 6 种测试菌的抑制效果均较优。

复配制剂 CMIT/MIT+CBZ、PT+CBZ,与单组份的 CMIT/MIT 和 PT 相比,对可可球二孢、桔青霉和绿色木霉的抑制能力明显提高,与已有研究得出的 CBZ 对可可球二孢具有优异抑菌效果的结论一致^[8]。说明采用复配制剂,有助于提高药剂的抗菌广谱性。另外,复配制剂 CY+CBZ 对链格孢菌的抑菌效果优于 PT+CBZ。

IPBC 的质量分数仅为 0.01% 时,对镰刀菌和链格孢菌就具有较好的抑制作用,当质量分数增至 0.05% 时,对 6 种测试菌的抑制效果均较优。

综上所述,在 10 种药剂中,CMIT/MIT、IPBC 及 CMIT/MIT+CBZ、PT+CBZ 两种复配制剂,对本试验所选变色菌和霉菌的综合抑菌效果较优。

2.2 竹材防变色防霉处理试验

根据抑菌圈试验结果,选择综合抑菌效果较优的 4 种药剂处理竹材,其防变色防霉性能检测结果列于表 4。

1) 防变色性能

从表 4 可看出,未处理对照试样对变色菌无防治效力。随着药剂质量分数的增加,处理试样的吸药量亦逐渐增大,被害值明显降低,防变色性能增强。4 种药剂均在最低质量分数下对镰刀菌具有完全防治效果。

CMIT/MIT 处理竹材吸药量约 1.6 g/m² 时,对可可球二孢和链格孢菌的防治效力均达 100%;CMIT/MIT+CBZ 复配制剂,对可

表 3 药剂的抗菌性能

Tab. 3 Effectiveness of mold and stain resistance chemicals by inhibition zone tests

药剂类别	质量分数/%	抑菌圈直径/mm					
		可可球二孢	串珠镰刀菌	链格孢菌	黑曲霉	桔青霉	绿色木霉
蒸馏水/50%乙醇		0	0	0	0	0	0
CMIT/MIT	0.01	26.9	>64	20.4	24.0	38.7	15.6
	0.05	31.6	>64	30.5	36.2	52.8	21.7
	0.20	51.5	>64	52.9	50.3	66.9	36.9
DCOIT	0.01	17.2	>64	14.4	18.2	23.5	17.7
	0.05	20.3	>64	17.5	23.7	33.2	20.1
	0.20	37.3	>64	25.2	23.2	31.8	21.8
IPBC	0.01	24.7	>64	40.9	27.8	30.1	25.9
	0.02	28.9	>64	40.1	31.5	36.9	27.8
	0.05	44.4	>64	49.4	40.0	50.0	46.7
CY	0.05	—	>64	25.8	17.7	27.1	0
	0.10	—	>64	33.1	20.8	31.5	13.6
	0.15	—	>64	38.9	22.9	33.7	15.7
FTF	0.05	12.8	>64	36.1	19.4	17.3	0
	0.10	16.6	>64	40.7	23.8	21.6	0
	0.15	20.9	>64	43.5	27.7	25.5	0
TFZ	0.05	0	>64	37.3	5.7	12.2	0
	0.10	0	>64	38.4	16.9	10.2	0
	0.15	0	>64	42.1	16.5	13.1	0
PT	0.10	—	>64	28.0	31.2	43.0	23.2
	0.20	—	>64	32.6	29.6	44.3	27.6
CMIT/MIT+CBZ	0.01+0.10	49.8	>64	28.0	18.7	>64	49.5
	0.05+0.10	46.3	>64	36.6	27.8	>64	47.3
	0.10+0.10	55.5	>64	43.8	34.2	>64	55.7
CY+CBZ	0.10+0.10	54.1	43.6	40.8	22.9	57.2	47.8
	0.20+0.10	54.8	50.4	46.2	24.0	58.4	49.7
PT+CBZ	0.10+0.10	52.8	34.7	32.5	27.3	60.8	47.8
	0.20+0.10	54.0	45.1	34.8	28.5	63.1	51.6

注:“—”表示未测试。

表 4 4 种药剂处理竹材的防变色防霉性能

Tab. 4 Effectiveness of stain and mold resistance of samples treated with four selected chemicals

药剂	质量 分数/%	可可球二孢			串珠镰刀菌			链格孢菌			霉菌混合液		
		吸药量/ (g·m ⁻²)	被害 值	防治 效力/%	吸药量/ (g·m ⁻²)	被害 值	防治 效力/%	吸药量/ (g·m ⁻²)	被害 值	防治 效力/%	吸药量/ (g·m ⁻²)	被害 值	防治 效力/%
对照试样	—	—	4	0	—	4	0	—	4	0	—	4	0
CMIT/MIT	0.20	0.67	1	75	0.68	0	100	0.72	0.5	88	0.68	3.3	19
	0.40	1.67	0	100	1.52	0	100	1.56	0	100	1.50	1.5	63
	0.60	2.20	0	100	2.25	0	100	2.40	0	100	2.46	0	100
IPBC	0.10	0.36	1	75	0.38	0	100	0.37	0	100	0.39	0	100
	0.20	0.76	0.5	88	0.74	0	100	0.76	0	100	0.73	0	100
	0.30	1.05	0.3	94	1.01	0	100	1.10	0	100	1.13	0	100
CMIT/MIT +CBZ	0.20+0.35	0.72+1.25	0	100	0.69+1.21	0	100	0.73+1.27	1.5	63	0.70+1.22	0.5	88
	0.30+0.35	1.08+1.26	0	100	1.04+1.21	0	100	1.04+1.22	1	75	1.02+1.19	0.3	94
	0.40+0.35	1.38+1.21	0	100	1.40+1.22	0	100	1.31+1.15	0	100	1.33+1.16	0	100
PT+CBZ	0.15+0.35	0.56+1.30	2	50	0.56+1.30	0	100	1.59+1.37	4	0	0.57+1.34	0	100
	0.20+0.35	0.77+1.34	1	75	0.78+1.36	0	100	0.72+1.26	3.8	6	0.74+1.30	1.8	56
	0.25+0.35	0.83+1.16	0	100	0.91+1.27	0	100	0.92+1.28	1.5	63	0.88+1.23	1	75

可可球二孢具有优异的防治作用;IPBC 对镰刀菌和链格孢菌的防治效果优异,对可可球二孢的防治效力较好;PT+CBZ 复配制剂处理竹材试样,对链格孢菌的防治效果较其他 3 种药剂差。

2) 防霉性能

表 4 显示,对照试样不具有防霉性能,随各药剂质量分数的增加,试样的吸药量增大;除复配制剂 PT+CBZ 外,其他 3 种药剂处理竹材的防霉性逐渐增强。IPBC 对混合霉菌的防治效力最好,其余依次为复配制剂 CMIT/MIT+CBZ、PT+CBZ 及单组分药剂 CMIT/MIT。

综合检测结果来看:用于竹材处理时,IPBC 对变色菌和霉菌的防治作用最显著;CMIT/MIT 在较高质量分数下,对变色菌和霉菌均具有明显的防治作用;复配制剂 CMIT/MIT+CBZ,既提升了药剂对可可球二孢的防治效力,对混合霉菌的防治效果亦有所改善。PT+CBZ 复配制剂的防霉防变色效果相对较差。

3 结论

1) 本试验结果表明,在所选的 10 种药剂中,IPBC 的综合抑菌效果最优,在竹材吸药量仅 0.4 g/m² 左右时,对霉菌和变色菌均具有优异的防治效果,但 IPBC 化合物的稳定性较差,且成本相对较高,限制了其推广应用。

2) CMIT/MIT 处理竹材吸药量约为 1.6 g/m²

时,能够有效防治变色菌,约为 2.5 g/m² 时,可有效防治霉菌;复配制剂 CMIT/MIT+CBZ 处理竹材的防霉防变色性能比 CMIT/MIT 处理竹材明显提高。可进一步对 CMIT/MIT+CBZ 进行开发,如进行竹制品处理工艺特别是后处理工艺研究,确定适宜的处理工艺参数。

3) 针对复配制剂 PT+CBZ,今后可通过提高 PT 的质量分数,或者采用 CY 替代 PT,增强其对链格孢菌的防治效果。

参考文献:

[1] 王文久,辉朝茂,陈玉惠,等. 竹材的霉腐与霉腐真菌[J]. 竹子研究汇刊,2000,19(2): 40-43.

[2] 施振华,骆士寿,李云. 八种防霉剂对橡胶木和竹材霉菌及蓝变菌的毒性试验[J]. 木材工业,1994,8(3): 34-38.

[3] 孙芳利,段新芳,文桂峰,等. CMC 系列防腐剂对毛竹材的防霉效果[J]. Scientia Silvae Sinicae,2006,42(3): 40-43.

[4] 陈利芳,何雪香,马红霞,等. 环保型防霉剂处理竹材的防霉效果[J]. 浙江农林大学学报,2012,29(1): 78-82.

[5] 胡迪,蒋身学. 6 种防霉剂对毛竹重组材的防霉效果比较[J]. 林产工业,2012,39(5): 24-26.

[6] AWP Standard P 40-2008, Standard for 3-iodo-2-propynyl butyl-carbamate(IPBC) [S].

[7] AWP Standard P 39-2008, Standard for 4, 5-dichloro-2-N-octyl-4-isothiazolin-3-one(DCOI) [S].

[8] 王志娟. 木材变色菌的生物学特性及其防治[D]. 北京: 中国林业科学研究院,2005.

[9] 席丽霞,蒋明亮. 高效液相色谱测定多菌灵及三唑处理材的流失性能[J]. 木材工业,2013,27(1): 54-57.

(责任编辑 张一萍、姜征)