

# 房屋建筑材用防腐剂的毒性试验\*

周明 刘秀英 富岩

(中国林科院木材工业研究所)

**摘要** 通过对十八种药剂配方(其中水溶性配方15种、油溶性配方3种)对木腐菌的毒性试验及对初筛后的配方进行流失后毒性试验,结果表明,水溶性配方中的铜铬砷即CCA<sub>3</sub>、CCA<sub>4</sub>、CCA<sub>5</sub>,铜铬硼即CCB<sub>5</sub>配方,以及油溶性配方中的P—B剂的毒性较大。

**关键词** 木腐菌;防腐剂;毒性试验;流失试验

## 前言

由于社会主义建设事业的发展和人民生活水平的提高,我国建筑用材量所占的比重很大,1986年基建用材的消费量占整个消费量的44.2%,但多数未经防腐处理。在国外,无论是发达国家或发展中国家,都很重视对建筑用材的防腐,以延长木结构使用寿命,经济效益显著。我国在建筑用材防腐方面刚刚起步,与先进国家相比,差距很大,尤其是在防腐剂的品种方面,远远满足不了社会主义建设的需要。

为此,本研究对房屋建筑用材的防腐剂,主要对18种水溶性和油溶性配方对木腐菌毒性进行筛选试验。参考国外相似的试验方法,并采用国外K<sub>33</sub>配方作比较试验。

## 一、试验方法

采用河砂木块法。本方法系参考国外有关毒性试验标准方法<sup>[3,4]</sup>,并作些改进后制订的。

### 1.试块药剂处理与受试菌感染

以马尾松(*Pinus massoniana*)边材为试块,尺寸为2×2×1cm,每块烘至恒重,以不同浓度的药液真空浸注处理(650mmHg)

30分钟,待饱和后称重,在无菌条件下气干至含水率35—60%,分别受采绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)、绵腐卧孔菌(*Poria placenta*)与粉孢革菌(*Coniophora puteana*)的感染,在温度28±2℃、相对湿度72%的条件下,培养3个月。对照试验同时进行。

### 2.药剂毒性的评定

经木腐菌感染的试块至3个月时取出,烘至恒重,计算每块试块重量损失率(%),并计算处理材的药剂吸收量

$$Q = \frac{G \cdot C}{V} \times 1000 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

式中:G为试块吸药液量(g),

C为处理试块的药液浓度(%),

V为试块体积(cm<sup>3</sup>)。

### 3.处理试块流失试验与毒性试验

采用英国标准方法<sup>[4]</sup>,即蒸馏水烧杯浸泡法。马尾松边材试块(2×5×1cm)以不同浓度真空浸注处理(每个浓度6块试块)后,充分气干,然后浸没在盛有蒸馏水的烧杯内(水量是试材总体积的三倍),24小时内换三次水,在室温条件浸泡4天,然后取出放入20℃干燥箱内干燥3天。7天为一个程序,共4个程序,整个流失试验为28天(水浸泡16天,干燥12天)。

经流失后的试块再作木腐菌毒性试验,方法同1.2。

本文于1990年12月30收到。

\* 本研究系“房屋建筑材防腐防火技术的研究”课题的内容之一。林露露同志参加有关实验室试验工作。

## 二、试验结果与讨论

### 1. 药剂对木腐菌的毒性试验结果

表1 18种药剂配方对三种木腐菌的毒性试验结果\*

| 配方编号 | 药剂名称             | 采绒革盖菌 (C.v.)<br>毒性极限        |                 | 绵腐卧孔菌 (P.p.)<br>毒性极限        |                 | 粉孢革菌 (C.p.)<br>毒性极限         |                 |
|------|------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
|      |                  | 吸收量<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 对照重量损失<br>率 (%) | 吸收量<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 对照重量损失<br>率 (%) | 吸收量<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 对照重量损失<br>率 (%) |
| 1    | CCA <sub>1</sub> | 3.5—5.5                     | 64.8            | 6.5                         | 32.7            | 3.5—4.7                     | 36.0            |
| 2    | CCA <sub>2</sub> | 3.5—6.3                     | 70.4            | 3.8—4.6                     | 34.8            | 3.3—4.4                     | 34.8            |
| 3    | CCA <sub>3</sub> | 3.1—4.4                     | 61.4            | 3.3—5.0                     | 28.5            | 3.3—5.0                     | 40.1            |
| 4    | CCA <sub>4</sub> | 3.3—4.4<br>3.2—5.0          | 35.9<br>76.0    | 3.8—6.1                     | 42.1            | 3.6—4.8                     | 36.6            |
| 5    | CCA <sub>5</sub> | 3.9                         | 21.3            | 3.7                         | 32.9            |                             |                 |
| 6    | CCA <sub>6</sub> | 2.3—5.8                     | 37.9            | 3.7—7.0                     | 36.0            |                             |                 |
| 7    | CCB <sub>1</sub> | 3.3                         | 79.5            | 2.3—3.6                     | 38.3            | 5.0—6.2                     | 43.0            |
| 8    | CCB <sub>2</sub> | 4.7—6.1                     | 59.6            | 3.9—5.1                     | 31.0            | 4.5—6.5                     | 46.8            |
| 9    | CCB <sub>3</sub> | 2.3—3.5                     | 61.0            | 2.3—3.8                     | 33.0            | 5.4—6.5                     | 31.7            |
| 10   | CCB <sub>4</sub> | 7.0—9.0                     | 68.1            | 5.2—6.7                     | 37.9            | 5.1—6.7                     | 39.7            |
| 11   | CCB <sub>5</sub> | 3.6—5.1                     | 44.5            | 3.6—5.0                     | 48.5            |                             |                 |
| 12   | BBF <sub>1</sub> | 3.4—4.7                     | 60.8            | 2.1—3.3                     | 27.8            | 2.3—3.6                     | 37.5            |
| 13   | BBF <sub>2</sub> | 3.1—4.9                     | 84.6            | 3.6—4.8                     | 23.3            | 5.1—6.3                     | 22.7            |
| 14   | FBP              | 3.8—5.0                     | 74.4            | 2.2—3.7                     | 33.9            | 3.8—4.9                     | 57.4            |
| 15   | K <sub>33</sub>  | 3.7—8.2<br>3.6—7.4          | 30.4            | 3.7—8.2                     | 21.1            |                             |                 |
| 16   | DP               | 4.8                         | 42.5            | 4.9                         | 43.7            | 4.4                         | 37.7            |
| 17   | DP—A             | 4.4                         | 49.2            | 3.4                         | 53.7            | 4.1                         | 49.2            |
| 18   | P—B              | 0.7—1.7                     | 20.8            | 0.6—1.8                     | 35.3            | 0.5—1.8                     | 26.2            |

\*每个数据系6块试块的平均数。

表1结果表明：14种水溶性药剂配方与K<sub>33</sub>比较，除配方CCB<sub>2</sub>与CCB<sub>4</sub>的毒性较差外，其他配方的毒性比较大（不同菌种间稍有差异）。油溶性药剂配方（配方16—18）的毒性也比较大。

本试验中的铜铬砷（CCA）复合防腐剂六个配方的毒性范围为3.1—6.3kg/m<sup>3</sup>，与国外结果（1.2—4.8kg/m<sup>3</sup>）基本近似<sup>[5]</sup>，CCA对菌的毒性大<sup>[5, 6]</sup>，处理后的木材对人畜无毒害，有些国家甚至处理儿童公园的木制游戏器具<sup>[5]</sup>。处理后木材表面干净，可上油漆、无臭，具有抗流失性，是目前各国广泛使用的木材防腐剂之一，也是最合理的建筑木结构防腐处理的优良防腐剂之一<sup>[2, 5, 7]</sup>。

近年来，有些国家对砷禁止使用，而考虑以硼代替砷<sup>[2]</sup>。本试验中的铜铬硼（CCB）

18种药剂配方（其中Celcure K<sub>33</sub>系英国产品，作比较用）对三种白腐菌与褐腐菌的毒性试验结果如表1。

复合剂五个配方的毒性（除CCB<sub>2</sub>、CCB<sub>4</sub>配方外）也比较大。Pizzi等<sup>[8]</sup>认为，CCB处理木材能长期抗腐，这与铜的杀菌作用有关。Kubel, H.等<sup>[7]</sup>研究认为，CCB在杀菌作用方面，其效果与CCA相同。国外CCB普遍应用于房屋建筑的木结构防腐<sup>[8]</sup>。

BBF、FBP配方对白腐菌与褐腐菌的毒性也较大。本试验中的BBF与FBP配方的毒性为3.4—5.0kg/m<sup>3</sup>，约为单一氯化钠毒性的4倍<sup>[9]</sup>。新西兰、澳大利亚等国将含硼复合防腐剂大量应用于房屋建筑室内木构件的防腐<sup>[14]</sup>。

油溶性药剂中选用DP剂加添加剂A（配方16、17），毒性稍有提高，但提高不大。而P—B剂配方（配方18）的毒性较大。

2. 药剂流失后对木腐菌的毒性试验结果在药剂流失前的毒性试验基础上，从中

选择8种毒效较大的配方处理试块,经流失后对三种白腐菌与褐腐菌进行毒性试验,以英国产品 $K_{33}$ 作比较试验,各配方经流失后的毒性结果见表2。

表2 药剂处理试块经流失后对三种木腐菌的毒性试验结果

| 配方编号 | 药剂名称                 | C.v.菌毒性极限 (kg/m <sup>3</sup> ) | P.p.菌毒性极限 (kg/m <sup>3</sup> ) | C.p.菌毒性极限 (kg/m <sup>3</sup> ) |
|------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 3    | CCA <sub>3</sub>     | 5.1                            | 11.9                           | 4.9                            |
| 4    | CCA <sub>4</sub>     | 5.4                            | 5.4                            | 5.5                            |
| 6    | CCA <sub>6</sub>     | 11.4                           | 12.9                           |                                |
| 7    | CCB <sub>1</sub>     | 11.6                           | 8.8                            | 8.9                            |
| 9    | CCB <sub>3</sub>     | 11.5                           | 8.7                            | 8.0                            |
| 11   | CCB <sub>5</sub>     | 11.4                           |                                |                                |
| 12   | BBF <sub>1</sub>     | 26.0                           |                                |                                |
| 13   | BBF <sub>2</sub>     | 28.0                           |                                |                                |
| 15   | K <sub>33</sub> (比较) | 14.6                           | 13.6                           |                                |

表2结果表明:9种药剂配方与 $K_{33}$ 对比,其中CCA<sub>3</sub>、CCA<sub>4</sub>配方具有抗流失性;而CCB<sub>1</sub>、<sub>3</sub>、<sub>4</sub>、<sub>5</sub>与CCA<sub>6</sub>配方的抗流失性较差,BBF<sub>1</sub>、<sub>2</sub>配方最差。

铬络砷(CCA)配方具有较好的抗流失性,这是各国公认的优良防腐剂<sup>[8]</sup>,可以在建筑物严重受潮的恶劣环境中使用<sup>[10]</sup>。据Elizabeth, M.<sup>[11]</sup>报导,CCA处理的木材,大部分铜与微纤丝结合,且结合得很快。Darrel, D.等<sup>[12]</sup>报导,铜还能与木材细胞壁的木素结合,故不易被流失。铬的抗流失性也是公认的。铬砷在木材内的固着作用是化学反应的结果<sup>[6]</sup>。

本试验结果表明,CCB的抗流失性比CCA差,因而目前不少国家只用于室内木构件的防腐<sup>[2, 13]</sup>。Pizzi, A.等<sup>[8]</sup>认为,CCB配方的抗流失性与铜的含量、在木材内的固着性及其杀菌作用有关,也与铬含量多少有关。

硼硼氟(BBF)配方抗流失性差,但也适用于室内不受潮的木构件防腐。

### 三、结 论

1. 从十八种药剂配方对三种白腐菌与褐

腐菌流失前的毒性试验结果与国外 $K_{33}$ 配方(其毒性极限为3.7—8.2kg/m<sup>3</sup>)比较看,其中水溶性配方以CCA<sub>3</sub>(配方3)、CCA<sub>4</sub>(配方4)、CCA<sub>6</sub>(配方5)的毒性较大,(其毒性极限是3.9—5.0kg/m<sup>3</sup>)。根据目前国情,可考虑采用CCA<sub>6</sub>配方,此配方是采用砷酸铜配制而成。砷酸铜是我国有色冶金系统从铜电解液中生产的价廉易得的原料,冶金部门希望推广使用<sup>[1]</sup>。

水溶性药剂CCB五个配方中,以CCB<sub>1</sub>(配方7)、CCB<sub>3</sub>(配方9)、CCB<sub>5</sub>(配方11)配方的毒性较大,其毒性极限是3.6—5.1kg/m<sup>3</sup>。BBF与FBP(配方12、13、14)的毒性极限为3.4—5.0kg/m<sup>3</sup>,毒性也较大。

油溶性配方中,以P—B配方(配方18)的毒性较大,其毒性极限为0.7—1.8kg/m<sup>3</sup>,而未加添加剂的毒性极限是9.8—14.0kg/m<sup>3</sup>。

2. 八种药剂配方经流失后对木腐菌的毒性与国外 $K_{33}$ 配方(其毒性极限为13.6—14.6kg/m<sup>3</sup>)比较,其中以CCA<sub>3</sub>(配方3)、CCA<sub>4</sub>(配方4)具有抗流失性,两个配方流失后对木腐菌的毒性极限为5.1—5.5kg/m<sup>3</sup>;CCB<sub>1</sub>(配方7)、CCB<sub>3</sub>(配方9)、CCB<sub>4</sub>(配方10)、CCB<sub>5</sub>(配方11)的毒性极限是11.4—12.3kg/m<sup>3</sup>,抗流失性差;BBF(配方12、13)的毒性是26.0—28.0kg/m<sup>3</sup>,抗流失性最差。因此,CCA配方可供室内、外建筑木结构的防腐。CCB配方可供室内木构件防腐。BBF配方虽然抗流失性差,但可用于室内不受潮湿的木构件防腐。

(责任编辑 袁东岩)

### 参 考 文 献

- [1] 杨俊庸, 1990, 砷的综合利用与砷酸铜的木材防腐应用, 木材工业, 4(3): 54—55.
- [2] 南亨二, 1974, 欧洲各国木材保存的动向, (日)木材工业, 29(326): 198—210.
- [3] American Revised Standard, 1971, Revised standard method of testing wood preservatives laboratory soilblock cultures, A.W.P.A., 67: 10—71.

- [4] British Standard No.838, 1961, Methods of test for toxicity of wood preservatives of fungi.
- [5] Elizabeth, M. and Wallace, H., 1968, The copper-chrome-arsenate preservatives and their use in modern wood preservation, A.W.P.A., 64: 50.
- [6] Fougrousse, M., 1973, Some aspects of laboratory and field testing methods of antitermite wood preservatives, *Holzforschung* 27 (4) : 137-142.
- [7] Kubel, H. and Pizzi, A., 1982, The chemistry and kinetics behaviour of Cu-Cr-As/B wood preservatives, Part 5. Reaction of CCB with cellulose, lignin and their simple model compounds, *Holzforschung und Holzverwertung*, 34 (4) : 75-83.
- [8] Pizzi, A. and Kubel, H., 1982, The chemistry and kinetic behaviour of Cu-Cr-As/B wood preservatives, Part 6. Fixation of CCB in wood and physical and chemical comparison of CCB and CCA, *Holzforschung und Holzverwertung*, 34 (5) : 80-86.
- [9] Price, E.A.S. and Watson, R.W., 1962, Review of water-borne wood preservatives, B.W.P.A.: 76-101.
- [10] Bruce, W.E., 1962, Timber in building and its preservation, wood, 248.
- [11] Elizabeth, M., 1964, Factors affecting the permanence of wood preservation and some of the problems arising therefrom, B.W.P.A. : 131.
- [12] Darrel, D. Nicholas, 1973, wood deterioration and its prevention by preservative treatments, Vol. 1, Degradation and protection of wood, Syracuse University Press.
- [13] Purushotham, A.J., 1978, Wood preservation for the rural sector, paper for the 8th World Forestry Congress.
- [14] Mcquire, A.J., 1978, Wood preservation in the rural sector research needs, paper for the 8th World Forestry Congress.

## Studies on the toxicity of preservatives for building timber against wood decaying fungi

Zhou Ming, Liu Xiuying, Fu Yan

(Inst. of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

**Abstract** The sand-block method was adopted for testing the toxicity of 15 water-borne and 3 oil solvent preservatives against wood decaying fungi. The results of the toxicity of 18 formulated preservatives against *Coriolus versicolor*, *Poria placenta* and *Coniophora puteana* are summarized as follows:

1. the toxicity of preservatives CCA<sub>3</sub>, CCA<sub>4</sub>, CCA<sub>5</sub>, CCB<sub>1</sub>, CCB<sub>3</sub>, CCB<sub>5</sub>, BBF, FBP, whose threshold retention is 3.4-5.0 kg/m<sup>3</sup>, is higher than that of any other water borne ones.
2. the toxicity of preservative P-B with a 0.7-1.8 kg/m<sup>3</sup> is the highest in 3 oil solvent preservatives.
3. the leaching toxicity of CCA appears much higher than that of CCB, BBF, and FBA.

**Keywords** Wood decaying fungi, Preservative, Test of toxicity, Test of leachability