

高温对毛竹防霉剂丙环唑防霉性能的影响

刘彬彬¹, 孙芳利¹, 张绍勇², 周月英¹, 顾媛媛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: 竹材在加工过程中常处于高温环境, 如干燥、热压或蒸煮等。为了了解丙环唑作为竹防霉剂, 经高温处理后对竹材的防霉效果, 以4年生新伐毛竹 *Phyllostachys edulis* 为试材, 以丙环唑为防霉药剂, 分别在135 °C和150 °C处理90 min, 测试竹材的室内和野外防霉性能。结果表明: 高温处理对丙环唑的防霉效果不仅没有降低, 反而比未经高温处理的丙环唑的防霉效果有所提高。热分析结果显示: 试验所选温度, 即竹材热压工艺中常用温度, 低于丙环唑的分解温度。因此, 丙环唑处理竹材在此温度下加工不影响其防霉效果。红外结果显示, 高温处理的丙环唑化学结构没有受到影响。图7表2参18

关键词: 木材科学与技术; 高温处理; 竹材; 防霉; 丙环唑; 毛竹

中图分类号: S782.33 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2015)05-0783-06

Heat with propiconazole to treat bamboo mold fungi

LIU Binbin¹, SUN Fangli¹, ZHANG Shaoyong², ZHOU Yueying¹, GU Yuanyuan¹

(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: Bamboo can be exposed to high temperatures during drying, hot pressing, and boiling. To determine the mold resistance of bamboo using propiconazole (PPA) after high temperature treatment, new cuttings of four-year-old *Phyllostachys edulis* were used as material with PPA applied at 135 °C and 150 °C for 90 min. Both laboratory and field anti-fungi experiments were conducted on treated bamboo to evaluate resistance against mold fungi. Results showed that the resistance against mold fungi of 10.0 g·L⁻¹ heat treated PPAs improved about 40%–60% than unheated ones. The thermal analysis showed that the temperature of 150 °C, which is commonly adopted by the bamboo industry, was below the decomposition temperature of propiconazole. FTIR results also showed that the high-temperature treatment did not affect the chemical structure of propiconazole. Thus, PPA treated bamboo processed below 150 °C would show good resistance against mold fungi. [Ch, 7 fig. 2 tab. 18 ref.]

Key words: wood science and technology; high temperature treatment; bamboo; mold fungi; propiconazole; *Phyllostachys edulis*

竹子生长周期短, 被认为是21世纪最有希望和潜力的植物, 因而受到国内外专家学者的高度关注^[1–3]。但在它开发利用上面临着一大难题, 新伐竹材、半干竹材在潮湿环境中极易发生霉变和腐烂^[4–6], 成了制约竹子产业化开发利用的重要因素^[7]。因此, 有必要对竹材进行防霉处理。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^[8–10], 具有低毒、高效和广谱等特点。

收稿日期: 2014-12-10; 修回日期: 2015-02-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31470587); 浙江省木材加工产业创新团队项目(2012R10023-15); 浙江农林大学研究生科研创新基金资助项目(3122013240251)

作者简介: 刘彬彬, 从事木材化学改性与保护研究。E-mail: lbb709218533@163.com。通信作者: 孙芳利, 教授, 博士, 从事木竹材保护与改性研究。E-mail: sun-fangli@163.com

点^[11-12]。因此,以有机杀菌剂为主要成分的竹材保护剂成为研究的热点,尤其是以丙环唑为主的三唑类杀菌剂。该杀菌剂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 Basidiomycete 和半知菌 Deuteromycotina 引起的病害,因而被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^[13-18]。竹材在加工过程中常受高温影响,如热压、碳化、蒸煮等处理。丙环唑作为一种有机化合物在高温下可能会发生降解而失去对竹材的保护作用。重组竹在加工过程中需要进行热压,为了使重组竹具有防霉效果,一般有3种方法:防霉剂加到胶黏剂中;防霉剂处理成品板材;防霉剂处理竹丝,再热压成型。最后一种是最为有效的防霉处理方式。而重组竹的热压温度在135℃以上,时间为90 min左右,因此,防霉剂的耐热性直接影响到最后的防霉效果。为了进一步了解丙环唑作为重组竹防霉剂,经过高温热压后对竹材的防霉效果,本研究将模拟2种温度下的热压工艺,对防霉剂进行高温处理,研究它们经高温处理后的防霉效果,并与未经热处理的防霉剂进行比较。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试材 4年生新伐毛竹 *Phyllostachys edulis*, 采自浙江临安,无虫蛀、蓝变、及霉斑等缺陷。取竹材中段(即自基部向上2~4 m处),去竹青、竹黄,加工成尺寸为50.0 mm×20.0 mm×6.0 mm(长×宽×厚)和120.0 mm×20.0 mm×6.0 mm(长×宽×厚)的试件。剪去表面毛刺,用游标卡尺测量每块试件的长、宽、厚(精确到0.1 mm),并编号。

1.1.2 化学试剂 丙环唑,购于江苏七洲绿色农化有限公司,纯度95%,水分含量≤1%,酸度≤0.5%。

1.1.3 菌种 实验所选菌种为木霉 *Trichoderma viride*, 青霉 *Penicillium citrinum* 和黑曲霉 *Aspergillus niger*, 均取自浙江农林大学微生物研究室,从自然霉变的竹材上直接分离。经纯化培养,并经反复接种试验和显微镜检测鉴定。

1.2 方法

防霉实验试件准备、处理和试验方法等均按照国家标准GB/T 18261-2000《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》的相关规定进行。

1.2.1 防霉剂热处理及试块的浸渍处理 取少量丙环唑,分别在135℃和150℃下进行油浴加热90 min。未处理、经135℃和150℃处理后的丙环唑分别记作丙环唑,丙环唑-135和丙环唑-150。将高温处理和未处理的丙环唑制备成5.0,10.0和20.0 g·L⁻¹等3个质量浓度梯度溶液,分别处理试件,试件采用常温常压浸渍法,时间为10 min。未处理药剂作为对照组,室内重复6个·组⁻¹,室外重复12个·组⁻¹。记录处理前后试块重量的变化,按照式(1)计算吸药量。

$$R=(M_2-M_1) \times C \times 10\%/[2(H \times W + W \times L + H \times L)] \quad (1)$$

式(1)中: R为吸药量, g·m⁻²; M₁为浸渍前质量, g; M₂为浸渍后质量, g; H为试件厚度, mm; L为试件长度, mm; W为试件宽度, mm; C为药液质量浓度, mg·mL⁻¹。

1.2.2 室外防霉实验 试验开始时间为5月16日,历时21周。选用120.0 mm×20.0 mm×6.0 mm(长×宽×厚)的试件,放置于浙江农林大学林工科技楼野外试验空地。试验时期为春夏之交,气候温暖潮湿,有利于霉菌的繁殖。根据临安市气象局提供的数据进行统计,在室外试验期间的日平均气温为24.3℃,日平均降雨量为6.5 mm,日平均日照时间为5.6 h,日平均相对湿度为73%。试件经药剂处理后,根据编号平铺放置于室外空地处,如图1所示。试件表面不覆盖任何保护层,直接露天放置,在自然条件下感染霉菌。

1.2.3 试验结果评定 室内防霉实验选用50.0 mm×20.0 mm×6.0 mm(长×宽×厚)的试件,在培养箱内放置



图1 野外防霉实验

Figure 1 Field mildew experiment respectively

2 d后, 每天目测试菌感染面积。室外防霉实验的试件检查1次·周⁻¹, 目测试菌感染面积, 需检查每块试件上表面与下表面, 读数后仍放于原位置。判断试件被害值, 记录霉变等级: 0(试件表面无菌丝), 1(试件表面感染面积<1/4), 2(试件表面感染面积为1/4~1/2), 3(试件表面感染面积为1/2~3/4), 4(试件表面感染面积>3/4)。防治效力与药剂的药效有关。药剂的药效越高, 防治效力越高。对霉菌的防治效力, 以对3种霉菌防治效力的算术平均值表示。防治效力按下式计算:

$$E = (1 - D/D_0) \times 100。 \quad (2)$$

式(2)中: E 为防治效力(%), D_i 为药剂处理试件的霉变等级, D_0 为未处理对照试件的霉变等级。

2 结果与分析

2.1 热重(TG)和示差扫描量热(DSC)分析

热重法是测量化合物热稳定性的有效方法。图2中的DSC曲线显示: 100 °C附近有1个宽的吸热峰, 这个峰是由水分蒸发引起的。然而在TG曲线中, 此温度下并没有峰, 说明丙环唑的含水量较低。由TG曲线可知, 丙环唑在所选处理温度135 °C和150 °C下质量几乎没有变化, 当温度达到180 °C时, 丙环唑开始分解, 330 °C时质量损失接近100%, 这与DSC曲线中此温度下出现1个尖峰一致。在365 °C出现的吸热峰与新的晶格形成有关。

2.2 红外光谱分析

分析未处理及135 °C和150 °C处理的丙环唑红外光谱图(图3)可知, 在2 960, 2 870 cm⁻¹附近显示: 甲基(CH₃)和亚甲基(CH₂)中C—H键的不对称和对称伸缩振动峰, 在900, 650 cm⁻¹附近出现芳环上的C—H键面外弯曲振动峰, 在741和678 cm⁻¹附近出现苯环一元取代峰, 在1 272~1 027 cm⁻¹处出现醚键红外特征吸收带, 在505 cm⁻¹附近出现C—Cl键伸缩振动峰^[18~19]。由此可知: 高温处理后丙环唑没有新的官能团, 也没有出现官能团位移, 因此高温处理对丙环唑的化学结构没有影响。

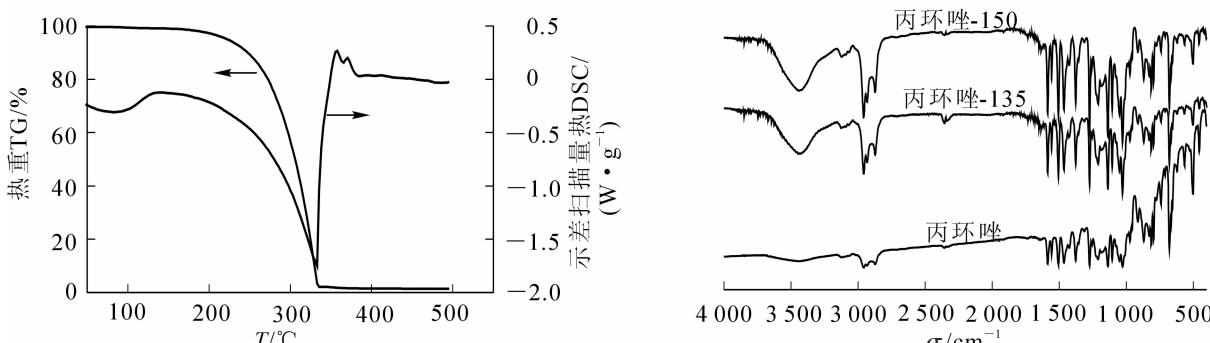


图2 丙环唑的热重(TG)和示差扫描量热(DSC)图

Figure 2 DSC and TG of PPA

图3 丙环唑的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图

Figure 3 FTIR of PPA

2.3 试件对各药剂吸药量分析

防霉剂在竹材中的吸药量对其防霉效果有重要影响, 表1为不同温度处理后的丙环唑在竹材中的吸药量。分析表1中数据可知: 随着药剂质量浓度的增加, 吸药量也增加。相同质量浓度的丙环唑、丙环唑-135和丙环唑-150在竹材中的吸药量基本相同, 5.0, 10.0和20.0 g·L⁻¹的上述药剂在竹材中的吸药量分别为9.1~9.5, 20.3~22.4和29.9~30.2 g·m⁻²。

表1 试件对药剂的吸药量

Table 1 Amount of chemicals absorbed in blocks

药剂质量浓度/(g·L ⁻¹)	吸药量/(g·m ⁻²)		
	丙环唑	丙环唑-135	丙环唑-150
5.0	9.42 ± 0.03	9.10 ± 0.08	9.08 ± 0.09
10.0	22.02 ± 0.21	22.10 ± 0.17	21.06 ± 0.24
20.0	30.21 ± 0.23	29.86 ± 0.24	30.17 ± 0.41

2.4 室内防霉效果

以高温处理和未处理丙环唑为防霉剂，将其制成质量分数为 5.0, 10.0 和 20.0 g·L⁻¹ 的溶液，研究防霉剂处理后竹材对木霉、青霉和黑曲霉的抑制效果，分析不同温度处理对防霉剂防霉效果的影响。为了消除溶剂对丙环唑药剂防霉效果的干扰，实验以未处理的竹材(ck)和经乙酸乙酯处理的竹材(EA)作对照，研究各药剂处理材的防霉效果。本研究以 1.0 g·L⁻¹ 为例进行分析，其他质量浓度结果一致。

2.4.1 竹材的防木霉效果 10.0 g·L⁻¹ 丙环唑处理后竹材试件的防木霉效果如图 4 所示。无处理的对照组和溶剂处理的对照组试件在试验进行 4 d 天时霉菌感染面积超过 75%，霉变等级达到 4。常温丙环唑处理的试件从 2 d 开始霉变等级增加明显，到实验的 18 d，霉变等级约为 3，相比之下，经过 135 °C 和 150 °C 丙环唑处理的试件的防霉效果较好，处理材在试验进行至 30 d，霉菌感染面积未超过 1/2，霉变等级在 2 以下。因此，2 种高温处理对丙环唑防霉效果不仅没有降低，反而有所提高，出现这一现象的原因可能与丙环唑在高温下的结构变化有关。但是，从图 3 的红外测试结果看，高温处理对丙环唑的化学结构影响不大。因此还需要从其他方面分析高温对丙环唑结构和性能的影响，进一步确定高温处理后丙环唑防霉性能提高的原因。

2.4.2 竹材的防青霉效果 经不同温度处理后 10.0 g·L⁻¹ 丙环唑对青霉的抑制效果如图 5 所示。未经处理的对照组试件和溶剂处理的对照组试件在试验进行 9 d 时霉菌感染面积超过 3/4，霉变等级已达到 4。135 °C 和 150 °C 和常温丙环唑处理后的试件具有类似的防霉效果，试件霉菌感染面积均小于 1/4，霉变等级低于 1。实验结果进一步表明：高温处理的丙环唑并没有影响对青霉的抑制效果。

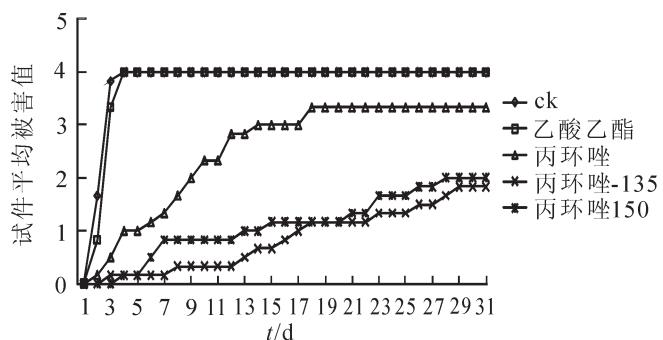


图 4 竹材的防木霉效果

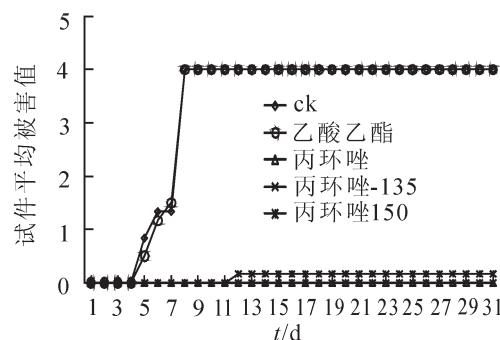


图 5 竹材的防青霉效果

Figure 4 Resistance of bamboo against *Trichoderma viride*

Figure 5 Resistance of bamboo against *Penicillium citrinum*

2.4.3 竹材的防黑曲霉效果 经不同温度处理后 10.0 g·L⁻¹ 丙环唑对黑曲霉的抑制效果如图 6 所示。未经处理的对照组试件和经过溶剂处理的对照组试件在试验进行第 4 天时霉菌感染面积超过 3/4，霉变等级已达到 4。从实验的第 2 天开始，常温，135 °C 和 150 °C 丙环唑处理的试件霉变等级均增加。未经高温处理的丙环唑霉变等级增加较快，在 6 d 时超过 2，维持在等级 3 左右。相比之下，丙环唑-135 和丙环唑-150 处理的试件，其霉变等级增加速度缓慢。丙环唑-135 处理的霉变等级一直低于 2，丙环唑-150 处理的试件霉变等级在 29 d 后略高于 2。说明高温热处理丙环唑并没有降低防霉效果，反而提高了丙环唑的防霉性能。

上述结果均表明：丙环唑经过 135 °C 或 150 °C 处理 90 min 后对木霉和黑曲霉的防治效果明显增加，对青霉的防治效果与未经高温处理的丙环唑相当。高温处理的丙环唑对 3 种常见霉菌防治效力综合分析结果见表 2。可知：经过高温处理的丙环唑防霉剂综合防治效力均有所提高。当质量浓度为 5.0 g·L⁻¹ 时，对竹材霉菌的防治效力分别提高了 123% 和 92%；当质量浓度为 10.0 g·L⁻¹ 时，对竹材霉菌的防治效力分别提高了 62% 和 43%；当质量浓度为 20.0 g·L⁻¹ 时，对竹材霉菌的防治效力分别提高了 1% 和 3%。最后一组提高较低是由于当质量浓度达到 20.0 g·L⁻¹ 时，药剂本身的防治效力已经达到很高的值，因此提高幅度不大。

2.5 竹材的室外防霉效果

经不同温度处理后 10.0 g·L⁻¹ 丙环唑室外防霉实验的防霉效果如图 7 所示。由于被处理过的试件放置在野外条件下，上表面受到光照、雨水、粉尘的影响，会感染不同的霉菌，因此，隔 2 周进行观察并

表2 丙环唑防霉剂对霉菌的综合防治效力

Table 2 Comprehensive resistance of PPA against the selected three fungi

药剂质量浓度/(g·L ⁻¹)	丙环唑系列防霉剂综合防治效力/%		
	丙环唑-135	丙环唑-150	丙环唑
5.0	40.25 ± 0.13	34.75 ± 0.22	18.08 ± 0.03
10.0	72.25 ± 0.16	63.83 ± 0.19	44.50 ± 0.11
20.0	79.17 ± 0.05	80.92 ± 0.24	78.50 ± 0.23

记录竹材上表面的霉变程度, 对处理材霉变情况作动态分析。由图7可知: 质量浓度相同时, 不同温度处理后防霉剂的防霉效果不同。150 ℃丙环唑处理后的试件比135 ℃丙环唑处理后的试件具有更好的综合防霉性能。

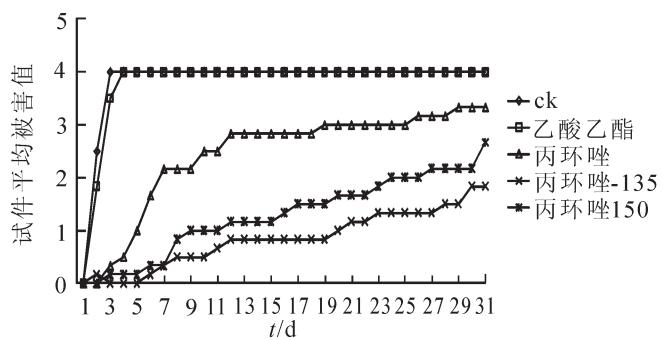
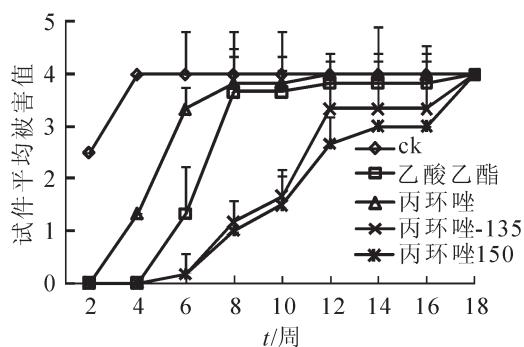


图6 竹材的防黑曲霉效果

Figure 6 Resistance of bamboo against *Aspergillus niger*图7 10.0 g·L⁻¹ 丙环唑防霉剂对试件上表面的防霉效果Figure 7 Mold resistance of 10.0 g·L⁻¹ propiconazole (up-face of bamboo)

3 结论

经135 ℃和150 ℃处理90 min的丙环唑对木霉菌和黑曲霉菌的抑制效果均明显高于未经高温处理的丙环唑; 对青霉菌的抑制效果与未经高温处理的丙环唑效果相当, 能完全抑制青霉在处理材上的生长。说明高温热处理丙环唑并没有降低其防霉效果, 反而提高了丙环唑的防霉性能。室外防霉实验同样证明经135 ℃和150 ℃处理90 min的丙环唑对竹材的防霉效果高于未经高温处理的丙环唑。相对于未处理丙环唑, 经过高温处理的丙环唑防霉剂综合防治效力均有所提高。热分析结果显示丙环唑的分解温度在180 ℃以上, 本研究所选温度仅依据热压温度而选, 在丙环唑的分解温度以下, 因此, 未影响丙环唑的防霉效果。后续研究还需分析丙环唑在高温处理后防霉性能提高的原因, 并进一步研究水和热共同作用对各杀菌剂防霉效果的影响。

4 参考文献

- [1] 李坚. 木材保护学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] MABICKA A, DUMARCA S, ROUHIER N, et al. Synergistic wood preservatives involving EDTA, irganox 1076 and 2-hydroxypyridine-N-oxide [J]. *Int Biodeter & Biodegr*, 2005, **55**(3): 203 – 211.
- [3] 李能, 陈玉和, 包永洁, 等. 国内外竹材防腐的研究进展[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, **32**(6): 172 – 176.
LI Neng, CHEN Yuhe, BAO Yongjie, et al. Research progress of bamboo preservation at home and abroad [J]. *J Cent South Univ For & Technol*, 2012, **32**(6): 172 – 176.
- [4] 唐永裕. 竹材利用现状及开发方向探讨[J]. 竹子研究汇刊, 2001, **20**(3): 36 – 43.
TANG Yongyu. Research on present situation and exploiting direction of bamboo usage [J]. *J Bamboo Res*, 2001, **20**(3): 36 – 43.
- [5] 王国平, 朱晓湘, 陈侦. 复方B防霉剂处理竹材防霉效果初报[J]. 中南林学院学报, 1993, **11**(2): 209 – 213.
WANG Guoping, ZHU Xiaoxiang, CHEN Zhen. The response of bamboo wood to a new mildew inhibitor [J]. *J Cent South For Univ*, 1993, **11**(2): 209 – 213.

- [6] 吴旦人. 竹材防护[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1992.
- [7] EVANS P. Emerging technologies in wood protection [J]. *For Prod J*, 2003, **53**(1): 14 – 22.
- [8] 孙芳利, 鲍滨福, 陈安良, 等. 有机杀菌剂在木竹材保护中的应用及发展展望[J]. 浙江农林大学学报, 2012, **29**(2): 272 – 278.
- SUN Fangli, BAO Binfu, CHEN Anliang, et al. Application and prospect of organic biocides in timber preservation [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2012, **29**(2): 272 – 278.
- [9] 王文久, 辉朝茂, 陈玉惠, 等. 竹材的霉腐与霉腐真菌[J]. 竹子研究汇刊, 2000, **19**(2): 40 – 43.
- WANG Wenjiu, HUI Chaomao, CHEN Yuhui, et al. Mildew and rot of bamboo wood and mold funigi [J]. *J Bamboo Res*, 2000, **19**(2): 40 – 43.
- [10] 赵鹤, 张建, 李琴. 竹材防霉防腐研究现状及发展趋势[J]. 山西建筑, 2010, **36**(29): 137 – 139.
- ZHAO He, ZHANG Jian, LI Qin. Research status and development trend of bamboo anti-mould and anti-decay [J]. *Shanxi Arch*, 2010, **36**(29): 137 – 139.
- [11] FREEMAN M H, NICHOLAS D D, SCHULTZ T P. Non-arsenical wood protection: alternatives for CCA, creosote and pentachlorophenol [G]//TOWNSEND T G, SOLO-GABRIELE H. *Environmental Impacts of Treated Wood*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006: 1 – 16.
- [12] 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. Progress of triazole fungicides [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2008, **36**(27): 11842 – 11844.
- [13] 关晔晴, 陈红兵, 张宝俊, 等. BHT 对 6 种植物病原真菌抑制作用的研究[J]. 山西农业大学学报: 自然科学版, 2011, **31**(1): 47 – 49.
- GUAN Yeqing, CHEN Hongbing, ZHANG Baojun, et al. Study on the inhibition effect of BHT on six kinds of plant pathogenic fungi [J]. *J Shanxi Agric Univ*, 2011, **31**(1): 47 – 49.
- [14] 孙芳利, 段新芳. 竹材防霉研究概况及其展望[J]. 世界竹藤通讯, 2004, **2**(4): 1 – 4.
- SUN Fangli, DUAN Xingfang. Situation and overview of bamboo mold-preservation [J]. *World Bamboo Rattan*, 2004, **2**(4): 1 – 4.
- [15] 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]. *Int Biodeter & Biodegr*, 2006, **57**(1): 4550.
- [16] 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**(5): 555 – 560.
- [17] 王珊, 郭金婵, 夏飞, 等. 丙环唑的合成及表征[J]. 应用化工, 2009, **38**(4): 517 – 519.
- WANG Shan, GUO Jinchan, XIA Fei, et al. Synthesis and characterization of propiconazole [J]. *Appl Chem Ind*, 2009, **38**(4): 517 – 519.
- [18] 卜宇岚, 翁建全. 丙环唑的合成[J]. 精细化工中间体, 2007, **37**(1): 25 – 27.
- BU Yulan, WENG Jianquan. Synthesis of fungicide propiconazole [J]. *Fine Chem Int*, 2007, **37**(1): 25 – 27.