

八种防霉剂对橡胶木和竹材霉菌 及蓝变菌的毒性试验*

施振华 骆土寿 李 云

(中国林科院热带林业研究所 广州 510520)

摘要 霉菌和蓝变菌是橡胶木和竹材变质的主要原因之一。八种防霉剂对上述木竹材霉菌及蓝变菌的毒性试验结果表明:祛霉乐防霉剂对霉菌的最低抑制浓度为2~10PPm, 和MECT相当, 对蓝变菌有特效, 防治橡胶木或竹材霉菌和蓝变菌的最低有效浓度为0.2%, 可替代五氯酚钠和进口防霉剂。

关键词 防霉剂; 霉菌; 蓝变菌; 木材; 竹材

霉菌和蓝变菌是导致橡胶木和竹材变质的主要原因之一, 在家具、地板、室内装饰等木竹制品生产中, 防霉防蓝变处理占有重要的位置, 尤其在生产出口产品、及非木材人造板时更为重要。五氯酚同系物及其钠盐对霉菌和蓝变菌效果较好, 但对哺乳动物毒性大并含有微量剧毒物质二恶英。所以自1978年起, 有些国家和地区已禁止或控制使用五氯酚同系物及其钠盐。研究开发低毒防霉剂成为国内外共同关心的课题。角田邦夫报导^[1], 目前世界上正在开发研究的新防霉剂有11种。在加拿大登记使用的新防霉剂有9种, 正在办理申请登记的还有8种^[2]。新西兰商品防霉剂有9种^[3]。国外商品防霉剂的活性成分常为2种或3种杀菌剂的混合体, 常见的有以下5种: (1) 苯噻氰(通用名TCMTB); (2) 二癸基二甲基氯化铵(通用名DDAC); (3) 3-碘-2-丙基-丁基氨基甲酸甲酯(通用名IPBC); (4) 8-羟基喹啉铜(通用名Cu-8 Quinolinalate); (5) 防霉唑(通用名Azaconazole)。近来国内木材和竹材防霉防蓝变研究也有较大进展, 并筛选出一些较有效的防霉剂, 如竹防

II号、新洁尔灭、ACB防腐剂等^[4, 5, 6]。由本所研制, 筛选配制成祛霉乐防霉剂(简称TMO), 由有机杀菌剂和辅助剂复配而成, 粉剂, 可溶于水, 酸性, 有防霉、防蓝变和脱色(霉菌变色)三项功能, 已在海南、广东和浙江设点推广, 并试用于竹材中密度纤维板防霉, 效果较好^[7], 可以替代五氯酚钠或进口防霉剂。本文报导八种防霉剂室内毒性试验结果。

1 材料和方法

1.1 对霉菌最低抑制浓度试验

1.1.1 培养基 采用PDA培养基。

1.1.2 试菌 黑曲霉(*Aspergillus niger*); 黄色曲霉(*Aspergillus sp.*); 绿色曲霉(*Aspergillus sp.*); 木素木霉(*Trichoderma lignorum*); 桔青霉(*Penicillium citrinum*); 球毛壳霉(*Chaetomium globosum*)。

1.1.3 参试防霉剂 见表1。

1.1.4 方法 用移液管将一定量不同浓度的防霉剂药液分别放入已消毒的40ml三角瓶中, 然后倒入45~50℃的培养基40ml, 充分摇匀后加入0.5ml左右的试菌孢子悬浮液, 再摇匀后分装于2个灭菌的培养皿内, 置于25~28℃的恒温培养箱内培养3~5天, 记录霉菌生长情况。

收稿日期 1993-08-09

*本题属1989年国家林业星火计划项目内容, 本所温秋莲、罗水兴同志参加试验工作。

表1 试验用防霉剂

防霉剂	主要成分	剂型	来源
TMO	杀菌剂+辅助剂	水溶性粉剂	热林所林药厂
MECT	苯噻唑+亚甲基-双硫代氰酸酯	20%乳油	比利时 Buckman药厂
SD ₃₄₀	有机锡	液体	东北师范大学
SD ₃₄₁	有机锡	液体	东北师范大学
TBTO	有机锡	液体	大连油漆厂
NaPCP	五氯酚钠	水溶性粉剂	天津大沽化工厂
Cu-8	8-羟基喹啉铜	40%液体	法国产
TBZ	噻菌灵	40%胶悬剂	徐州铜山农药厂

1.2 防霉剂对橡胶木处理材的抗霉、抗蓝变效果试验

1.2.1 培养基 采用PDA培养基。

1.2.2 试菌 黑曲霉、木素木霉、桔青霉和出芽短梗霉(*Aureobasidium pulluans*)共4种霉菌及其组成的混合霉菌。蓝变菌为可球二孢(*Botryodiplodia theobromi* Pat.)。

1.2.3 参试防霉剂 同表1。

1.2.4 方法 用规格50mm×20mm×5mm的气干新鲜橡胶木试块,经高压蒸汽灭菌后,用参试的防霉剂溶液分别进行真空浸注(先抽真空至8.0kPa,保持30min,注入药液,在常压下浸泡至试块沉入药液中)、常压浸泡3min和常压浸泡30s三种方法处理。在无菌操作下再放入培养皿中,培养基上已长满供试霉菌或蓝变菌,用直径3~5mm玻棒将试块架起,以免与培养基直接接触。然后一起放入28±0.5℃,相对湿度80%以上的培养箱中培养28天。每周观察1次,共4次。抗蓝变试验在第4次观察后劈开试块,检查内部是否变黑。观察时记录试块被菌丝感染的程度,以感染评价值 S 及被害值 D 表示。 S 为绝对值,分5级:0—试块上无菌丝体;1—试块表面菌丝体覆盖小于1/4;2—试块表面菌丝体覆盖1/4~1/2;3—试块表面菌丝体覆盖1/2~3/4;4—试块表面菌丝体覆盖大于3/4。

D 为相对值, $D = (S_1/S_0) \times 100$

式中: S_1 为某种药剂某一浓度处理的试块的感染评价值的平均值, S_0 为对照试块的感染评价值的平均值。 S 或 D 越小,药效越大。

1.3 防霉剂处理竹珠的抗霉效果试验

1.3.1 材料 选用浙江省长兴县海峡工艺品厂的半成品竹珠子(椭圆形,约15mm×10mm),参试防霉剂有TMO、Cu-8、SD₃₄₀、NaPCP、MECT共5种。

1.3.2 方法 把参试防霉剂配成几种不同浓度的药液,每一浓度处理竹珠20粒,在常温常压下浸3min,处理前后称重计算吸药量。然后用无盖培养皿盛着,放入相对湿度95%左右、室温条件的霉菌培养箱内接受霉菌侵染,每隔7天观察1次,共4周。按霉变分级进行记载,分级标准如表2。再按上式计算被害值。

表2 霉菌侵染等级划分标准

致霉面积(%)	侵染程度	评价值
0	无霉	0
<50	中霉	1
≥50	重霉	2

2 结果

2.1 对霉菌的最低抑制浓度

参试防霉剂对霉菌的最低抑制浓度见表3。祛霉乐对常见木材表面霉菌的最低抑制浓度为2~10ppm,与3种有机锡相比,祛霉乐对桔青霉有很高毒性,对其余霉菌显得不如3种有机锡。MECT对霉菌的毒性与祛霉乐相仿,而NaPCP和TBZ比祛霉乐低。

表3 七种防霉剂对霉菌的最低抑制浓度(PPm)

防霉剂	黑曲霉	黄色曲霉	绿色曲霉	木霉	桔青霉	球毛壳霉
TMO	10	10	10	2	<1	5
MECT	10	10	10	5	<1	5
SD ₃₄₀	2	2	2	0.5	5	1
SD ₃₄₁	2	2	2	—	5	1
TBTO	2	2	2	—	5	1
NaPCP	50	50	50	10	50	10
TBZ	20	20	20	—	—	10

2.2 橡胶木防霉效果

试块通过真空浸注(吸药液量为345±23kg/m³)、常压浸泡3min(吸药液为195g/m²)、常压浸泡30s(吸药液为90g/m²)的防霉剂药液处理,进行抗霉试验。3种方法处理的试块对混合霉菌的抗霉效力试验结果见表4,真空浸注的试块的抗霉效力观察持续到63天,结果显示:祛霉乐的防霉效力最高,在第63天观测时还未出现霉菌浸染。MECT抗霉效力次之,浸泡30s的试块在第28天的被害值,1%为80,2%为50。0.5%NaPCP真空浸注的试块4周内及常压浸泡的试块2周内防霉有效,真空浸注的试块第35天时评价值达0.7,第63天时已达1.7,防霉失效。0.4%Cu-8和0.05%TBZ抗霉效力较低,浸泡的几乎无效。而清水对照试块在1周内评价值达3.5,2周内即全覆盖浓密霉菌。

表4 混合霉菌对处理试块的评价值和被害值

防霉剂	浓度 (%)	真空浸注		浸泡3min		浸泡30s	
		S	D	S	D	S	D
TMO	0.2	0	0	0	0	1.0	25.0
	0.3	0	0	0	0	0	0
	0.4	0	0	0	0	0	0
MECT	1.0	0	0	0	0	3.2	80.0
	2.0	0	0	0	0	2.0	50.0
Cu-8	0.2ai	0.8	20.0				
	0.4ai			3.7	92.5	4.0	100.0
NaPCP	0.5ai	0	0	0.5	12.5	1.2	30.0
TBZ	0.005ai			4.0	100.0		
	0.010ai			4.0	100.0		
	0.050ai				92.5		
CK	0	4.0		4.0		4.0	

注:表中数值为6个试块平均值,空白表示无试验。
表中浓度凡未注明ai者为商品与水的百分比浓度。

参试药剂较低浓度浸泡3min处理的试块抵抗不同表面霉菌的效力见表5,0.1%祛霉乐对黑曲霉、桔青霉、出芽短梗霉全部有效,对木素木霉2周内有效,0.05%祛霉乐对各种霉菌1周后几乎无效,仅能抑制霉菌的生长侵染速度。其余几种参试防霉剂在

表5 各参试霉菌对处理试块的评价值和被害值

防霉剂	浓度 (%)	黑曲霉		桔青霉		木素木霉		出芽短梗霉	
		S	D	S	D	S	D	S	D
TMO	0.05	1.4	35.0	3.4	85.0	2.8	93.3	0.4	10.0
	0.10	0	0	0	0	0.8	26.7	0	0
MECT	0.05ai	2.2	55.0	0.6	15.0	0	0	0.8	20.0
	0.10ai	0.8	20.0	0	0	1.0	33.3	0.4	10.0
TBZ	0.1ai	1.8	45.0	1.4	35.0	2.6	86.7	3.2	80.0
NaPCP	0.1ai	2.2	55.0	3.6	90.0	1.2	40.0	2.8	70.0
CK	0	4.0		4.0		3.0		4.0	

注:表中数值为6个试块平均值。

0.1%及以下的低浓度对各种参试霉菌的抗霉效果均不及祛霉乐,效果较差。

2.3 橡胶木防蓝变效果

防霉剂处理的试块通过橡胶木蓝变菌侵染试验,结果见表6。从表6显示祛霉乐效力最好,在浸泡30s的试块在1周内有效,超过2周后就陆续被侵染。试块经劈开检查,浓度0.2%、0.3%祛霉乐浸泡30s和浓度0.05%、0.1%浸泡3min的试块在外层2mm

表6 可可球二孢对橡胶木处理试块的评价值和被害值

防霉剂	浓度 (%)	真空浸注		浸泡3min		浸泡30s	
		S	D	S	D	S	D
TMO	0.05			2.2*	55.0		
	0.10			2.4*			
	0.20	0	0	0	60.0	4.0*	100.0
	0.30	0	0	0	0	3.3*	82.5
	0.40	0	0	0	0	2.5*	62.5
MECT	0.05ai			4.0*	100.0		
	0.10ai			4.0*	100.0		
	1.0	0	0	2.8*	70.0	4.0*	100.0
	2.0	0	0	1.7*	42.5	4.0*	100.0
Cu-8	0.2ai	3.2*	80.0				
	0.4ai			4.0*	100.0	4.0*	100.0
NaPCP	0.1ai			4.0*	100.0		
	0.5ai	0	0	0.8*	20.0	4.0*	100.0
TBZ	0.1ai			4.0*	100.0		
CK	0	4.0*		4.0*		4.0*	

注:表中数值为6个试块平均值;有“*”号者表示试块内部变黑;空白为未试验。

左右保持木材原有颜色，内部变黑，形成明显的黑心，若仅浸泡30s，或浓度0.1%以下因吸药量太少，未能形成有效药剂保护层，使内部变色。MECT抗蓝变效力较差，只有真空浸注的试块未受浸染，浓度1%以上、浸泡3min的试块有效期只有1~3周，浸泡30s的试块全无效，Cu-8浸泡3min和30s的几乎无效，0.2%Cu-8真空浸注1周内就被侵染。劈开检查Cu-8处理的试块全部变黑，表面也黑色，表明效力极差。

2.4 竹珠防霉效果

试验用竹珠在室内潮湿环境下吸湿快，相对湿度95%左右的试验箱内3~4天即开始长霉，多为曲霉。处理竹珠的防霉试验结果（见表7）显示：对照处理的竹珠大部分霉变严重，竹珠变黑。祛霉乐处理的效果最好。MECT和NaPCP的处理效果也很好，但NaPCP处理的竹珠表面灰色，无新鲜感。SD₃₄₀在浓度0.2%以上时处理效果明显，浓度达0.8%处理的竹珠即完全不长霉。0.2%Cu-8和0.2%TBZ的处理效果较差。

表7 防霉剂处理竹珠的评价值和被害值

防霉剂	浓度 (%)	干药吸收量 (g/kg)	S	D	备 注
TMO	0.1	0.208	0	0	保持原有颜色
	0.2	0.500	0	0	
	0.4	0.936	0	0	
	0.8	2.296	0	0	
	1.0	2.985	0	0	
SD ₃₄₀	0.05	0.082	1.15	71.9	
	0.1	0.207	0.65	40.6	
	0.2	0.338	0.20	12.5	
	0.4	1.428	0.15	9.4	
	0.8	3.192	0	0	
MECT	0.2	0.456	0.15	9.4	保持原有颜色
	0.8	1.826	0	0	
NaPCP	0.2	0.453	0	0	灰色，无新鲜感
	0.8	1.916	0	0	
Cu-8	0.2	0.340	1.6	100.0	失去原有光泽，变黑
TBZ	0.2	0.544	1.4	87.5	
CK	0	0	1.6		

3 讨论

3.1 有毒有机物污染的控制和防治是 全 世界环境保护的主要内容。据金相灿报导^[10]，有些先进国家规定了优先控制的有毒有机物名单（俗称黑名单），如美国有65类129种（1972），德国有120种（1980），我国环境监测总站周文敏等也提出了优先控制的污染物名单，有14类68种。国内外均把卤代酚类（含二氯、三氯、四氯、五氯代酚）列为优先控制对象。卤代酚类化合物除本身有毒外，常常含有微量多氯代二苯并-p-二恶英（Polychlorinated dibenzo-p-dioxins，简称PCDDs，dioxin，二恶英），这是一类复杂的有机氯化物，对哺乳动物剧毒，并有致癌作用，其中最毒的是四氯代二苯-p-二恶英（简称TCDD）对鼠的LD₅₀（口服）仅0.022mg/kg，毒性比农药对硫磷（1605）还高180多倍。故在木材（竹材）防霉防腐处理时，用低毒药剂取代五氯酚的同系物及其钠盐，已被国内外重视。据悉福建省木材加工部门已停止使用五氯酚钠，但广东和海南仍大量使用五氯酚钠作橡胶木防腐剂。建议出口产品、卧室及餐厅家具首先停止使用，改用TWP等低毒防腐剂^[11]。

3.2 祛霉乐是作者研究配制的新型防霉剂，对哺乳动物的毒性属中毒级，无诱变或致癌作用，由多种有机杀菌剂和辅助剂组成，均不属优先控制的有毒有机物。对常见霉菌的最低抑制浓度，祛霉乐对木霉和桔青霉为2~10ppm，对黑曲霉、黄色曲霉、绿曲霉、珠毛壳霉为5~10ppm，五氯酚钠为10—50ppm。防治橡胶木蓝变菌（可可球二孢）的最低有效浓度，祛霉乐为0.2%，五氯酚钠为0.5%。祛霉乐和进口防霉剂MECT比较，防霉效力相似，但防蓝变效力约高5倍，最低有效浓度前者为0.2%，后者为1%以上。故在原木、锯材和竹制品防霉防蓝变处理中，祛霉乐可以取代五氯酚钠和进口防霉剂。

4 参考文献

1 角田邦夫. 防霉剂的开发动向.木材工业 (日), 1987, Vol.42 (9), 396~401

2 Roger S Smith. Lumber protection today, Lumber protection in the 90's. Forintek Canada Crop, western Laboratory, 1991, 3-13

3 R Wakeling and M E Hedley. Control of sapstain, mould, and decay fungi on freshly cut timber, What's new in Forest Research, New Zealand, Forest Research Institute, 1991, No.211

4 周慧明等. 硼化物与新洁尔灭溶液防治竹制品霉菌. 竹类研究, 1984, No.1

5 汤宜庄、袁亦生. 竹材的防霉试验研究报告. 竹子研究汇刊, 1989, Vol.8, No.4

6 金重为、尤纪雪、何文龙. 新型木材防腐剂的研 究.木材工业, 1990, Vol.4, No.4

7 郭文莉、施振华. 竹材中密度纤维板 (MDF) 防 霉研究.木材工业, 1992, Vol.6, No.3

8 角田邦夫. 低毒性防霉剂的研究 (3)—混合剂防霉 性能的室内试验.木材保存 (日), 1989, Vol. 14 (5); 215~225

9 中村嘉明. 根据JWPA法对新近防霉剂性能的评 价. 木材保存 (日) 1986, Vol.12 (2); 167~ 179

10 金相灿等. 有机化合物污染化学—有毒有机物污 染化学, 清华大学出版社, 9~24, 276~286

11 施振华、谭淑清、骆士寿. 新防腐剂TWP橡胶木 防腐试验. 林业科学, 1992, Vol.28 No.6.

Laboratory evaluation of eight chemicals
as anti-sapstain and anti-mold agents for
rubber wood and bamboo

Shi Zhenhua Luo Tushou Li Yun

(Research Institute of Tropical Forestry, CAF Guangzhou 510520)

Abstract In themes of environmental pollution and toxicity, chlorinated phenols used in wood industry will not be allowed to use in the near future, although their efficiency in controlling sapstain, mould and decay fungi is superior to others. It is great important to search new chemicals which are of potential to prevent from attacking of fungi on rubber wood and bamboo. Eight chemicals, evaluated for controlling this fungi in the laboratory. In controlling sapstain fungi (*Botryodiplodia theobromae* Pat.) of rubber wood specimens, the inhibition concentration TMO is 0.2%, NaPCP 0.5%, MECT over 1%, whereas 0.4% of Cu-8 and 0.1% of TBZ are ineffective. In controlling mould fungi of rubber wood and bamboo specimens, effectiveness of TMO is as good as MECT, better than TBZ, NaPCP. Due to high efficiency, low concentration, low cost and no pollution, TMO is expected to replace chlorinated phenols such NaPCP.

Keywords Anti-mold agents, Mould, Sap-stain fungi, Rubber wood, Bamboo