浙 江 农 林 大 学 学 报，2012，**29**(2)：272 – 278
Journal of Zhejiang A & F University

有机杀菌剂在木竹材保护中的应用及发展展望

孙芳利[1]，鲍滨福[1]，陈安良[2]，周月英[1]，于红卫[1]，杜春贵[1]

（1. 浙江农林大学 工程学院，浙江 临安 311300；2. 浙江农林大学 林业与生物技术学院，浙江 临安 311300）

摘要：由于砷、铬等含金属和非金属的木竹材保护剂对土壤和水生环境存在潜在危害，以及经处理的木竹材的废弃处理等问题引起越来越多的关注，人们把注意力转移到有机杀菌剂。现已筛选出能够抵抗或消灭木竹材腐朽菌、霉菌、变色菌等有害真菌的有效杀菌剂，并在国外已有大量商品化的产品。随着人们环保意识的增强，以有机杀菌剂为主剂的木竹材保护剂最终将在中国木竹材保护领域占据重要地位。从木竹材保护常用有机杀菌剂种类、作用效果、作用机制、检测方法及有机杀菌剂对环境影响等方面对有机杀菌剂在木竹材保护中的应用进行了阐述，进而提出有机杀菌剂将成为未来木竹材保护剂研究和发展的重要领域之一。参 62

关键词：林业工程；有机杀菌剂；木竹材保护；应用；综述
中图分类号：S782.3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-0756(2012)02-0272-07

Application and prospect of organic biocides in timber preservation

SUN Fang-li[1]，BAO Bin-fu[1]，CHEN An-liang[2]，ZHOU Yue-ying[1]，YU Hong-wei[1]，DU Chun-gui[1]

(1. School of Engineering，Zhejiang A & F University，Lin'an 311300，Zhejiang，China；2. School of Forestry and Biotechnology，Zhejiang A & F University，Lin'an 311300，Zhejiang，China)

Abstract：Organic biocides as timber preservatives have aroused more and more attentions，because metal salts especially arsenic，chrome and so on，have been suspected to be poisonous to the soil and aquatic animals，as well as the disposal of preserved timber wastes. Therefore，a number of effective organic biocides have been selected to prevent wood or bamboo from decay，mildew，stain and so on. Most of these products have entered into the market. With people's increasing awareness of the environmental protection，organic biocides will eventually play important roles in timber preservation in the future. This paper summarized the studies on application of organic biocides as wood or bamboo preservatives，including resistant mechanisms，commonly applied types and effects against wood or bamboo fungi，approaches to detecting the amount of organic biocides in timber and their influences on the environment. Based on the discussion above，the authors predicted the developing prospect of organic biocides in timber preservation. [Ch，62 ref.]

Key words：forest engineering；organic biocide；timber preservation；application；review

随着全球污染的加重和人们环保意识的不断增强，木竹材作为可再生资源受到越来越多的关注，其用途也从室内走向户外。通常木制品不进行保护处理直接用于户外，2~3 a 后就会腐朽；竹制品不进行保护处理，在温暖潮湿的季节不到 1 周就会发霉。因此，作为户外用木竹材必须进行保护处理以增加其使用寿命。木竹材保护处理主要包括防腐、防霉和防蛀。据报道，经过防腐处理的木竹材使用寿命可以提高 5~6 倍，甚至 10 倍以上[1]。木竹材常用保护剂按照主要成分可分为以下几类：①防腐油，如煤焦油；②以铜、铬、砷、锌等金属及硼等非金属为主要成分的水基保护剂，如铜铬砷(CCA)，铜铬硼(CCB)，氨溶季铵铜(ACQ)，铜唑(CA)，二甲基二硫代氨基甲酸铜(CDDC)等；③以有机杀菌剂为主剂的保护剂。

收稿日期：2011-04-16；修回日期：2011-08-02
基金项目：国家自然科学基金资助项目(30972304)；浙江省科学技术计划项目(2009C32065)
作者简介：孙芳利，副教授，博士，从事木竹材保护与改性研究。E-mail：sun-fangli@163.com

2004 年以前，国内外常用的木材防腐剂主要有铜铬砷(CCA)，铜铬硼(CCB)，氨溶砷酸铜(ACA)，酸性铬酸铜(ACC)等。这些水溶性防腐剂的使用量约占木材防腐剂总量的 3/4[2]。由于这些含有砷和铬的防腐剂对人体和环境造成危害，2004 年美国、欧盟等已禁止和限用含有铬和砷的防腐剂。取而代之的是含铜防腐剂，如氨溶季铵铜(ACQ)，铜唑(CA)，二甲基二硫代氨基甲酸铜(CDDC) 等。但是，由于这些防腐剂配方中的铜等金属成分存在对土壤及水生环境具有潜在危害、缓蚀金属固件、防霉性能不理想等问题，因此，人们把注意力集中到了以有机杀菌剂为主要成分的木材保护剂上[3-4]。有机杀菌剂是指在一定剂量或浓度下，具有杀死病原菌或抑制其生长发育的有机化合物，主要包括有机硼杀菌剂、有机硫杀菌剂、有机氯杀菌剂、有机磷杀菌剂、酰胺类杀菌剂、取代苯类杀菌剂、三唑类杀菌剂、杂环类杀菌剂和抗生素等[4]。

1　常用木竹材保护有机杀菌剂

用于木竹材保护的有机杀菌剂多数来源于农用杀菌剂，在对植物病原菌的防治中具有药剂用量少，药效短，药剂残留小等特点。而作为木竹材保护剂则要求药剂具有广谱性、长效性等特点。因此，只有少数的农用杀菌剂品种如五氯酚钠、百菌清、多菌灵、丙环唑、戊唑醇、异噻唑啉酮、碘代甲氨酸酯等适用于木竹材保护[5]。由于部分有机杀虫杀菌剂进入土壤、水体及空气中，显示出不同程度的雌激素活性，干扰生物的内分泌，被初步确认为环境激素类物质，如苯菌灵、多菌灵、林丹(β-666)、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、灭蚁灵、氯丹、合成除虫菊酯类、五氯酚、三丁基锡(TBT)、三苯基锡(TPT) 都是被联合国开发计划署(UNDP)列入环境激素黑名单的木材保护剂[6]。目前，用于木竹材保护的环保型保护剂主要有三唑类杀菌剂、百菌清、异噻唑啉酮类、3-碘代-2-丙炔基甲氨酸丁酯等。

三唑类杀菌剂是指主链上含有三氮唑基团的化合物。20 世纪 60 年代中期，荷兰 PhiliPh-DuPher 公司开发出第一个 1,2,4-三唑类杀菌剂——威菌灵。三唑类化合物的高效杀菌活性引起了国际农药界的高度重视。三唑类杀菌剂对木竹材腐朽菌也具有很高活性，所以成为有机木竹材保护剂的主要品种。研究发现：N-甲基碳上的取代基团可以广泛地被其他基团所取代，而其生物活性保持不变或有所提高。通过取代基团的变换，合成并筛选出一批具有杀菌活性的三唑类化合物[7]。近 20 a 来，美国杜邦公司和德国拜耳公司等已相继研制和开发出丙环唑、戊唑醇、三唑酮和烯唑醇等 20 多种三唑类杀菌剂，其中用于木竹材保护的品种主要有丙环唑和戊唑醇[8]。

20 世纪 70 年代末期，为寻求五氯酚(PCP)的替代品，开始了对百菌清用于木材防腐方面的研究。百菌清(2,4,5,6-四氯-1,3 苯二腈)是一种广泛使用的农用广谱杀菌剂，不会导致哺乳动物基因突变，能与土壤颗粒结合而难溶于水，不污染水环境，也不会在土壤中积累。它对控制担子菌 Basidiomycota，白蚁 Isoptera 和海生钻孔动物均具有良好的效果，用于防止木材霉菌、变色菌、木腐菌、土栖白蚁等[9]。1993 年，美国木材防腐者协会(AWPA)将百菌清列入油溶性防腐剂标准 P8[10]。百菌清在水和大多数有机溶剂中的溶解度较低，难以配制成均匀透明的保护剂溶液，且对鱼等水生动物毒性较大，因此，在多数国家尚未大量应用。20 世纪 70 年代初，美国罗曼哈斯公司(Rohm & Haas)开始了异噻唑啉酮系列化合物用于工业杀菌剂的研究，开发出了 5-苯氧基-4-溴-2-苄基-3-异噻唑啉酮、1,2-苯丙-3-异噻唑啉酮等近 10 种异噻唑啉酮衍生物杀菌剂。其二甲基氯代产品商品名为 Kathon，译名凯松，其主要成分为 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的混合物(3∶1)，对细菌和真菌的最低抑菌浓度(MIC 值)为 100~150 $mg\cdot kg^{-1}$，广泛用于日化产品的防腐防霉。Kathon 还用于冷却水、润滑油、纸张、皮革、纺织品等的防腐防霉。木竹材保护行业应用较多的为 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮[11-14]。

20 世纪 80 代，3-碘代-2-丙炔基甲氨酸丁酯(IPBC)被用作防腐剂处理实木和复合材料，并于 1998 年再次修订列入 AWPA 标准 P8[10]。目前，IPBC 油溶性配方主要用于浸渍细木工材。在恶劣的曝露条件下，经IPBC 和毒死蜱联合处理后，木材具有良好的抗腐和防虫作用。IPBC 近期的研究集中于和其它药剂复合使用，作为与土壤接触的木材防腐剂[1]。

2　木竹材保护用有机杀菌剂的作用效果及作用机制研究

不同的有机杀菌剂对病原菌的作用机制不同，作用范围各异，要得到满足木竹材保护的长效、广

谱、高效、安全等要求的有机杀菌剂，必须了解其作用机制。一般认为有机杀菌剂的作用机制分为 3 个方面：一是作用于细胞壁和细胞膜系统；二是作用于生化反应酶或其他活性物质；三是作用于遗传物质[15-16]。

三唑类化合物由于其广谱、低毒及高效等特性而被广泛用作农用杀菌剂、木竹材保护剂等。三唑类化合物的抗菌机制较为复杂，主要通过抑制麦角甾醇的生物合成而影响真菌细胞膜的渗透性，从而抑制菌丝的生长和孢子的形成，用于防治子囊菌 Ascomycotina，担子菌和半知菌 Deuteromycotina 引起的病害。Lekounougou 等[17]发现丙环唑能够改变木材腐朽菌变色栓菌 *Trametes versicolor* 细胞的代谢途径，从而导致胞外酶的改变，且咖啡因与丙环唑有协效性，协同抑制了真菌几丁质酶的活性，从而导致其死亡。比利时 Janssen 药物公司研究了三唑类化合物的化学结构与生物活性之间的关系，在苯基、二氧戊环及 1,2,4-三唑三个母体结构上，以 2,4 位取代苯基的化合物杀菌活性最好，以卤素取代基活性最高。根据这一发现合成出杀菌活性较高的几种三唑类化合物[18]。蒋木庚等[19]研究发现丙环唑分子顺式结构和反式结构对同种真菌的抑制作用不同，另外还发现，由于三唑类旋光异构体在空间的不同立体构型，导致其与生物体内酶的选择性结合能力不同，因而表现出不同的杀菌活性。丙环唑和戊唑醇具有协效性，配合使用能够有效抑制多种真菌对木竹材造成的危害[20]。由于三唑类杀菌剂的高效活性，被世界多数国家广泛应用于木材、木质复合材料及竹材的防腐和防霉[21-25]。目前，在国内丙环唑、戊唑醇等三唑类化合物主要以与铜盐复配形成铜唑的形式被用作木竹材防腐剂[26-27]，也有将它单独用作木材或竹材防霉剂[24]。

百菌清能与真菌细胞中的三磷酸甘油醛脱氢酶发生作用，与该酶中含有半胱氨酸的蛋白质相结合，从而破坏酶活性，使真菌细胞的新陈代谢受破坏而失去生命力。West 等[28]Laks 等[29]较早将百菌清用于防止木材变色。随后，百菌清被用于防止海生钻孔动物对木材的危害。由于百菌清不仅在水中溶性差(25 ℃，溶解度为 6×10^{-4} g·L^{-1})，而且也难溶解于有机溶剂。为了提高其对木竹材的保护效果，百菌清常与硼酸、甲苯氟磺胺、戊唑醇等复配成具有广谱特性的木竹材防霉、防腐、防虫剂[29,30-32]。

异噻唑啉酮能够切断细胞营养物质供应，破坏细胞内部新陈代谢，阻止细胞内能量产生，从而起到抑菌杀菌的作用。宋磊[33]采用菌丝生长速率法研究表明：1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BIT)对灰霉菌具有较强的抑制作用。通过 BIT 处理后菌丝的显微结构观察以及菌体细胞细胞壁、细胞膜、细胞核 3 个层次的生理生化指标的测定，认为 BIT 抑制灰霉菌的作用部位不在细胞核上，而是在细胞膜上，通过破坏细胞膜的通透性，影响膜上和胞内相关酶的活性改变。

IPBC 是一种新型油溶性广谱杀菌剂，主要用于油漆、涂料、皮革、化妆品、纺织品等的防霉处理。20 世纪 80 年代美国开始将它用于实木和复合材料的防腐处理[34-35]。Musrizal 等[36-37]、肖忠平等[38]采用超临界二氧化碳处理法将 IPBC 用于纤维板、胶合板、刨花板等的防腐处理。Sorensen 等[39]将 IPBC 负载在多孔二氧化硅微粒上，用于木材涂料，以达到缓释、防紫外降解等目的。

有关有机杀菌剂抑菌机制的报道主要集中在农作物病害上，而对木竹材腐朽菌、霉菌、变色菌等作用机制的研究尚未见报道。由于有机杀菌剂主要来源于农用杀菌剂，多数对病菌具有专一性和时效性，而木竹材保护剂则要求其广谱、长效，即能够较长时间内防止腐朽菌、霉菌、变色菌及多种昆虫的危害。满足这些要求的有机杀菌剂较少。另外，由于有机杀菌剂价格相对较高，达到同样保护效果成本增加。为了提高保护剂的广谱性，降低成本，将几种具有不同抑菌杀虫活性的有机杀菌剂进行复配，得到多功能木竹材保护剂是有机木竹材保护剂开发的常用方法[27]。目前，在美国、北欧等已经有大量以有机杀菌剂为有效成分的木材保护剂，部分已经商品化且应用于木材防腐[40-44]。国内以有机杀菌剂为主剂的保护剂主要应用于木竹材的防霉防蛀，木材防腐方面的研究较少[24,45-47]

另外，由于农用有机杀菌剂在生物、水分、阳光等作用下容易降解，影响保护剂药效及药效的持久性[48]。为了提高有机杀菌剂型保护剂的防水性、抗光降解性等，Schultz 等[4,48-51]在保护剂配方中加入防水剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、螯合剂等，其中有些添加剂与有机杀菌剂有协效性，显著提高了保护剂的防腐、防霉和防虫性能。

3 有机杀菌剂在木竹材中的检测方法探讨

木竹材化学成分复杂，部分有机杀菌剂与木材成分相似，且处理后木竹材颜色变化较小，较难快速准确测定它们在处理材中的量，因此，很多木竹材加工企业和用户拒绝使用这种类型的保护剂。国内外

专家和学者采用各种方法分析和测试有机杀菌剂在处理材中的含量，取得了较大进展。

日本住房和木材技术中心(HOWTEC)规定了环唑醇和戊唑醇在防腐处理材中的剂量[52]，确定了定量测定处理材中的环唑醇和戊唑醇的方法。首先用甲醇抽提处理材中的杀菌剂成分，再用液相色谱或带氮磷检测器的气相色谱测定含量。五氯酚、抑菌灵、丙环唑及百灭宁等可用于木竹材保护的化学物质都有自己特殊的结构，根据它的化学结构进行分析检测。如五氯酚可根据其结构上有极性的酚羟基，先对它进行酯化或甲基化，然后通过气相色谱法(GC-ECD)进行分析检测。而其他有机杀菌剂需要较为复杂的分析方法[53]。美国木材防腐者协会[54-55]也用甲醇抽提处理材中的戊唑醇，然后用色板层析法检测戊唑醇含量。

因为木材含有大量可被有机溶剂抽提出的化合物，这些化合物会干扰或影响目标成分的检测结果。如何消除这些化合物的干扰，是提高木竹材中有机杀菌剂含量检测精度的关键。美国木材防腐者协会[54]用带有紫外检测器的高效液相色谱(LC-UV)法，通过改变 LC-UV 的设置参数来减少木材本身抽提成分的干扰。固相提取技术(SPE)可用于预浓缩和去除待检测样品杂质，已经用于检测水和作物中的环唑醇和戊唑醇，在对木材中的环唑醇和戊唑醇进行检测时也已采用[56-57]。SPE 大多数用的是反相吸附剂，如二甲基十八碳硅烷(ODS)或苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，但这些反相吸附剂对环唑醇和戊唑醇不具有专一性。用混合吸附剂，既包括反相吸附剂又包括离子交换基团，可以保留亲酯基团，检测脂溶性化合物。Zrostlíková 等[58]用 Oasis MCX 混合离子交换器准确检测出戊唑醇和其他 16 种杀菌剂在水果中的含量，但是该方法在木材中的应用尚未见报道。Miyauchi 等[59]用 SPE(solid-phase extraction)方式抽提木材，有效地排除了干扰，提高了用 LC-UV 检测环唑醇和戊唑醇在处理材中含量的精度。

4　有机杀菌剂对环境的影响

有机杀菌剂作为木竹材保护剂时和作为农用杀菌剂时对环境的影响评价方法不同。Tame[60]报道了戊唑醇和百灭宁作为木材防腐剂使用后，在燃烧过程中会产生多氯代二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃(PCDD/F)等有毒物质，比未处理材释放 PCDD/F 多 3 倍，但是，与铜基杀菌剂处理材燃烧后 PCDD/F 物质释放量相比明显较小。丙环唑和戊唑醇提供苯基和二苯基前驱体以形成 PCDD/F，而且两者分解过程中都产生氯。Adam 等[61]研究几种有机杀菌剂对水生生物危害时，发现丙环唑和戊唑醇单独使用时没有毒性，IPBC 中等毒性。但是，当模拟工业上用的防腐剂配方，将几种杀菌剂复配在一起时，发现对水生动物的危害明显增加。Yu 等[62]通过检测丙环唑、戊唑醇、苄氯聚酯(百灭宁)及抑菌灵等处理材在室内使用过程中和由废弃后处理材制成的木制人造板对室内环境的影响，发现活性物质释放量很少，对环境污染较小。木竹材是人类生存和发展的重要原材料，与人体健康和环境质量密切相关，但有关木竹材中有机杀菌剂对人体和环境影响方面的研究较少。

5　有机杀菌剂在木竹材保护剂中的发展展望

随着人们对环境问题的日益关注，专家预测，未来的木材保护剂将会向高效、低毒、无金属离子、对环境影响小，以有机杀菌剂为主要成分的环保型方向发展。虽然该类保护剂在实际应用中对木竹材保护的长效性还不甚明确，而且成本相对偏高，但世界各国都非常重视这类保护剂的研究和开发。遵循“木材保护不仅仅是以盈利为目的，更重要的是一种责任”这一理念，有机杀菌剂以其独特的优点必将成为未来木材保护剂研究和发展的重要方向，将成为新一代木竹材保护剂。要使有机杀菌剂在木材防腐中得到广泛应用，必须解决以下几个问题：①筛选对木竹材腐朽菌、霉菌及有害昆虫等效果好、对人体和环境毒性低的有机杀菌剂；②将有机杀菌剂均匀分散于水中，形成纳米或微米级保护剂溶液。③提高保护剂对木竹材的长效保护作用，降低其在保存和使用中的水解和光解，提高稳定性。④提高有机杀菌剂对木材真菌作用的广谱性。⑤探索木材中有机杀菌剂含量快速、高效检测方法。⑥加强有机杀菌剂型保护剂有效成分含量及在木竹材保护中用量的标准化。

参考文献：

[1] 蒋明亮，费本华. 木材防腐的现状及研究开发方向[J]. 世界林业研究，2002，**15**(3)：44－47.

JIANG Mingliang，FEI Benhua. Current situation of wood preservation technology and some suggestions on its research

and development in China [J]. *World For Res*, 2002, **15** (3): 44 – 47.

[2] 方桂珍，任世学，金钟玲. 木材防腐剂的研究进展[J]. 东北林业大学学报，2001，**29** (5)：88 – 90.
FANG Guizhen, REN Shixue, JIN Zhongling. Evolvement of research on wood preservatives [J]. *J Northeast For Univ*, 2001, **29** (5): 88 – 90.

[3] EVANS P. Emerging technologies in wood protection [J]. *For Prod*, 2003, **53**: 14 – 22.

[4] FREEMAN M H, NICHOLAS D D, SCHULTZ T P. *Nonarsenical Wood Protection: Alternatives for chromated Copper Arsenate, Creosote and Pentachlorophenol in Environmental Impacts of Treated Wood* [M]. NewYork: Taylor and Francis, 2006: 18 – 29.

[5] TOR P S, DARREL D N, ALAN F P. Perspective: a brief review of the past, present and future of wood preservation [J]. *Pest Manage Sci*, 2007, **63**: 784 – 788.

[6] 段新芳，黄荣凤. 古建筑木结构无损检测和保护技术研究进展[M]. 北京：中国建材工业出版社，2008：220 – 224.

[7] 江镇海. 三唑类化合物杀菌剂的发展前景[J]. 农药市场信息，2008 (4)：19.
JIANG Zhenhai. Developmental prospects of triazole compounds [J]. *Pestic Mark News*, 2008 (4): 19.

[8] 周子燕，李昌春，高同春，等. 三唑类杀菌剂的研究进展[J]. 安徽农业科学，2008，**36** (27)：11842 – 11844.
ZHOU Ziyan, LI Changchun, GAO Tongchun, *et al*. Research progress on triazole compounds [J]. *J Anhui Agric Sci* 2008, **36** (27): 11842 – 11844.

[9] 蒋明亮. 新型木材防腐剂：百菌清的研究近况[J]. 木材工业，1997，**11** (4)：21 – 22，27.
JIANG Mingliang. Overview on research of new wood preservative-chlorothalonil [J]. *China Wood Ind*, 1997, **11** (4): 21 – 22, 27.

[10] American Wood Protection Association. *Standard for Oil-borne Preservatives P8*[S]. Birmingham: American Wood Protection Association Standard, 1998.

[11] LEWIS S N, MILLER G A. Certain 2-carbamoyl-3-isothiazolones: American, US3523121 [P]. 1970.

[12] LEWIS S N. 3-isothiazolones: American, US3761488 [P]. 1973.

[13] LEWIS S N, MILLER G A. 3-isothiazolones as Biocides: American, US4105431 [P]. 1978.

[14] 陈异彩，谢小保，施庆珊，等. 异噻唑啉酮衍生物类工业杀菌剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品，2010，**18** (1)：43 – 46.
CHEN Yicai, XIE Xiaobao, SHI Qingshan, *et al*. Research trends of isothiazolone deriveratives used as industrial biocides [J]. *Fine & Spec Chem*, 2010, **18** (1): 43 – 46.

[15] 夏金兰，王春，刘新星. 抗菌剂及其抗菌机理[J]. 中南大学学报：自然科学版，2004，**35** (1)：31 – 38.
XIA Jinlan, WANG Chun, LIU Xinxing. Research on antimicrobial agents and their mechanisms of actions [J]. *J Cent South Univ Nat Sci*, 2004, **35** (1): 31 – 38.

[16] 王恺. 木材工业实用大全：木材保护卷[M]. 北京：中国林业出版社，2002：6.

[17] LEKOUNOUGOU S, JACQUOT J P, GERARDIN P, *et al*. Effects of propiconazole on extra-cellular enzymes involved in nutrient mobilization during Trametes versicolor wood colonization [J]. *Wood Sci Technol*, 2008, **42** (2): 169 – 177.

[18] 陈雄飞，孔慧琴. 1-(2-苯基-1,3-二氧戊环-2-甲基)-1,2,4-三唑类杀菌剂的合成[J]. 农药，1981 (6)：16 – 17.
CHEN Xiongfei, KONG Huiqin. Synthesis of 1(2-phenyl-1,3-dioxolane-2- methyl]-1,2,4-triazoles [J]. *Agrochemicals*, 1981 (6): 16 – 17.

[19] 蒋木庚，杨春龙，蒋丰，等. 三唑类杀菌剂金环唑构效关系的研究[J]. 南京农业大学学报，2003 ，**26** (2)：102 – 105.
JIANG Mugeng, YANG Chunlong, JIANG Feng, *et al*. Study on the relationship between structure and activity of the sterioisomers of golden cyclotriazole fungicides [J]. *J Nanjing Agric Univ*, 2003, **26** (2): 102 – 105.

[20] VALCKE A R A. Synergistic Compositions Containing Propiconazole and Tebuconazole: American, US005223524A [P]. 1993.

[21] KOICHI N, KUNITOSHI W, TOSHIYASU S. Emulsifications-stable Pesticidal Composition: American, US7959936B2 [P]. 2011.

[22] VALCKE A R A, Van Der F M Ar J. Synergistic Compositions Containing Metconazole and Another Yriazole: American, US5804591A [P]. 1998.

[23] STOCKEL R F. Method for Preserving Wood：American，US7074459 T [P]. 2006.

[24] 杨乐，鲍滨福，孙芳利，等. 2 种新型防霉剂对刨花板性能的影响[J]. 浙江农林大学学报，2011，**28** (1)：7 – 12.
YANG Le，BAO Binfu，SUN Fangli ，*et al*. Mould-resistant effect of two novel preservatives on particleboard [J]. *J Zhejiang A & F Univ*，2011，**28** (1)：7 – 12.

[25] CRUDDEN J J. Antifungal Compositions and Method： American，US20080057134 [P]. 2008-03-06.

[26] 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木材工业研究所，2004.
QIN Daochun. *Leaching Characteristics of Copper in Copper Triazole Treated Bamboo* [D]. Beijing：Chinese Academy of Forestry. Research Institute of Wood Industry，2004.

[27] 陈人望，李惠明，张祖雄，等. 铜唑木材防腐剂的性能[J]. 木材工业，2009，**23** (6)： 46 – 48.
CHEN Renwang，LI Huiming，ZHANG Zuxiong，*et al*. Performance testing of copper triazole preservative [J]. *China Wood Ind*，2009，**23** (6)： 46 – 48.

[28] WEST M H，OVERMAN G. Sapstain Control Composition and Method：American，US5009937A [P]. 1991.

[29] LAKS P E，PICKENS T L. Performance of chlorothalonil and chlorothalonil / biocide combinations in anti-sapstain Tests [J]. *For Prod J*，1991，**41** (5)：23 – 30.

[30] WOODS T L，COOKSON L J. Control of marine borers by chlorothalonil：American，WO9405437 [P]. 1994.

[31] GRACE J K，LAKS P E，YAMAMO R T. Efficacy of chlorothalonil as a wood preservative against the formosan subterranean termite [J]. *For Prod J*，1993，**43** (1)：21 – 24.

[32] 蒋明亮. 低毒防腐剂百菌清及铜制剂对木材尺寸稳定及力学性能的影响[J]. 林业科学，2001，**37** (4)：107 – 110 .
JIANG Mingliang. Dimensional stability and physical properties of wood treated with low-toxic preservatives such as chlorothalonil [J]. *Sci Silv Sin*，2001，**37** (4)：107 – 110.

[33] 宋磊. BIT 对灰霉菌的抑制作用及机理[D]. 西安：西北大学，2010.
SONG Lei. *The Inhibition of BIT Against Botrytis Cinerea and the Studies on the Mechanism* [D]. 西安：Northwest University，2010.

[34] WILLIAMS G R，WILLIAMS C A. Stabilized Halopropynyl Compositions as Preservatives：American，US2007036832 [P]. 2007.

[35] NARAYANAN K S，LIU X B，WINKOWSKi K，*et al*. Stable Matrix Emulsion Concentrates and Stable Aqueous and/or Organic Solvent Compositions Containing Biocides： American，US2006105007 [P]. 2006.

[36] MUIN M，TSUNODA K. Preservative treatment of wood-based composites with 3-iodo-2-propynyl butylcarbamate using supercritical carbon dioxide impregnation [J] . *J Wood Sci*，2003，**49**：65 – 72.

[37] MUIN M，TSUNODA K. Biological performance of wood-based composites treated wit h a formulation of 3-iodo-2-propynyl butylcarbamate and silafluofen using supercritical cardon dioxide [J]. *J Wood Sci*，2004，**50**：535 – 539.

[38] 肖忠平，卢晓宁，陆继圣. IPBC 对木质材料的防腐处理工艺研究[J]. 西北林学院学报，2009，**24** (5)：140 – 143.
XIAO Zhongping，LU Xiaoning，LU Jisheng. Preservative treatment of wood and wood-based composites with IPBC [J]. *J Northwest For Univ*，2009，**24** (5)：140 – 143.

[39] SϕRENSEN G，NIELSEN A L，MORTEN M P，*et al*. Controlled release of biocide from silica microparticles in wood paint [J]. *Prog Org Coatings*，2010，**68** (4)：299 – 306.

[40] 蒋明亮. 国内外木材防腐新技术的开发与应用[J]. 木材工业，2006，**20** (2)：23 – 25.
JIANG Mingliang. Current status of research and development of new wood preservation technology [J]. *China Wood Ind*，2006，**20** (2)：23 – 25.

[41] 曹金针. 国外木材防腐技术和研究现状[J]. 林业科学，2006，**42** (7)：120 – 126.
CAO Jinzhen. A review on wood preservation technologies and research [J]. *Sci Silv Sin*，2006，**42** (7)：120 – 126.

[42] SONG Gyuhun. Preservative Composition For Wood：Korean，KR20000066624 [P]. 2000.

[43] ASHMORE J W，GHOSH T，LALAS J P . Wood Preservatives：Canada，CA20062542538 [P]. 2006.

[44] MARK C H，MOSINEE W I. Wood Preservative Compositions Comprising：American，US2008221067 [P]. 2008.

[45] 施振华，骆土寿，李云. 8 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.

SHI Zhenhua, LUO Tushou, LI Yun. Laboratory evaluation of eight chemicals as anti-mold agents for rubber wood and bamboo [J]. *China Wood Ind*, 1994, **8** (3): 34 – 38.

[46] 杜复元，马灵飞. B.B.P-841 药剂对竹材防霉试验研究[J]. 浙江林学院学报，1985，**2** (2)：53 – 56.

DU Fuyuan, MA Lingfei. B.B.P.-841 An anti-mould chemical for bamboo timber preservation [J]. *J Zhejiang For Coll*, 1985, **2** (2): 53 – 56.

[47] 马灵飞，杜复元，肖建木，等. DP 防霉剂对竹材防霉效果的研究[J]. 竹子研究汇刊，1999，**9** (2)：30 – 36.

MA Lingfei, DU Fuyuan, XIAO Jianmu, *et al*. Study on efficiency of DP to control mould on bamboos [J]. *J Bamboo Res*, 1999, **9** (2): 30 – 36.

[48] SCHULTZ T P, NICHOLAS D D, KIRKER G T, *et al*. Effect of the antioxidant BHT on reducing depletion of chlorothalonil in treated wood after 54 months of groundcontact exposure [J]. *Internat Biodeter Biodeg*, 2006, **57**: 4550.

[49] SCHULTZ T P, NICHOLAS D D. Development of environmentally benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators [J]. *Phytochemistry*, 2002, **61**: 555 – 560.

[50] SCHULTZ T P, NICHOLAS D D, HENRY W P, *et al*. Review of laboratory and outdoor exposure efficacy results of organic biocide: antioxidant combinations, an initial economic analysis and discussion of a proposed mechanism [J]. *Wood & Fiber Sci*, 2005, **37**: 175 – 184.

[51] GOODELL B, NICHOLAS D D, SCHULTZ T P. *Wood Deterioration and Preservation: Advances in Our Changing World* [M]. Washington D C: American Chemical Society Publication, 2003: 420 – 430.

[52] Japan Housing and Wood Technology Center. *Test Methods for Approval on Anti-decay/Anti-termite Quality* [S]. Tokyo: Japan Housing and Wood Technology Center, 2000.

[53] Japan Housing and Wood Technology Center. *Standard of Quality Evaluation for the Approval on High Quality Wooden* [S]. Tokyo: Japan Housing and Wood Technology Center, 2002.

[54] American Wood Protection Association. *Standard Method For Determination of Propiconazole and Tebuconazole in Wood, in Waterborn Formulation and in Treating Solutions by HPLC* [S]. Birmingham: AWPA Standard A28-01, 2003.

[55] American Wood Protection Association. *Standard Methods for the Analysis of Solutions and Wood for Azoles by Gas Chromatography (GC)* [S]. Birmingham: AWPA Standard A31–01, 2001.

[56] DENG Zhubo, HU Jiye, QIN Dongmei, *et al*. Simultaneous analysis of hexaconazole, myclobutanil, and tebuconazole residues in apples and soil by SPE clean-up and GC with nitrogen-phosphorus detection [J]. *Chromatographia*, 2010, **71** (7/8): 679 – 684.

[57] STEVEN J L. Quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe approach for determining pesticide residues [J]. *Method Biotechnol*, 2006, **19**: 239 – 261.

[58] BELTRAN J, LóPEZ F J, HERNáNDEZ F. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2000, **885** (1/2): 389 – 404.

[59] MIYAUCHI T, MORI M, ITO K. Application of solid-phase extraction to quantitatively determine cyproconazole and tebuconazole in treated wood using liquid chromatography with UV detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, **1063** (1/2): 137 – 141.

[60] TAME N W, DLUGOGORSKI B Z, KENNEDY E M. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F) in fires of arsenic-free treated wood: Role of organic preservatives [J]. *Environ Sci & Technol*, 2007, **41** (18): 6425 – 6432.

[61] ADAM O, BADOT P M, DEGIORGI F, *et al*. Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.) [J]. *Ecotoxicol & Environ Saf*, 2009, **72** (2): 441 – 449.

[62] YU C, CRUMP D, BROWN V. Exposure risk assessment of the emissions of wood preservative chemicals in indoor environments [J]. *Clean-soil Air Water*, 2009, **37** (6): 466 – 474.