

大豆蛋白用作水溶性防腐剂中铜的螯合剂的初步研究

卢子强

摘要 大豆蛋白首次被引进于木材防腐处理作为铜的螯合剂。试验结果表明,经过硫酸铜、氨水和大豆蛋白 HM90 处理西黄松(*Pinus ponderosa*)边材,铜的流失有明显减少。在铜氨溶液中加入 8 和 16 kg/m³ 大豆蛋白 HM90 其处理木块经流失试验后的固着率平均分别为起始固着率的 75% 和 66%,由于蛋白对铜的螯合作用,流失处理后的固着率平均增加 40%,最高可达 62%。采用较低浓度的硫酸铜(16 kg/m³),流失处理后的固着率增长幅度达到最大值。但是,用铜蛋白处理的木块对褐腐菌(*Postia placenta*)的防腐效果没有明显提高,有待进一步的改进。

关键词 大豆蛋白; 铜蛋白; 铜的固定; 螯合; 耐淋洗能力; 有效处理浓度; 木材防腐

Soy Protein Used as a Chelant of Copper in Waterborne Preservatives

John Z. Lu

(Iowa State University, IA 50014, U S A)

Abstract A new wood preservative system, in which soy protein was introduced to chelate copper cations, has been investigated. Experimental results indicated that soy protein HM90 greatly improved leaching resistance of copper cations fixed in ponderosa pine sapwood. By adding 8 and 16 kg/m³ of soy protein HM90 in ammoniacal copper sulfate solution, the retention of treated wood after leaching was 70% of initial retention on average. Because of the chelation of soy protein, the retention of copper protein after leaching was increased by 40% on average compared with that without protein. Moreover, lower concentration of copper sulfate was preferred for fixation of copper protein. However, in comparison with copper sulfate, there seemed no significant improvement for copper protein in ponderosa pine blocks on decay resistance to brown-rot fungus *Postia placenta*. The threshold retention of unleached blocks treated with copper protein was as the same as the treated only with copper sulfate. Further investigations and improvement were suggested.

Keywords Soy protein; Copper proteins; Chelating; Fixation; Leaching resistance; Threshold retention; Wood preservation

1 前言

木材是一种可再生的自然资源,是人类生存和发展的重要材料,但易遭受木腐菌、昆虫和海生钻孔动物的破坏。据统计,美国每年由木腐菌和昆虫所造成的木材损失高达 40 亿美元^[1]。因此,木材防腐工业在美国人的生活中占有很重要的地位。据资料统

计^[2],美国 1988 年的木材防腐工业产量为 1 200 余万 m³,占世界总产量的 70%,到 1993 年,达到 1 700 余万 m³。

尽管许多木材防腐剂,如杂酚油,铬铜砷盐(CCA),酸性铬铜盐(ACC),铜氨砷盐(ACA)等等,能有效地保护木材,但它们对人体健康和环境危害很大,砷盐和铬盐是人体致癌物质;杂酚油和五氯苯酚也可能对人体具有致癌作用^[2]。因此,许多西方国家如瑞典、丹麦和芬兰先后禁止杂酚油和五氯苯酚用作木材防腐剂,CCA 和 ACA 以及其它铬、砷类化合物今后也将会在欧洲共同体国家中禁止使用。随着

收稿日期: 1998-02-16

本文作者: 原南京林业大学讲师, 现在美国爱阿华州立大学。

本文为第三届美洲生物物质会议(The Third Biomass conference of Americas Montreal Quebec Canada August 24 ~ 29, 1997)所录用, 题目和文中某些内容有所变更。

对环境和人体健康保护的呼声日益高涨,美国今后也将逐步限制和取代这些防腐剂。在九十年代,非铬、砷类防腐剂的研究和应用将代表整个世界木材防腐工业的发展趋势,并将在下一世纪初得到进一步发展^[1]。

在传统的水溶性木材防腐剂中,硫酸铜、氯化铜和其它铜类防腐剂(包括锌在内)有效地抑制大多数菌种对木材的破坏,而且铜和锌对人体和环境的毒性较低^[3-4]。但是,铜类防腐剂的最大缺点是对耐铜、锌的木腐菌缺乏有效的抑制作用。此外,某些铜类防腐剂的耐淋洗能力(Leaching resistance)较差,例如,经过两个多星期的流失试验硫酸铜的固着率低于 50%^[5-6]。对于南方黄松(*Pinus spp.*)边材,硫酸铜的有效处理剂量(Threshold retention)为 7.2 kg/m³,但经过流失试验后由于大部分铜离子的流失,有效处理剂量需要成倍地增加才能达到木材防腐要求^[7]。

蛋白与矿类物质(如铜和锌)的螯合结构已进行了广泛的调查,但是目前大部分研究集中于人体和其它动物对蛋白的营养要求以及新陈代谢功能等方面。铜可与蛋白中的氨基酸螯合形成铜蛋白,它们可以分为四种不同的螯合物,其中包括三种二价铜化合物 Cu(II)和一种一价铜化合物 Cu(I)^[8]。目前铜蛋白的研究和应用主要限于食品和动植物中存在的微量铜与蛋白的螯合功能方面^[9-10]。

早在五十年代, Horsfall^[11] 和 Barchler^[12] 等提出了利用金属螯合物改进木材防腐性能的建议。例如,在碱性条件下,通过用乙二胺四丙酸(EDTP)螯合木材中的微量金属元素(如铜、锌、锰和镁),并根据这一螯合物的水溶性从木材中除去或减少这些对木腐菌生长必不可少的微量元素,从而达到提高木材防腐能力的目的^[12]。其它螯合物也曾在木材防腐研究中进行了尝试。例如,松脂中的木枞酸与硫酸铜反应生成枞酸铜螯合物。这一螯合物已被证明对耐铜的褐腐菌—桑生卧孔菌(*Postia placenta*)具有很好的抑止效果^[13]。另有报道,火炬松(*Pinus teada*)树皮浸提的单宁与氯化铜一起浸渍处理的木材,对木腐菌—密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*)和彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)具有较好的防腐性能^[14]。

根据郭梦麟先生提出的假设:大豆蛋白可引进于木材中用作铜的螯合剂,本研究试图采用这一螯合剂以提高铜类防腐剂中的铜在木材中的固着率,从而有效地提高木材的防腐性能,以祈能达到用这种低毒的新型防腐体系去取代上述的 CCA, ACA, ACC 等有毒防腐剂的目的。根据初步试验结果,大豆蛋白确实提

高铜在木材中的固着率,而且铜蛋白有可能有助于提高木材的防腐能力。目前,这一新型防腐体系正在美国衣阿华州立大学进行深入研究。本文是对这一研究课题的初步报道,其内容是:(1)测定用该防腐体系处理的木材的耐淋洗能力;(2)测定对 *Postia placenta* 的防腐效果。

2 试验材料和方法

2.1 试验材料

(1)木材样品 西黄松(*Pinus ponderosa*)边材(窑干),试块尺寸为 1.9 cm×1.9 cm×1.9 cm。

(2)防腐剂和助溶剂 硫酸铜(CuSO₄),化学纯,无水,粉末状;氨水(NH₃·xH₂O),化学纯,溶液,浓度 28%~30%。

(3)大豆蛋白 HM90 由美国 Archler Daniels Midland 公司提供,呈粉末状,蛋白含量 50%。

(4)试验菌种 桑生卧孔菌[*Postia placenta* (Madison 698)]

所有木块置于烘箱中保持在 83 °C±2 °C 温度下干燥 10~12 小时达到恒重后称重记录,然后在压力容器用满细胞法^[4]对干燥的木块进行浸渍处理。防腐溶液的配方参见表 1 和表 2。试验分两个步骤进行:①首先对浸在防腐溶液中的木块进行真空处理(负压接近于 0.1 MPa)三十分钟后卸去真空;②待真空度为零时用压缩空气对防腐溶液中的木块加压至 0.9 MPa 并保持三十分钟。浸渍处理完毕,木块重新干燥达到恒重后记录数据。然后根据美国木材防腐协会标准^[15]对处理的木块进行流失试验和防腐试验。流失试验在室温中进行,先将已浸注至饱和状态的木块数块放置于密封的玻璃瓶中并加入蒸馏水,加水量按每块木块 50 毫升水计算,每隔 24 小时更换一次同等量的新鲜蒸馏水,整个流失试验需持续两个星期。然后将木块干燥至恒重并记录数据。在防腐试验中,每两块木块置于一个密封的土壤木块防腐试验瓶中,并在温度 27 °C 和相对湿度 80% 的恒温恒湿环境中持续十二个星期。防腐试验结束后,将木块从瓶中取出,除去表面附着的菌丝,烘干至恒重并计算木块的腐朽损失百分率,依此可确定硫酸铜的有效处理剂量。防腐剂固着率、木材损失百分率和有效处理剂量的计算方法参见上述标准。

菌种的培育和移植采用如下方法:首先将 *Postia placenta* 菌种放入密封的盛有琼脂培养基的培养皿中培养三个星期。然后将菌种移种至防腐试验瓶中的木片载体上。该木片已预先在 4% 的琼脂溶液中

进行过沸腾浸渍处理。所有防腐试验瓶必须放置于与上述防腐试验相同的恒温恒湿环境中培养二至三个星期,直至木片上形成均匀柔软的白色菌丝层^[15-16]。接种移种工作要求在无菌箱中进行。在进行移种工作和防腐试验前,必须对所有防腐试验瓶进行严格的消毒处理,杜绝污染。每次消毒时要求防腐试验瓶和样品在蒸汽压力为 1.5 MPa 和温度为 200℃的条件下保持二十分钟。

本试验设计选用三十三个不同的试验配方。每个配方处理 6 块木块,加上 18 块木块作空白试验用,总共 216 个木块。试验设计参见表 1 和表 2。

表 1 防腐处理试验设计(未经过流失试验)

Tab. 1 Experimental design without leaching

防腐处理 编 组	处理木块 数 量	防腐溶液配方 *
空白试验	18	—
1	6	CuSO ₄ (5)
2	6	CuSO ₄ (8)
3	6	CuSO ₄ (11)
4	6	CuSO ₄ (14)
5	6	CuSO ₄ (18)
6	6	CuSO ₄ (21)
7	6	CuSO ₄ (24)
8	6	CuSO ₄ (5)+HM90(8)
9	6	CuSO ₄ (8)+HM90(8)
10	6	CuSO ₄ (11)+HM90(8)
11	6	CuSO ₄ (14)+HM90(8)
12	6	CuSO ₄ (18)+HM90(8)
13	6	CuSO ₄ (21)+HM90(8)
14	6	CuSO ₄ (24)+HM90(8)
15	6	CuSO ₄ (5)+HM90(16)
16	6	CuSO ₄ (8)+HM90(16)
17	6	CuSO ₄ (11)+HM90(16)
18	6	CuSO ₄ (14)+HM90(16)
19	6	CuSO ₄ (18)+HM90(16)
20	6	CuSO ₄ (21)+HM90(16)
21	6	CuSO ₄ (24)+HM90(16)

*括弧中为浓度,其单位为 kg/m³。

3 试验结果和讨论

3.1 起始保持量(Initial Retention)

防腐处理木材的起始保持量随着硫酸铜浓度的增加而增加。通过用不同浓度的硫酸铜溶液处理西黄松木块,发现处理木块的起始保持量与硫酸铜的浓度呈现线性关系(表 3)。例如,在不加蛋白的情况下,当硫酸铜的浓度为 4.8 kg/m³ 时,处理木块的起始保持量达到 1%W/W;当硫酸铜浓度增加到 24 kg/m³,起始保持量提高到约 7%W/W。

加入大豆蛋白有利于提高处理木块的起始保持量(表 3)。在硫酸铜溶液中加入大豆蛋白 HM90 后,

表 2 防腐处理试验设计(经过流失试验)

Tab. 2 Experimental design with leaching

防腐处理 编 组	处理木块 数 量	防腐溶液配方 *
空白试验	18	—
1	6	CuSO ₄ (11)
2	6	CuSO ₄ (16)
3	6	CuSO ₄ (19)
4	6	CuSO ₄ (24)
5	6	CuSO ₄ (11)+HM90(8)
6	6	CuSO ₄ (16)+HM90(8)
7	6	CuSO ₄ (19)+HM90(8)
8	6	CuSO ₄ (24)+HM90(8)
9	6	CuSO ₄ (11)+HM90(16)
10	6	CuSO ₄ (16)+HM90(16)
11	6	CuSO ₄ (19)+HM90(16)
12	6	CuSO ₄ (24)+HM90(16)

*括弧中为浓度,其单位为 kg/m³。

起始保持量在硫酸铜浓度低于 11 kg/m³ 情况下增长幅度很大。例如,当硫酸铜浓度为 5 kg/m³,加入 8 和 16 kg/m³ HM90,与不加 HM90 相比,起始保持量分别增加 95%和 153%。但当硫酸铜浓度大于 14 kg/m³,起始保持量增长幅度急剧下降,例如,当硫酸铜浓度为 24 kg/m³,加入 8 和 16 kg/m³ HM90,起始保持量仅分别增加 7%和 22%。因此,铜蛋白的固定适宜在低浓度的硫酸铜溶液和大豆蛋白 HM90 情况下进行。其主要原因可能是高浓度的硫酸铜溶液,其 pH 值低于 11,使得蛋白不能在溶液中均匀分布,甚至蛋白由于溶解度下降而产生沉淀。同时由于 HM90 中的不溶性碳水化合物和非碳水化合物(纤维素、半纤维素和木素等)占蛋白质总重量的 21%^[17],随着蛋白加量的增大,防腐液中的不溶性物质浓度也增加。而且,它们有可能在浸渍处理木材时堵塞木材的内部通道(如管胞腔和树脂道等)阻碍铜离子和蛋白分子渗入木材中。因此,蛋白在溶液中的均布性和溶解度以及不溶性物质的含量将直接影响铜蛋白的起始保持量。

3.2 耐淋洗能力

这一新型防腐体系表明,随着蛋白加量的增加,防腐处理木块的耐淋洗能力提高。而且,蛋白加量越大,防腐处理木块的固着率越大(表 4 和图 1)。例如,当硫酸铜浓度为 11 kg/m³,加入 8 和 16 kg/m³ HM90,流失处理木块的固着率分别为 2.7%W/W 和 3.2%W/W,比不加蛋白分别增加 31%和 51%。但是,铜蛋白固着率的增长幅度与蛋白加量和硫酸铜浓度有关(图 2)。随着蛋白加量的增加,在采用同一硫酸铜浓度的条件下,与不加蛋白相比铜蛋白的固着率

表 3 用硫酸铜和大豆蛋白 HM90 处理的西黄松木块的防腐试验结果(未经流失试验)

Tab. 3 Experimental results of decay test for ponderosa pine sapwood treated with copper sulfate and soy protein HM90 without leaching				
防腐处理 编 组	处理木块 数 量	防腐溶液配方 ^a	起始保持量 (%W/W) ^b	木材损失百分比 (%) ^c
空白试验	18	—	—	50. 33(40. 77/ 55. 79)
1	6	CuSO ₄ (5)	1. 16	43. 16(32. 13/ 50. 23)
2	6	CuSO ₄ (8)	2. 11	35. 90(27. 95/ 42. 32)
3	6	CuSO ₄ (11)	3. 09	37. 87(31. 79/ 44. 32)
4	2 ^d	CuSO ₄ (14)	4. 07	39. 61(37. 88/ 41. 33)
5	6	CuSO ₄ (18)	5. 02	24. 41(14. 55/ 32. 32)
6	6	CuSO ₄ (21)	6. 07	17. 03(6. 84/ 32. 04)
7	6	CuSO ₄ (24)	6. 93	5. 34(3. 15/ 7. 53)
8	6	CuSO ₄ (5)+HM90(8)	2. 30	45. 83(40. 13/ 49. 82)
9	6	CuSO ₄ (8)+HM90(8)	3. 30	40. 24(33. 72/ 48. 78)
10	6	CuSO ₄ (11)+HM90(8)	4. 08	41. 45(34. 96/ 53. 44)
11	6	CuSO ₄ (14)+HM90(8)	4. 80	37. 58(31. 10/ 41. 48)
12	6	CuSO ₄ (18)+HM90(8)	5. 93	32. 02(13. 51/ 48. 36)
13	6	CuSO ₄ (21)+HM90(8)	6. 33	27. 84(15. 59/ 34. 53)
14	6	CuSO ₄ (24)+HM90(8)	7. 13	6. 99(3. 31/ 13. 35)
15	6	CuSO ₄ (5)+HM90(16)	3. 02	37. 10(34. 36/ 42. 08)
16	6	CuSO ₄ (8)+HM90(16)	4. 30	37. 39(29. 72/ 41. 95)
17	6	CuSO ₄ (11)+HM90(16)	5. 20	37. 53(33. 22/ 41. 04)
18	6	CuSO ₄ (14)+HM90(16)	5. 89	40. 92(32. 38/ 46. 09)
19	6	CuSO ₄ (18)+HM90(16)	6. 78	37. 35(26. 08/ 41. 95)
20	6	CuSO ₄ (21)+HM90(16)	7. 67	12. 06(4. 31/ 30. 52)
21	6	CuSO ₄ (24)+HM90(16)	8. 16	5. 24(3. 90/ 10. 18)

^a 括弧中为浓度, 其单位为 kg/m³; ^b 留存于木材中的防腐剂重量与木块恒重的百分比; ^c 括弧中的分子为最小损失百分比, 分母为最大损失百分比; ^d 其它样品被污染。

增长幅度也保持增加。但是, 硫酸铜的浓度直接影响铜蛋白固着率的增长幅度。在采用低浓度硫酸铜的条件下, 铜蛋白的固着率增长幅度随着硫酸铜浓度的增加而增加, 并在硫酸铜浓度为 16 kg/m³ 时达到最大值。但当硫酸铜浓度大于 16 kg/m³, 固着率增长

幅度呈现下降趋势(图 2)。例如, 当硫酸铜浓度达到 24 kg/m³, 加入 16 kg/m³ HM90, 铜蛋白的固着率增长幅度仅为 29%。这一现象可能是由于前述的高浓度硫酸铜使蛋白的溶解度和均布度下降, 从而减少蛋白和铜在处理木材中的固着率。

表 4 用硫酸铜和大豆蛋白 HM90 处理的西黄松木块的防腐试验结果(经过流失试验)

Tab. 4 Experimental results of leaching and decay test for ponderosa pine sapwood treated with copper sulfate and soy protein HM90					
防腐处理 编 组	处理木块 数 量	防腐溶液配方 ^a	起始保持量 (%W/W) ^b	固着率 (%W/W) ^b	木材损失百分比 (%) ^c
空白试验	18	—	—	—	50. 33(40. 77/ 55. 79)
1	5 ^d	CuSO ₄ (11)	3. 01	2. 14	30. 38(27. 54/ 33. 15)
2	6	CuSO ₄ (16)	4. 03	2. 69	32. 44(22. 38/ 37. 40)
3	6	CuSO ₄ (19)	4. 71	3. 10	27. 43(23. 14/ 33. 15)
4	6	CuSO ₄ (24)	6. 45	4. 14	24. 27(20. 16/ 28. 59)
5	4 ^e	CuSO ₄ (11)+HM90(8)	3. 38	2. 70	32. 89(22. 36/ 38. 65)
6	5 ^d	CuSO ₄ (16)+HM90(8)	4. 68	3. 54	34. 84(31. 05/ 40. 41)
7	6	CuSO ₄ (19)+HM90(8)	6. 22	4. 53	29. 08(21. 00/ 34. 16)
8	6	CuSO ₄ (24)+HM90(8)	6. 78	4. 88	26. 34(16. 51/ 36. 30)
9	4 ^e	CuSO ₄ (11)+HM90(16)	4. 82	3. 16	41. 09(32. 11/ 48. 59)
10	6	CuSO ₄ (16)+HM90(16)	6. 36	4. 24	37. 90(33. 81/ 41. 66)
11	6	CuSO ₄ (19)+HM90(16)	7. 26	4. 76	35. 59(27. 05/ 38. 58)
12	6	CuSO ₄ (24)+HM90(16)	8. 37	5. 44	38. 43(23. 57/ 48. 77)

^a 括弧中为浓度, 其单位为 kg/m³; ^b 留存于木材中的防腐剂重量与木块恒重的百分比; ^c 括弧中的分子为最小损失百分比, 分母为最大损失百分比; ^d 一个样品被遗失; ^e 其它样品被污染。

耐淋洗能力的提高主要是由于铜离子除了被木素、纤维素和树脂等固定外, 它还与蛋白分子形成配位化合物。铜离子主要以二价键形成与负电性元素(氮、氧和磷等)或其它电子对提供者形成螯合物。由于二价铜离子的次外层电子轨道为 d⁹, 它以 d²sp³ 的

杂化方式与六个电子对提供者螯合, 并在 Jahn-Teller 效应作用下形成较稳定的八面体结构^[18]。因此, 铜蛋白在木材中可能有如下两种固定方式: ①铜离子与蛋白分子间形成的配位化合物; ②铜离子与蛋白分子以及木素、纤维素形成的配位化合物(图 3)。在这些

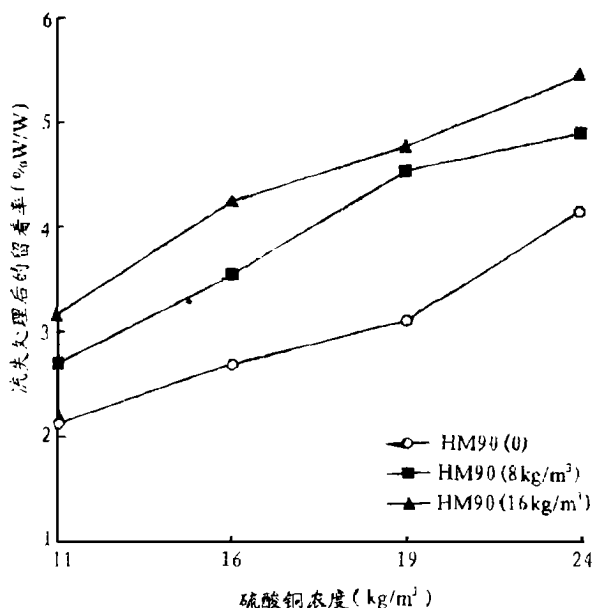


图 1 用硫酸铜和大豆蛋白 HM90 处理的西黄松边材的耐淋洗能力

Fig. 1 Leaching resistance of ponderosa pine sapwood blocks treated with copper sulfate and soy protein HM90

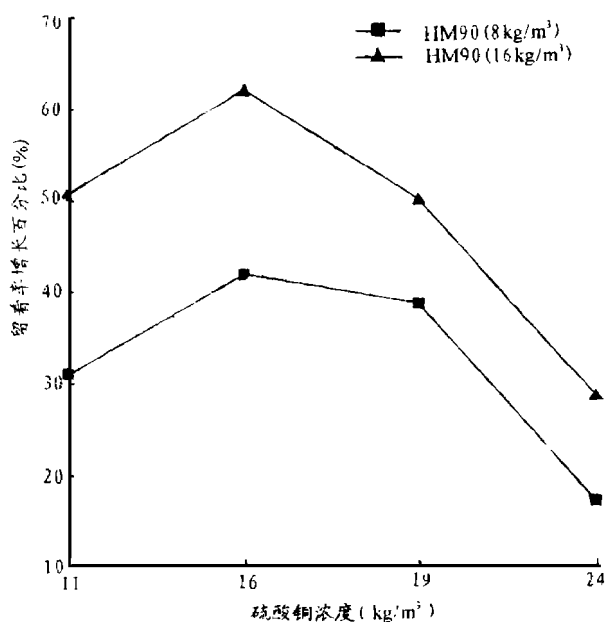


图 2 用硫酸铜和大豆蛋白 HM90 处理的西黄松边材的固着率增长幅度与硫酸铜浓度和蛋白加量之间的关系

Fig. 2 Relationship of retention after leaching with copper sulfate and protein concentrations for treated ponderosa pine sapwood blocks

配位化合物中,铜离子主要与氨基酸中的氮原子和木材羟基中的氧原子形成螯合物。通常,二价铜离子可与两个蛋白分子和两个水分子形成蛋白-铜-蛋白螯合结构;也可与一个蛋白分子和木素或纤维素以及两个水分子形成蛋白-铜-木材的八面体结构(图 3a, b)。

有时,二个铜离子还可能与四个或多个蛋白分子形成连锁结构(图 3c)。在木材中,蛋白-铜-蛋白螯合物直接沉淀在木材的管胞腔、树脂道和其它较大的内部空隙;而蛋白-铜-木材螯合物可能主要分布于木材表层。因此,这些非水溶性的铜蛋白螯合物的形成有助于提高防腐处理木块的耐淋洗能力。

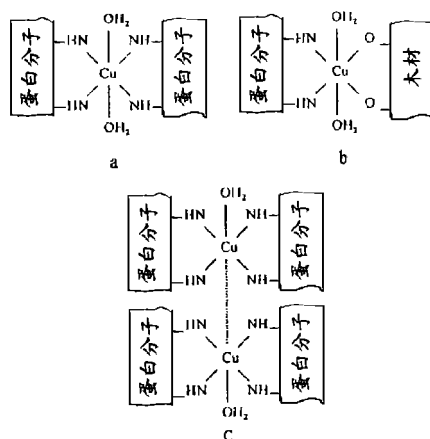


图 3 铜蛋白在木材中的假设螯合形式

a. c. 蛋白-铜-蛋白螯合结构, b. 蛋白-铜-木材螯合结构

Fig. 3 Hypothetical chelating structures of copper protein in wood treated with ammoniacal copper sulfate and soy protein HM90

3. 3 有效处理浓度

试验结果表明,在防腐溶液中不加大豆蛋白的情况下,对于未经过流失试验的防腐处理木块,硫酸铜的有效处理浓度为 24 kg/m^3 (图 4)。对于仅用硫酸铜处理的木块,当硫酸铜浓度小于 5 kg/m^3 , *Postia placenta* 严重破坏木材;但随着硫酸铜浓度的增加木材损失逐渐下降。当达到有效处理浓度时,木材损失仅为 5%。

但是,用铜蛋白处理的木材具有不同的抗腐特性。当硫酸铜浓度小于 21 kg/m^3 ,木材损失仍保持在 30% 左右。但当接近有效处理浓度时,木材损失急剧下降并在有效处理浓度处达到最小值(图 4)。对于未经过流失试验的防腐处理木块,加入 8 和 16 kg/m^3 HM90,硫酸铜的有效处理浓度均为 24 kg/m^3 ,与不加蛋白的情况完全相同。目前尚不清楚为什么在加入大豆蛋白 HM90 的条件下硫酸铜浓度在接近有效处理浓度时,木材的损失仍高达 30%。这一现象可能与铜和蛋白在木材中的固定、螯合方式以及分布情况有密切关系。需要今后采用分析化学方法来解决这一问题。

经过流失处理后,用硫酸铜或铜蛋白处理的木块对 *Postia placenta* 具有一定的防腐能力,但本试验不

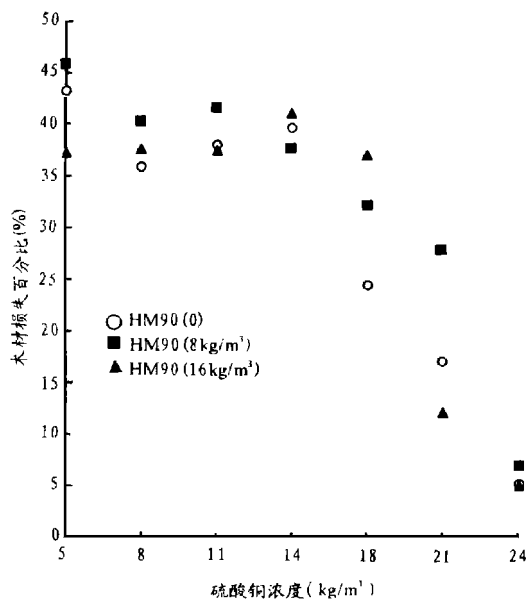


图 4 用硫酸铜和大豆蛋白 HM90 处理的西黄松边材的防腐能力(未经过流失试验)

Fig. 4 Fungal resistance of unweathered ponderosa pine sapwood blocks treated with copper sulfate and soy protein HM90

能确定在这两种处理条件下的硫酸铜的有效处理浓度。

3.4 蛋白对木材防腐性能的影响

虽然大豆蛋白有效地使铜离子固定在木材中,但同时也带来潜在的危险性:在木材中未与铜螯合的大豆蛋白成为木腐菌的营养物质。试验结果也证实,大豆蛋白在防腐溶液中加量越大,处理木材的损失越大(图 5)。因此,大豆蛋白 HM 90 作为硫酸铜的螯合剂直接影响防腐处理木材的抗腐能力。其可能的原因:①过量的蛋白(未与铜螯合)在流失试验后残留在木材中,成为木腐菌的营养物质;②存在于蛋白中的不溶性物质减少铜与蛋白以及木素、纤维素的螯合机会,从而减少铜的留着率;③过量的蛋白分子干扰铜与木素、纤维素和树脂的螯合,从而减少木材成分对铜的固定;④ *Postia placenta* 对某些铜蛋白具有一定的降毒解毒能力。

4 结论和建议

4.1 在硫酸铜溶液中加入大豆蛋白 HM 90 作为铜的螯合剂,有助于提高防腐处理木材的耐淋洗能力。加入 8 和 16 kg/m³ HM90,与不加蛋白相比,处理木材中防腐剂的固着率分别平均提高 32%和 48%。

4.2 低浓度的硫酸铜有利于提高铜蛋白的起始保持量和流失处理后的固着率。当硫酸铜浓度为 16 kg/

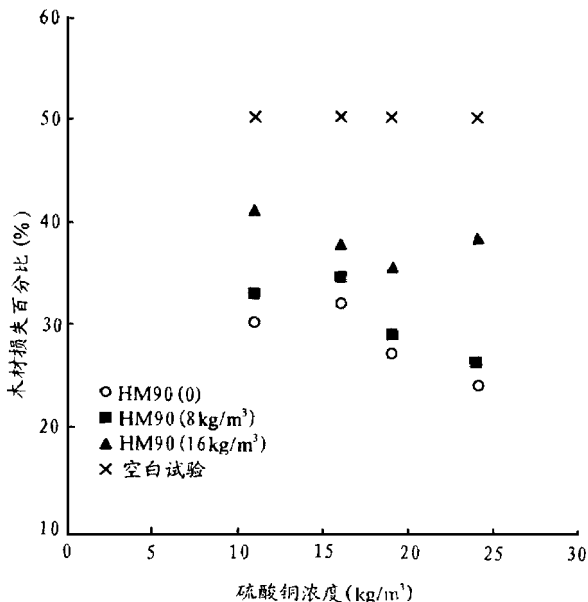


图 5 用硫酸铜和大豆蛋白 HM90 处理的西黄松边材的防腐能力(经过流失试验)

Fig. 5 Fungal resistance of ponderosa pine sapwood blocks treated with copper sulfate and soy protein HM90 after leaching

m³,铜蛋白在流失试验后的固着率的增长幅度达到最大值。

4.3 对于未经过流失试验的防腐处理木块,加入或不加入大豆蛋白,硫酸铜的有效处理浓度均为 24 kg/m³。

4.4 采用大豆蛋白 HM 90 螯合的铜蛋白在本试验中未达到预期的防腐效果。

今后需要进一步研究蛋白与铜的螯合效率以及硫酸铜浓度与蛋白加量的相互关系。例如,蛋白与硫酸铜,蛋白与铜的最佳配比,被蛋白所螯合的铜占所有在木材中被固定的铜的百分率等等。

为了进一步提高这一新型防腐体系的防腐能力,笔者建议:可从如下几个方面作进一步探讨:①选用高纯度的蛋白种类作为铜的螯合剂,以减少非水溶性物质对防腐处理的影响。例如,选用蛋白含量高的品种如 Arcorn VF (70%)和 Arpro 2100 (90%);②采用铜与硼的混合防腐剂,如硫酸铜与硼酸或硼砂混合溶液,以提高防腐处理木材对耐铜木腐菌的抗腐能力;③加入某些防水性物质,如石蜡乳化剂,PF、MF 和其它防水胶粘剂,以提高蛋白的耐水性能;④加入某些蛋白改性剂和交联剂,如二硫化碳,亚乙基三硫代碳酸酯,硫脲和黄原酸钾等等,以进一步提高蛋白的防水耐候性能^[19]。

(下转第 26 页)

结果表明, 马占相思木材吸药液量较马尾松和橡胶木少, 5 天内的日平均吸药液量最大, 5 天后减缓; 而马尾松和橡胶木则在头 3 天吸药液量最多, 3 天后减慢。试材用热槽(90 °C)、冷槽(约 30 °C)各处理 2 h 的结果显示, 马尾松吸药液量最大, 马占相思最低, 仅有 142. 52 kg/m³。半定量法即加压到 0. 5 MPa 保压 35 min 的工艺, 处理的试材其吸药液量依次是橡胶木最大, 马尾松次之, 马占相思最少, 仅 157. 32 kg/m³。

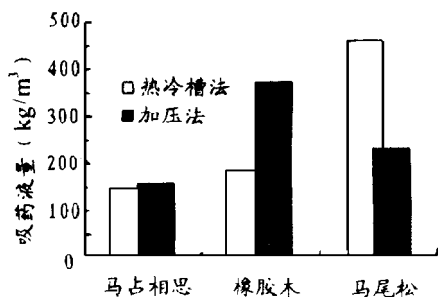


图 2 热冷槽法和半定量法处理试材的药液吸收量

Fig. 2 Solution absorption of samples treated by hot and cold bath process and Lowry process

3. 4. 2 防腐剂的渗透深度 上述三种方法处理过的试材测定吸药液量后充分气干, 然后在试材中部锯

断, 横截面涂显色剂, 比色测定木材中防腐剂成分硼、铜的透入深度和均匀度, 结果表明三种防腐处理方法处理过的马占相思、马尾松、橡胶木试块, 硼、铜均全透, 但显色均匀度稍有不同, 马占相思材心部与外层一样均匀, 橡胶木局部不均, 马尾松早晚材明显区别, 这些表明马占相思木材属较易浸注的木材。

4 结论

4. 1 5 年生的马占相思人工林木材天然耐腐性、耐久性较差, 边材属不耐腐级, 心材属稍耐腐级, 野外抗蚁性差, 耐久年限小于 2 年, 属不耐久等级木材。

4. 2 马占相思人工林木材浸注性较强, 可以采用常温常压浸泡法、热冷槽法和半定量法进行防腐处理。

4. 3 试验使用的 CCB、TWP 和 BU 三种防腐剂处理的马占相思木材, 其耐腐性均有较大程度的提高, 浓度 3 % 的三种防腐剂分别处理的试样, 其耐腐等级均提高二级, 达到强耐腐级(1 级); 0. 50 % ~ 2. 00 % CCB 处理的试样, 其耐腐性提高到耐腐级(2 级)。三种防腐剂均具低毒性、水溶性的特点, 作为马占相思木材防腐剂具有发展潜力。

(上接第 23 页)

5 参考文献

- Barnes H M and Murphy R J. Wood Preservation; the Classics and the New Age. Forest Prod. J., 1995 45(9): 16 ~ 25
- United Nations Environment Programme (UNEP). Environmental Aspects of Industry Wood Preservation; A Technical Guide. United Nations Publication, 1994
- Stamm A J. Wood Cellulose Science. Ronald Press Co., New York, 1964
- Hunt G M and Garratt G A. Wood Preservation. Macgraw-Hill Book Co., New York, 1967
- Barchler R H and Roth H G. Laboratory Leaching and Decay Tests on Pine and Oak Blocks Treated with Several Preservatives Salts. Proc., American Wood-Preserv. Assoc., 1956, 52: 24 ~ 33
- Bland D E. Sorption of Copper by Wood Constituents. Nature 1963, 200(4903), 267
- Goldsein I S, Dreher W A. and Jeroski E B. Preservation Action of Bound Copper and Zinc. Forest Prod. J., 1961, 11(3): 128 ~ 130
- Bertini I, Messori L and Viezzoli M S. Copper Proteins. In: Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids. Bioinorganic Chemistry (G. Berthou, Ed.), Vol. II. Marcel Dekker Inc. New York, 1995, 156 ~ 174.
- Solomon, E I. Binuclear Copper Site; Hemocyanin, Tyrosinase and Type 3 Copper Oxidases. In: Copper Proteins (T. G. Spiro, Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1981, 42 ~ 108.
- Sanders-Loehr J. Investigation of Type 1 Copper Site Geometry by Spectroscopy and Molecular Design. In: Bioinorganic Chemistry of Copper (K. D. Karlin and Z. Tyeklar, Ed.), Chapman & Hall, New York, 1993, 51 ~ 63
- Horsfall J G. Principles of Fungicidal Action. Chronica Botanica Com., Waltham, Mass, 1956
- Barchler, R. H. Improving Wood's Durability; through Chemical Modification. Forest Prod. J., 1959, 9(5): 166 ~ 171
- McNight T S and Merrill E. Fungistatic Effectiveness and Leachability of Copper Abietate and Formate Preservatives. Forest Prod. J., 1958, 8(9): 256 ~ 257
- Laks P E, McKaig P A, Hemingway R W. Flavonoid Biocides: Wood Preservatives Based on Condensed Tannins. Holzforschung, 1988, 42, 299 ~ 306
- American Wood Preserves' Association Standard E10-91. Standard Method of Testing Wood Preservatives by Laboratory Soil-block Cultures. 1991
- McNabb Jr. et al. Procedures for Laboratory Studies on Wood Decay Resistance. Iowa Acad. Sci., 1958, 65: 150 ~ 159
- Waggle D H and Kolar C W. Type of Soy Protein Products. In: Soy Protein and Human Nutrition (H. L. Whittle, D. T. Hopkins, and D. H. Waggle, Ed.), Academic Press, New York, 1979, 19 ~ 51
- Phipps D A. Metals and Metabolism. Oxford University Press, London, 1976, 120 ~ 126
- Lambuth A L. Soybean glues. In: Handbook of Adhesives. (I. Skeist, Ed.), Reinhold Publishing Co., New York, 1962, 148 ~ 157