

研究与开发

三唑制剂及其铜唑制剂处理材的防腐性能

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: 为开发新型三唑类木材防腐剂,检测己唑醇、氟环唑和三唑醇制剂处理材的防腐性能,并将其分别与铜氨(胺)络合物复配,采用抑菌圈法确定二者的优化配比。检测结果表明,三唑制剂的载药量为 $0.05\sim 0.08\text{ kg/m}^3$ 时,处理材质量损失率 $\leq 5\%$;复配的铜/己唑醇、铜/氟环唑、铜/三唑醇三种铜唑制剂,其优化配比范围分别为 $99\sim 70:1$ 、 $124\sim 70:1$ 、 $49\sim 32:1$,适宜的载药量为 $0.8\sim 1.0\text{ kg/m}^3$ 。

关键词: 己唑醇; 氟环唑; 三唑醇; 铜唑; 复配; 防腐性能

中图分类号: S782.33; TS652

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2015)03-0014-04

Decay Resistance of Wood Treated with Triazole and Copper Triazole Preservatives

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

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

Abstract: To develop new types of triazole wood preservatives, decay resistance of hexaconazole, epoxyconazole and triadimenol were tested by laboratory sand block tests. The optimized ratios of triazoles to copper were determined by inhibition zone tests. The results indicated that the suitable ratio of copper / hexaconazole was between $99:1$ and $70:1$, copper / epoxyconazole between $124:1$ to $70:1$ and copper / triadimenol between $49:1$ to $32:1$. When triazole retention was between $0.05\sim 0.08\text{ kg/m}^3$ and copper triazole retention between $0.8\sim 1.0\text{ kg/m}^3$, the mass loss rate of the treated wood was 5% or less.

Key words: hexaconazole; epoxyconazole; triadimenol; copper triazoles; complex formulation; decay resistance

三唑杀菌剂具有低毒、高效等特点,广泛应用于农作物病害防治。采用三唑水溶性防腐剂处理的木材,不存在有机挥发物(VOC)的释放问题,具有良好的应用前景。目前,应用于木材防腐处理的三唑化合物主要有戊唑醇、丙环唑和环丙唑醇^[1-6],其可与铜氨

(胺)络合物按比例混合,制备木材防腐剂^[7-8]。

笔者前期研究发现^[9],己唑醇(Hex)、氟环唑(Epo)和三唑醇(Tri)对木腐菌具有较优的抑制效果,可用于新型三唑类防腐剂的开发。在此基础上,笔者制备了这3种三唑制剂,检测其处理材的室内防腐性能,并将3种三唑化合物与铜氨(胺)络合物进行复配,先通过抑菌圈试验确定其优化配比,然后制备铜唑制剂,测试其处理材的防腐性能,以期三唑制剂及其铜唑制剂的开发和应用,及相关标准的制定提供依据。

收稿日期: 2014-05-22; 修改日期: 2015-04-08

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题“家装材与室外材增值制造技术与示范”(2012BAD24B02)。

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。

责任作者: 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

1.1.1 制剂配制

1) 三唑类化合物溶液:己唑醇(Hex),质量分数 $\geq 95\%$,淡黄色粉末;氟环唑(Epo),质量分数 $\geq 98\%$,白色粉末;三唑醇(Tri),质量分数 95% ,白色粉末,均外购。

3 种化合物均采用质量分数 50% 的乙醇溶解,备用。

2) 铜氨(胺)络合物溶液:以 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为铜源,以氨水和一乙醇胺为配体,以铜(Cu)为有效成分,配制铜氨(胺)络合物,质量分数 8.69% 。

3) 铜唑制剂:将 3 种三唑化合物溶液,分别与铜氨(胺)络合物溶液进行复配。依据预试验的结果,设定 Cu 与三唑化合物的质量比: $199:1$ 、 $166:1$ 、 $124:1$ 、 $99:1$ 、 $82:1$ 、 $70:1$ 、 $49:1$ 、 $32:1$ 和 $24:1$,共 9 个配比。

将 9 个配比的复配制剂,分别配制成质量分数为 0.05% 、 0.1% 和 0.2% 的溶液;以未添加三唑化合物的铜氨(胺)络合物溶液,用蒸馏水稀释成同样质量分数的溶液,作为复配制剂的对照处理剂。

1.1.2 试菌

1) 褐腐菌,密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*, Gt);2) 白腐菌,彩绒革盖菌(*Trametes versicolor*, Tv)。中国林科院木材工业研究所提供。

1.1.3 试验方法

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) 在培养皿中,以马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)为培养基,接种试菌后,在每个培养皿中放入 4 只牛津杯,用移液管分别滴入 0.25 mL 的处理液,以乙醇溶剂为对照液。

2) 培养皿在 $(28\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 80% 的恒温恒湿箱中培养 2 周后,检测出各抑菌圈的直径,直径愈大,制剂的抑菌性愈好。各试验条件下重复 3 次,检测值取其算术平均值。

1.2 室内防腐试验

分别进行三唑制剂和铜唑制剂处理材防腐性能的检测,检测所用的试材、试菌、处理工艺、检测方法均相同。

1.2.1 试材

针叶树材辐射松(*Pinus radiata*),阔叶树材毛白杨(*Populus tomentosa*),选取健康、无节、年轮分布较均匀的边材,试样规格 $20\text{ mm}(\text{R}) \times 20\text{ mm}(\text{T}) \times 10\text{ mm}(\text{L})$;每种处理条件 6 个试样。每个菌种取一组相应树种素材作为对照组。

1.2.2 制剂配制

依据预试验,筛选出 2 种适宜的制剂用溶剂。

1) 三唑制剂:以水为溶剂制备 Hex 和 Tri 制剂;以 95% 乙醇为溶剂制备 Epo 制剂。依据前期试验结果,设定辐射松和毛白杨处理材的三唑制剂载药量。

2) 铜唑制剂:根据抑菌圈试验结果,设定 Cu 分别和 Hex、Epo、Tri 的配比。CuH 和 CuTr 以水为溶剂,CuE 以 24% 乙醇为溶剂。铜唑制剂的有效成分及其配比见表 1。

表 1 复配制剂有效成分及其配比
Tab. 1 Ratios of active ingredient of copper triazoles

铜唑制剂	有效成分	配比
CuH	Cu、Hex	99:1
CuTr	Cu、Tri	49:1
CuE	Cu、Epo	124:1

1.2.3 试菌 测试菌与抑菌圈试验相同。

1.2.4 处理工艺

将试件气干至含水率约 9% ,称其质量;采用真空浸渍法,前真空 -0.09 MPa 下保持 2 min 后,常压浸渍试样 2 min ,取出试样,用滤纸擦去表面药剂,称其质量。

1.2.5 检测方法

参照 LY/T 1283-1998《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》,计算处理材的载药量(铜唑制剂的载药量为铜和三唑载药量之和);测定处理材的质量损失率。检测结果均取 6 个试样的平均值。

2 结果与分析

2.1 三唑制剂处理材的防腐性能

在本研究设定的 3 种三唑制剂不同载药量水平下,两种试材的载药量实测值及防腐性能检测结果列于表 2。

由表 2 可知,Hex 处理材和 Tri 处理材,即使在最低载药量时,其质量损失率仍可小于 5% ;Epo 处理的辐射松试材在低载药量 $0.06\sim 0.08\text{ kg/m}^3$ 范围

表 2 三唑制剂处理辐射松试材和毛白杨试材的室内防腐性能

Tab. 2 Decay resistance of samples treated with triazole preservatives in lab sand block test

制剂类别	辐射松				毛白杨			
	白腐菌(Tv)		褐腐菌(Gt)		白腐菌(Tv)		褐腐菌(Gt)	
	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失 率/%	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失 率/%	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失 率/%	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失 率/%
Hex	0.06	0.1	0.07	0	0.05	0.7	0.05	0
	0.09	0.3	0.09	0	0.07	0	0.07	0
	0.13	0.1	0.13	0	0.09	0.3	0.09	0
Tri	0.09	0.2	0.09	0	0.07	1.9	0.07	3.6
	0.13	0	0.12	0	0.09	0	0.10	0
	0.18	0	0.18	0	0.13	0	0.14	0
Epo	0.06	0	0.06	0	0.05	0	0.04	9.2
	0.08	0.2	0.08	0	0.06	0	0.06	8.1
	0.12	0.1	0.12	0	0.09	0	0.08	2.5
未处理	0	27.6	0	15.4	0	86.4	0	56.9

内,即可防止腐朽菌的侵蚀,但毛白杨试材需在载药量达到 0.08 kg/m³时,褐腐菌侵蚀质量损失率才能降至 5% 以下。因此,Epo 处理材在室外地上使用时,建议载药量为 0.08 kg/m³。

本试验所选的 3 种三唑制剂处理材的防腐性能均较优,故将其与铜氨(胺)络合物进行复配,制备铜唑制剂。

2.2 铜唑制剂处理材的防腐性能

2.2.1 铜与三唑配比的优化

大量试验表明,在相同配比、相同质量分数时,复配制剂对褐腐菌(Gt)的抑制性更强,对白腐菌(Tv)的抑制效果略差。因此,复配制剂的配比,应根据其对白腐菌(Tv)的抑制效果确定。9 种配比及对照试验中,3 种质量分数的铜唑制剂对 Tv 菌的抑菌效果,见图 1。

从图 1 看出,作为对照的单纯铜氨(胺)溶液的抑菌效果差,其与三唑复配后,铜唑制剂的抑菌效果有不同程度的增强;在相同的 Cu 和三唑化合物配比时,复配制剂的质量分数越高,抑菌效果越好。

图 1a 显示,Cu/Hex 制剂中,Hex 添加比例较低时,其抑菌效果与单纯铜氨(胺)溶液相当,协同抑菌效果不明显;当 Cu 与 Hex 的配比增至 99:1 时,抑菌效果明显增强,质量分数 0.1% 的 Cu/Hex 制剂,其抑菌圈直径就可达 40 mm 以上;二者比例为 70:1 时,抑菌圈直径达到最大;随着 Hex 添加量的继续增加,抑菌圈直径基本不变。

综合考虑成本因素,在满足抑菌效果的前提下,Cu/Hex 制剂配比以 99:1~70:1 为宜。

由图 1b 可知,在铜氨(胺)溶液与 Epo 复配后,其抑菌效果明显增强,且随着 Epo 添加比例的增加,抑菌效果亦逐渐增强。当添加比例为 124:1 时,即使最低质量分数(0.05%)复配的制剂,也能表现出优异的抑菌效果。

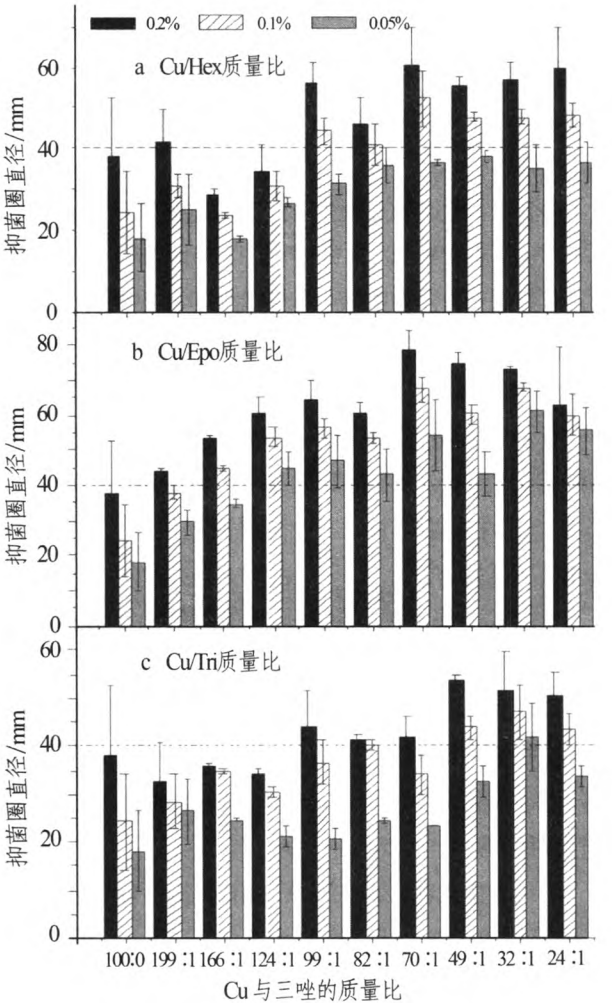


图 1 9 种配比及对照试验中铜唑制剂对 Tv 菌的抑菌效果

Fig. 1 Decay resistance of 9 kinds of copper triazoles and control groups against coriolus versicolor (Tv) by inhibition zone test

当二者配比为 70 : 1 时,抑菌圈直径最大。因此, Cu/Epo 制剂较优的配比范围为 124 : 1~70 : 1。

图 1c 显示,在相同配比时, Cu/Tri 制剂的抑菌效果明显低于 Cu/Epo 和 Cu/Hex。当 Cu 与 Tri 的配比在 99 : 1~70 : 1 范围内,只有较高质量分数(0.20%)的制剂,其对 Tv 菌的抑菌圈直径才略>40 mm;直至 Cu 与 Tri 的质量比达 49 : 1~32 : 1 时,制剂的抑菌效果才明显增强。因此,49 : 1~32 : 1 是 Cu/Tri 制剂较适宜的配比范围。

在本试验中,同等较理想的抑菌效果时,以铜唑制剂中 Epo 添加量最小,其次为 Hex 与 Tri。由此可见, Cu/Epo 是一种高效防腐剂。

2.2.2 铜唑制剂处理材的防腐性能

在铜与 3 种三唑较优的配比下,铜唑制剂处理试材的防腐性能检测结果,列于表 3。

由表 3 可知,在相同载药量下, CuH 和 CuTr 处理材对褐腐菌(Gt)的防腐性能优于白腐菌(Tv);处理辐射松试材对 Tv 菌的防腐性优于毛白杨。当 CuH 处理材的载药量约 1.0 kg/m³、CuTr 处理材的载药量约 0.8 kg/m³时,两种试材的质量损失率均<5%,可在室外地面上使用。

CuE 处理材的防腐性能优于 CuH 和 CuTr,但毛白杨试材在低载药量时会被白腐菌侵蚀,当载药量达 0.89 kg/m³以上,质量损失率才<5%。

3 结论

1) 己唑醇和三唑醇处理材载药量分别为 0.05、0.07 kg/m³时,试样的质量损失率均<5%,合理载药量需进一步试验确定;对于氟环唑,0.08 kg/m³为其处理材在室外地面上使用时的合理载药量。

2) 将三唑化合物与铜氨(胺)溶液复配,可显著

表 3 铜唑制剂处理辐射松试材和毛白杨试材的室内防腐性能

Tab. 3 Decay resistance of samples treated with copper triazoles in lab sand block test

制剂类别	辐射松试材				毛白杨试材			
	白腐菌(Tv)		褐腐菌(Gt)		白腐菌(Tv)		褐腐菌(Gt)	
	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失 率/%	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失 率/%	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失 率/%	载药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失 率/%
CuH	0.70	2.4	0.69	0	0.60	11.0	0.64	0
	0.90	0	0.90	0	0.81	8.6	0.87	0
	1.10	0.4	1.09	0	1.02	4.5	0.98	0
CuTr	0.73	0.1	0.73	0.1	0.66	12.9	0.54	0
	0.92	0	0.93	0	0.85	2.2	0.78	0.1
	1.15	0	1.14	0	1.04	0.8	1.16	0
CuE	0.67	0	0.68	0	0.65	9.1	0.58	0
	0.89	0	0.90	0	0.89	0	0.80	0
	1.08	0	1.10	0	1.02	0	1.09	0
未处理	0	27.6	0	15.4	0	86.4	0	56.9

提高铜制剂处理材的防腐性能。铜/己唑醇、铜/氟环唑、铜/三唑醇的适宜配比范围分别为 99~70 : 1、124~70 : 1、49~32 : 1。铜唑制剂 CuH、CuTr 及 CuE 处理材的适宜载药量范围为 0.8~1.0 kg/m³。

3) 本研究中笔者开发的三种三唑制剂及其铜唑制剂,在设定的载药量及较优的配比范围内,其防腐材性能满足室外地上使用条件。

参考文献:

[1] 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.

[2] Grundlinger R, Exner O. Tebuconazole—a new triazole fungicide for wood preservation[C]//The 21st Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation, Rotorua, 1990.

[3] Valcke A. Suitability of propiconazole (R 49362) as a new-generation fungicide[C]//The 20th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation, Lappeenranta, 1989.

[4] Blow D P. Wood preservative formulations comprising RH-287: US, 0004497[P]. 2009-01-01.

[5] Gerbrand J. C. Synergistic combinations of cyproconazole; CA, 2088714[P]. 2003-10-21.

[6] Higaki M. Wood preservative additive composition; US, 6527982[P]. 2003-03-04.

[7] Williams G, Cornfield J A, Brown J, et al. Preservatives for wood and other cellulosic materials; PCT, WO9302557 [P]. 1993-02-18.

[8] GB/T 27654-2011, 木材防腐剂[S].

[9] 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, 49(7): 123-128.

[10] 覃道春. 铜唑类防腐剂在竹材防腐中的应用基础研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2004.

(责任编辑 张一萍)