

含石蜡水基型有机木材保护复合制剂的性能研究

张 斌, 马星霞, 张景朋, 蒋明亮

(中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 【目的】为满足不同木材败坏防治需要, 拟制备出一种具有防腐、防霉、防虫和防水多种功能的水基型有机木材保护复合制剂。【方法】通过室内抑菌圈法筛选出杀菌谱互补的防腐药剂和防霉药剂, 复配并筛选两者的最优复配比例; 以高效氯氟氰菊酯作为防虫成分、液体石蜡作为防水成分, 制备木材保护复合制剂。测试该制剂的乳化稳定性能、防水性能、室内耐腐、防霉、防白蚁等效果, 评价该制剂的使用效果并确定在木材上的合适载药量。【结果】通过筛选有效成分, 制得质量分数为 0.20% 苯醚甲环唑、0.20% 碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯、0.02% 高效氯氟氰菊酯和 40.00% 液体石蜡的木材保护复合制剂。该制剂兑水稀释 250 倍静置 1 h 未见分层、析油和沉淀; 稀释 5~20 倍处理木材, 当木材中液体石蜡含量为 $49.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 防水效率达 77.8%; 稀释 20 倍处理木材, 木材中苯醚甲环唑和碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯的载药量超过 $71.1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 室内耐腐测试中质量损失率可低于 1.0%, 达到 I 级强耐腐等级; 稀释 5 倍处理木材, 木材中苯醚甲环唑和碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯单位面积含量均为 $0.165 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 室内防霉测试中霉菌侵染值为 0; 稀释 10 倍处理木材, 木材中高效氯氟氰菊酯载药量达 $14.7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, 白蚁蛀蚀完好值为 9.2, 质量损失率为 2.6%。【结论】制备了一种可满足不同木材败坏防治需要的木材保护复合制剂, 该制剂一剂多效、性能稳定, 具有良好的防腐、防霉、防虫和防水效果。将该复合制剂稀释 5~20 倍使用, 可满足大多数生物危害的防治需求。表 7 参 21

关键词: 木材保护; 复合制剂; 防腐剂; 防水剂

中图分类号: S782.33 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2022)02-0423-07

Preparation and properties of containing paraffin water based organic wood protective agent

ZHANG Bin, MA Xingxia, ZHANG Jingpeng, JIANG Mingliang

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: [Objective] To prevent and control different kinds of wood biohazards, from mold, corrosion, pests to dampness, this study is aimed to develop an organic compound wood preservative containing water based paraffin which is usually classified as emulsifiable concentrates. [Method] First, fungicides complementary in antibacterial spectrum were screened employing the indoor inhibition zone method before they were compound to figure out the optimal compounding ratio. Then with lambda-cyhalothrin (CLT) used as insecticide and liquid paraffin used as the water repellent, the four of them were compounded before the compound preservative was tested for its strength in the control and prevention of mold, corrosion, dampness and pests by means of indoor tests. [Result] A wood protection composition preparation with a mass fraction of 0.20% difenoconazole (DCZ), 0.20% iodopropynyl butylcarbamate (IPBC), 0.02% CLT and 40.00% liquid paraffin was prepared by screening of active ingredients. The preparation was diluted 250 times with water and left to stand for 1 hour without stratification, oil separation and sedimentation. While wood treated with the preparation at 5 times dilution, the content of liquid paraffin in the wood was $49.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, the waterproof efficiency reached 77.8%.

收稿日期: 2021-03-30; 修回日期: 2021-12-06

基金项目: 中央公益性科研院所基金重点项目 (CAFYBB2019ZB008)

作者简介: 张斌 (ORCID: 0000-0002-9506-9873), 助理研究员, 博士, 从事木材和古建筑木结构保护研究。E-mail: 309258650@qq.com。通信作者: 马星霞 (ORCID: 0000-0002-8111-6376), 副研究员, 博士, 从事木材和古建筑木结构保护研究。E-mail: mxxyln@139.com

While wood treated with the preparation at 20 times dilution, the content of DCZ and IPBC were $71.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, and the mass loss rate by decay fungi were less than 1.0% and the decay resistance grade reached the strong scored as grade I. While wood treated with the preparation at 5 times dilution, the mass concentrations of DCZ and IPBC in the wood was $0.165 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, the mold infection value was 0 and resulted excellent anti-mold efficacy. While wood treated with the preparation at 10 times dilution, the content of CLT in the wood was $14.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, the intact value by termite decay was 9.2 with a mass loss rate of 2.6%, showed excellent termite resistance. [Conclusion] The wood preservative developed, when applied after it's diluted 5–20 times, has displayed a favorable performances in the prevention and control of wood biohazards such as mold, corrosion, pests and dampness. [Ch, 7 tab. 21 ref.]

Key words: wood protection; wood compound protective agent; wood preservative; waterproofing

随着环境保护要求的不断提高, 环保型木材防腐剂越来越受到重视, 此类防腐剂多以高效低毒的有机农药为主成分, 配合其他助剂制备成有机型或水基型防腐剂^[1-2]。三唑类杀菌剂, 如丙环唑、戊唑醇、环丙唑醇、氟环唑和苯醚甲环唑等, 既可以单独使用, 又可以与铜制剂复配^[3-4], 是目前常用的木材防腐剂; 这些三唑类杀菌剂杀菌谱不尽相同, 作用机制也有所差异, 应用较广泛的是丙环唑和戊唑醇^[5-6]。常见的木材防霉剂有异噻唑啉酮类如卡松、1,2-苯并异噻唑-3-酮 (BIT)、4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑啉酮 (DCOI) 等, 有机碘类如碘丙炔醇丁基氨甲酸酯 (IPBC), 三唑类等^[7], 杀菌谱也不尽相同; 常用的仓储水果防霉剂如溴菌腈和抑霉唑^[8-9], 防霉活性较高, 但较少应用于木材防霉。菊酯类杀虫剂是常见的防治白蚁的药剂, 具有用量少、成本较低、废弃物易回收、环境相对友好等优点; 高效氯氟氰菊酯在菊酯类杀虫剂中活性较高、稳定性较强、耐雨水冲刷性能较好。因含有大量羟基等亲水基团^[10], 木材变色、发霉、腐朽、变形等问题频发, 品质降低^[11-13], 常用亚麻油、桐油、豆油、核桃油等含甘油三脂肪酸酯的植物油^[14]和沥青、石蜡等含长链烷烃的矿物油用作木材防水; 现代工业多将植物油与动植物蜡等复配成木蜡油^[15], 用作木材的表面防水处理剂。如马红霞等^[16]使用 56 号石蜡制备木材防水剂, 当石蜡质量浓度为 5% 时, 防水效率可达 54%; 由此可见, 石蜡可作为良好的木材防水剂。液体石蜡是经原油分馏得到的无色无味的液态烃类混合物, 室温下为液态, 用作防水剂时可省去加热融化环节, 节约了能源和时间。木材在使用过程中需要多重保护, 如防腐、防霉、防虫和防水等, 存在工序繁琐、成本高昂等问题, 为满足木材不同生物危害防治需要, 本研究拟制备一种同时具有防腐、防霉、防虫和防水多项功能的水基型有机木材保护复合制剂, 通过室内抑菌圈法筛选不同杀菌剂的抑菌活性, 从中挑选活性较好、杀菌谱互补的防腐成分与防霉成分进行复配, 并筛选两者的最佳配比; 将其与杀虫成分和防水成分复配, 制备成可以兑水自动乳化的乳油制剂。制备的复合制剂稳定性好, 兼具防水、防腐、防霉、防白蚁等性能, 同时处理工序简单, 可达到常规生物危害防治要求的目的, 为木材保护提供参考。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

1.1.1 杀菌剂、杀虫剂和防水剂 杀菌剂包括氟环唑 (FCZ)、戊唑醇 (TEB)、丙环唑 (PPZ)、苯醚甲环唑 (DCZ)、碘丙炔醇丁基氨甲酸酯 (IPBC)、溴菌腈 (BMN)、抑霉唑 (IMZ)。杀虫剂为高效氯氟氰菊酯 (CLT)。防水剂为液体石蜡 (化妆品级)。以上试剂购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.1.2 测试菌种 木材腐朽菌有褐腐菌密粘褶菌 *Gloeophyllum trabeum*、白腐菌彩绒革盖菌 *Coriolus versicolor*。木材混合霉菌有黑曲霉 *Aspergillus* sp.、木霉 *Trichoderma* sp.、青霉 *Penicillium* sp.。木材变色菌可可球二孢 *Botryodiplodia theobromae*。所有菌株均为实验室保存的生物测试标准用菌株。

测试树种为辐射松 *Pinus radiata*。

1.2 试验方法

预实验通过满细胞法确定辐射松边材吸液 (水) 量为 $750 \sim 850 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; 根据三唑类药剂防腐有效载药量 ($200.0 \sim 400.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[17], 换算药剂质量浓度为 $150.0 \sim 300.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 确定试验用药质量浓度为 $200.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2.1 防腐、防霉成分及配比筛选 通过室内抑菌效果普筛挑选出效果较好且杀菌谱互补的杀菌剂作为防腐和防霉成分。将挑选出的防腐和防霉成分按照不同配比混合进行复配，再次测试室内抑菌效果，确定效果较好的复配比例作为药剂配伍。

1.2.2 室内抑菌圈测试 参照《中华人民共和国药典》的“抗生素微生物检定法”测试抑菌圈。将5种防腐剂(FCZ、TEB、PPZ、DCZ、IPBC)统一配制成质量分数为5.00%的乳油，分别加水稀释到 $200.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；防霉剂IMZ配制为 $400.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，BMN分别配制为 400.0 、 600.0 和 $800.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在各涂满真菌孢子液的马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)培养基中，分别摆放4个装有0.3 mL待测药液的牛津杯。随着药液的扩散，培养基上的真菌菌丝会受到抑制形成抑菌圈，抑菌圈直径越大，说明药剂抑菌效果越好。

1.2.3 制剂性能测试 乳液稳定性测试。参照GB/T 1603—2001《农药乳液稳定性测定方法》，在100.0 mL室温标准硬水中慢慢加入不同体积样品，边加入边搅拌，加完后继续搅拌30 s；然后在30℃恒温水浴中静置1 h，观察不同稀释倍数下样品乳状液分离情况。无浮油、沉淀或沉油则视为乳液稳定性合格。

防水性能测试。将含液体石蜡质量分数为40.00%的复合制剂分别兑水，稀释液体石蜡质量分数为2.00%、4.00%、8.00%，满细胞法处理试块。辐射松边材尺寸为 $50\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ，每组8块试块，室温平衡21 d后称质量，然后蒸馏水浸泡30 min，取出试块，称质量，参照GB/T 1934.1—2009《木材吸水性测定方法》计算吸水率；测量弦向尺寸变化，参照GB/T 29901—2013《木材防水剂的防水效率测试方法》计算防水效率。

室内防腐性能测试。参照GB/T 13942.1—2009《木材耐久性性能第1部分：天然耐腐性实验室试验方法》进行。将待测制剂分别兑水稀释5、10、20倍备用，辐射松边材尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ，每组6块试块，经真空 -0.09 MPa 处理10 min，常压浸渍10 min，参照标准测试防腐性能。试块质量损失率 $<10\%$ ，属于Ⅰ级强耐腐；质量损失率为 $11\%\sim 24\%$ ，属于Ⅱ级耐腐；质量损失率为 $25\%\sim 44\%$ ，属于Ⅲ级稍耐腐；质量损失率 $>45\%$ ，属于Ⅳ级不耐腐。

室内防霉性能测试。参照GB/T 18261—2013《防霉剂对木材霉菌及变色菌防治效力的试验方法》进行。将待测制剂分别兑水稀释5、10、20倍，辐射松边材尺寸为 $50\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ，每组8块试块，参照标准方法处理试块，测试防霉性能。试块表面无菌丝、霉点时，定义侵染值为0；试块表面感染面积 $<1/4$ ，定义为1；试块表面感染面积 $1/4\sim 1/2$ ，定义为2；试块表面感染面积 $1/2\sim 3/4$ ，定义为3；试块表面感染面积 $>3/4$ ，定义为4。

室内防白蚁测试。参照GB/T 18260—2015《木材防腐剂对白蚁毒效实验室试验方法》进行。将待测制剂分别兑水稀释5、10、20倍，辐射松边材尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ，每组5块试块，参照标准方法处理试块，测试室内防白蚁性能。试块蚁蛀程度为完好无损，定义试样完好等级为10；微痕蛀蚀，定义为9.5；轻微蛀蚀，截面面积 $<3\%$ 的蛀蚀，定义为9；中等蛀蚀，截面面积 $3\%\sim 10\%$ 的蛀蚀，定义为8；严重蛀蚀，截面面积 $10\%\sim 30\%$ 的蛀蚀，定义为7；非常严重蛀蚀，截面面积 $30\%\sim 50\%$ 的蛀蚀，定义为6；几乎完全被蛀毁，定义完好等级为0。

2 结果与分析

2.1 有效成分筛选

从表1可以看出：5种防腐剂(FCZ、TEB、PPZ、DCZ和IPBC)对木材腐朽菌(彩绒革盖菌和密粘褶菌)均具有较好的抑制效果，但FCZ、TEB和PPZ对变色菌(可可球二孢)和混合霉菌几乎没有抑制作用，只有DCZ对可可球二孢有抑制效果，因此优选DCZ作为防腐成分。IPBC和IMZ对所测试菌种均有较好的抑制效果，BMN和IMZ虽然对混合霉菌和变色菌有抑制作用，但抑菌圈均小于IPBC。因此，优先IPBC作为防霉成分。

将DCZ和IPBC按质量比1:1、1:3、3:1的比例配制混合药剂，测试DCZ+IPBC复配药剂对腐朽菌和霉菌的抑制效果；将其他3种三唑类防腐药剂(FCZ、TEB和PPZ)与IPBC按照质量比1:1配制复配药剂，作为对照测试抑菌效果。由表2可以看出：DCZ+IPBC复配药剂对木材腐朽菌、变色菌和混合霉菌的抑制效果较好，其中按照1:1比例复配的药剂效果最高。相其他三唑类与IPBC的复配药剂，抑菌效果亦有所提高。由此确认防腐/防霉复配药剂，DCZ和IPBC按照1:1进行配制。

表1 各杀菌剂的室内抑菌效果

杀菌剂	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	抑菌圈大小/mm			
		彩绒革 盖菌	密粘 褶菌	可可球 二孢	混合 霉菌
FCZ	200.0	>45.0	>45.0	0	0
TEB	200.0	>45.0	>45.0	0	0
PPZ	200.0	>45.0	>45.0	0	0
DCZ	200.0	>45.0	>45.0	11.4	0
IPBC	200.0	>45.0	>45.0	34.6	21.9
	800.0	37.2	35.4	12.8	10.6
BMN	600.0	38.1	29.0	9.0	9.4
	400.0	26.8	31.8	8.3	7.1
IMZ	400.0	39.2	41.6	26.9	12.7

表2 不同三唑类药剂与 IPBC 复配的抑菌效果

组分	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	抑菌圈大小/mm			
		彩绒革 盖菌	密粘 褶菌	可可球 二孢	混合 霉菌
DCZ	200.0	>45.0	>45.0	11.4	0
DCZ+IPBC	150.0+50.0	>45.0	>45.0	22.4	15.1
DCZ+IPBC	100.0+100.0	>45.0	>45.0	31.0	23.6
DCZ+IPBC	50.0+150.0	>45.0	>45.0	29.1	23.7
IPBC	200.0	>45.0	>45.0	30.6	21.9
FCZ+IPBC	100.0+100.0	>45.0	>45.0	25.7	21.8
PPZ+IPBC	100.0+100.0	>45.0	>45.0	25.8	22.5
TEB+IPBC	100.0+100.0	>45.0	>45.0	24.0	21.0

为探索 CLT 对白蚁的防治效果,设计含梯度载药量的辐射松边材室内抗白蚁效果测试,拟定辐射松边材载药量分别为 5.0、10.0、15.0、20.0、30.0 g·m⁻³。由表 3 可知:试块中 CLT 载药量达 10.9 g·m⁻³ 以上时,白蚁蛀蚀完好值>8.0,质量损失率<11%,而未添加药剂处理的对照木材,完好值仅 4.6,质量损失率>40%。因此,设计的复合制剂中防虫成分的目标载药量为 7.5~30.0 g·m⁻³。

综上,本研究设计制备了含苯醚甲环唑、碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯、高效氯氟氰菊酯、液体石蜡等多种有效成分的木材保护复合制剂,通过调试乳化剂和助溶剂的用量和配比,最终配制出稳定、均相、透明、入水可自乳化的乳油制剂。制剂制备时按比例称取原药和乳化剂,加入助溶剂,充分溶解混匀后加入液体石蜡,搅拌均匀即可。测试使用的制剂为乳油,组成成分质量分数为 0.20% 苯醚甲环唑、0.20% 碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯、0.02% 高效氯氟氰菊酯和 40.00% 液体石蜡。

2.2 制剂性能测试

2.2.1 乳液稳定性测试 制剂兑水稀释 250 倍,制剂呈乳白色,初入水时呈乳白色团雾状,可自动扩散,摇匀后呈均匀的乳状液,静置 1 h 未见分层、析油和沉淀,稳定性可保持 3~4 h;过夜后破乳,药液表面有大量浮油,颠倒摇匀后可恢复乳液状,不影响正常使用。

2.2.2 防水性能测试 参照标准方法用该制剂处理辐射松边材,经水浸泡 30 min 后测试试块的吸水率和防水效率。由表 4 可知:未添加药剂处理的木材,吸水率为 54.7%;随着制剂中石蜡质量分数升高,木材试块中石蜡含量相应增加,试块吸水率依次降低,从 43.5% 下降到 26.6%,木材防水效率则随之增强,从 44.4% 提升到了 77.8%。

表3 不同 CLT 载药量木材的白蚁蛀蚀结果

载药量/ (g·m ⁻³)	白蚁蛀蚀 完好值	质量损 失率/%	载药量/ (g·m ⁻³)	白蚁蛀蚀 完好值	质量损 失率/%
-	4.6	42.9±14.6	15.5	8.0	10.5±1.4
5.3	8.0	11.3±0.7	21.8	9.1	5.2±1.4
10.9	8.6	5.9±1.5	32.1	8.4	5.1±1.9

说明:-表示未添加药剂

表4 防水剂处理后试块的防水性能

稀释 倍数	制剂中液体石 蜡质量分数/%	试块中液体石 蜡含量/(kg·m ⁻³)	吸水 率/%	防水效 率/%
5	8	49.1	26.6±7.4	77.8±19.1
10	4	19.4	35.0±17.3	68.9±22.1
20	2	10.5	43.5±15.1	44.4±20.6
-	0	0	54.7±5.8	0

说明:-表示未添加药剂

2.2.3 室内耐腐性能测试 由表 5 可知:未处理木材受白腐菌感染后质量损失率达 75.7%,受褐腐菌感染质量损失率为 19.4%,而所有处理试块质量损失率均低于 6%,达到强耐腐。制剂稀释 20 倍后处理试块,试块中 DCZ 和 IPBC 载药量超过 71.1 g·m⁻³,试块质量损失率可达 1%,达到 I 级强耐腐。值得注意的是,稀释 20 倍的药液处理后,试块质量损失率低于稀释 5 倍的药液,原因是高质量浓度制剂处理后,试块内含有大量的液体石蜡,在长达 3 个月的试验期内,液体石蜡自动扩散到培养基,试块质量损

失增加。但取样现场也发现：高质量浓度制剂处理的试块无腐朽菌菌丝附着生长，说明添加防水剂实际进一步提升了制剂的防腐性能。

2.2.4 室内防霉性能测试 参照标准方法用该制剂处理辐射松边材，测试室内防霉效果。由表 6 可知：未处理木材的霉菌和变色菌侵染值为 4，该制剂稀释 5 倍时，试块表面的 DCZ 和 IPBC 含量均达 $0.165 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ，处理试块变色菌和混合霉菌侵染值均为 0，防治效果优良。在实际使用中可根据木材树种的天然耐腐蚀性及所处环境适当增减制剂的用量，以达到理想的防霉效果。

表 5 制剂处理后试块的室内防腐性能

稀释 倍数	彩绒革盖菌		密粘褶菌	
	试块DCZ+IPBC 载药量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	质量损 失率/%	试块DCZ+IPBC 载药量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	质量损 失率/%
5	311.2+311.2	5.5±0.6	320.6+320.6	3.6±0.3
10	150.9+150.9	2.7±0.2	139.0+139.0	3.4±0.4
20	71.2+71.2	0.6±0.1	71.1+71.1	1.0±0.2
-	0	75.7±4.3	0	19.4±2.1

说明：-表示未添加药剂

2.2.5 室内抗白蚁测试 由表 7 可知：不同稀释倍数的制剂处理后，试块质量损失率均 < 3%，而未添加抗虫剂的对照试块，质量损失率为 42.9%；制剂稀释 5 倍时，试块载药量达 $29.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，试块白蚁蛀蚀完好值为 9.6；稀释 20 倍时，试块载药量为 $7.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，试块白蚁蛀蚀完好值为 8.9，而未处理木材的白蚁蛀蚀完好值仅为 4.7，质量损失率达 42.9%，显示该制剂的防治白蚁效果优良。结合表 3 可知：相比单用高效氯氟氰菊酯时，复合制剂处理材在同等载药量下对白蚁的防治效果要好得多；当高效氯氟氰菊酯质量浓度为 15.0、 $30.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时，该复合制剂防治白蚁的效果远远优于单剂，由此可知其他组分的加入起到了增效作用。

3 讨论

针对不同的木材败坏防治需求，本研究制备了一种具有防腐、防霉、防虫、防水多功能的复合制剂，类型为乳油，有效成分为苯醚甲环唑、碘丙炔醇丁基氨甲酸酯、高效氯氟氰菊酯和液体石蜡。

该制剂兑水稀释后呈乳液状，稳定性可保持 3~4 h，符合 GB/T 1603—2001《农药乳液稳定性测定方法》的规定。石蜡作为常见的防水剂被广泛应用，多数所使用的时熔点较高的固体石蜡^[18]，而该制剂以液体石蜡为防水组分，优点是室温下即为液体，无需加热融化，缺点是液体石蜡密度较小，相较常规药剂，兑水稀释后稳定性差，药液兑水约 4 h 后就会分层破乳；不过，稍微搅拌即可恢复乳状，基本不影响正常使用。该制剂防水性能较好，然而应注意的是防水剂含量很大，大剂量液体石蜡的使用，存在一定的消防隐患，后期应配合表面阻燃处理。石蜡基防水剂的主要防水机制是通过石蜡的疏水作用^[19]，石蜡的使用同时增强了木材的尺寸稳定性^[20]，石蜡分子量较大，不易进入木材内部，因此需要将其乳化成细小的乳状液，然而，乳化剂的过量使用可能会有石蜡的疏水性降低的风险，需要在以后的开发中引起重视。结合室内防腐试验菌丝生长状况可以发现：防水剂液体石蜡的加入，可以明显增加制剂的防腐性能，而木材中石蜡的含量很高，当木材与环境中土壤或者水体接触时，石蜡会从木材中自由扩散到环境中，可能会增加药剂流失的风险。

室内防霉测试结果来看，将制剂稀释 5 倍使用，即辐射松试块苯醚甲环唑和碘丙炔醇丁基氨甲酸酯载药量均为 $0.165 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时，混合霉菌的生长才能被完全抑制，这与李晓文等^[21]的 IPBC 防霉效果结论一致。室内防霉测试所选的温湿度条件适合霉菌生长，且霉菌的孢子液人为接种，因此，通常可以通过

表 6 室内防霉测试结果

稀释 倍数	可可球二孢		混合霉菌	
	DCZ+IPBC载药 量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	侵染值	DCZ+IPBC载药 量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	侵染值
5	0.165+0.165	0	0.202+0.202	0
10	0.106+0.106	1.5	0.148+0.148	0.5
20	0.045+0.045	4.0	0.048+0.048	3.3
-	0	4.0	0	4.0

说明：-表示未添加药剂

表 7 室内抗白蚁测试结果

稀释 倍数	木材中高效氯氟氰菊酯 载药量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	质量损 失率/%	白蚁蛀蚀 完好值
5	29.1	2.8±0.5	9.6
10	14.7	2.6±0.3	9.2
20	7.6	2.5±0.7	8.9
-	0	42.9±14.6	4.7

说明：-表示未添加药剂

室内防霉测试的药剂,在实际生产中的防霉效果也会很好。

室内防白蚁测试结果可知:制剂稀释20倍后,试块受白蚁蛀蚀程度仍较低,质量损失率较小,防蚁性能优异。同时,比较单独使用高效氯氟氰菊酯和添加防水剂后的防白蚁效果可以看出:防水剂的添加明显增加了药剂的防白蚁效果。分析原因可能是石蜡是一种化石能源,白蚁不喜食。

4 结论

为满足木材不同生物危害防治需要,本研究制备出一种含石蜡水基型有机多功能木材防腐剂,可以一次处理基本满足木材常规保护的要求。该木材保护复合制剂同时具有防腐、防霉、防虫、防水多功能,剂型为乳油,质量分数分别为0.20%的苯醚甲环唑和碘丙炔醇丁基氨甲酸酯、0.02%的高效氯氟氰菊酯和40.00%的液体石蜡。

当环境中生物危害较轻时,可将该复合制剂稀释20倍使用,当生物危害较重时,可将复合制剂稀释5倍甚至直接使用。将制剂稀释5到10倍处理木材,即木材中液体石蜡为 $25.0\sim 50.0\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,苯醚甲环唑和碘丙炔醇丁基氨甲酸酯为 $150.0\sim 300.0\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$,高效氯氟氰菊酯载药量为 $15.0\sim 30.0\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$,可满足大多数生物危害的防治需求。

5 参考文献

- [1] 于丽丽,高嘉,杨莹,等.新型水基防腐剂在木材中的固着机理研究进展[J].林产化学与工业,2011,31(4):118-122.
YU Lili, GAO Jia, YANG Ying, et al. Review on the mechanisms of the new water-borne preservatives in treated wood [J]. *Chem Ind For Prod*, 2011, 31(4): 118-122.
- [2] 倪洁,张丽丽,程康华.水载型复合木材防腐剂的制备及其抑菌性能[J].东北林业大学学报,2016,44(10):91-95,100.
NI Jie, ZHANG Lili, CHEN Kanghua. Preparation and antimicrobial activities of water-borne composite wood preservative [J]. *J Northeast For Univ*, 2016, 44(10): 91-95, 100.
- [3] 席丽霞,马星霞,蒋明亮.三唑制剂的防腐及防白蚁性能[J].林业科学,2013,49(7):123-128.
XI Lixia, MA Xingxia, JIANG Mingliang. Decay and termite resistant performance of triazole preservatives [J]. *Sci Silv Sin*, 2013, 49(7): 123-128.
- [4] 张斌,马星霞,张景朋,等.进口辐射松木材可处理性能及防腐性能评价[J].木材工业,2019,33(6):51-53.
ZHANG Bin, MA Xingxia, ZHANG Jingpeng, et al. Treatability and decay resistance of imported radiata pine wood [J]. *China Wood Ind*, 2019, 33(6): 51-53.
- [5] 李晓文,马星霞,蒋明亮.戊唑醇和丙环唑的耐腐性能评价[J].木材工业,2011,25(5):13-15.
LI Xiaowen, MA Xingxia, JIANG Mingliang. Decay resistance of triazole wood preservatives containing tebuconazole and propiconazole [J]. *China Wood Ind*, 2011, 25(5): 13-15.
- [6] 席丽霞,蒋明亮.三唑类木材防腐剂研究进展[J].林产工业,2013,40(4):3-8.
XI Lixia, JIANG Mingliang. Review on the research progress of triazole wood preservatives [J]. *China For Prod Ind*, 2013, 40(4): 3-8.
- [7] 席丽霞,蒋明亮,马星霞.三唑等制剂处理竹材的防霉防变色效果比较[J].木材工业,2013,27(5):42-45.
XI Lixia, JIANG Mingliang, MA Xingxia. Mold and stain resistance of bamboo treated with waterborne organic formulations [J]. *China Wood Ind*, 2013, 27(5): 42-45.
- [8] 李宝燕,石洁,田园园,等.葡萄白腐病菌对抑霉唑的敏感基线及其与不同杀菌剂的交互抗性[J].植物保护学报,2021,48(4):774-780.
LI Baoyan, SHI Jie, TIAN Yuanyuan, et al. The sensitivity to imazalil and cross-resistance against several other fungicides in grapevine white rot pathogen *Coniella diplodiella* [J]. *J Plant Prot*, 2021, 48(4): 774-780.
- [9] 韦典,杨珂,曾东强,等.保鲜剂抑霉唑在香蕉中的消解动态及残留分析[J].植物保护,2016,42(4):174-178.
WEI Dian, YANG Ke, ZENG Dongqiang, et al. Degradation dynamics and residue analysis of imazalil in banana [J]. *Plant Prot*, 2016, 42(4): 174-178.
- [10] 赵博识,于志明,漆楚生,等.木材微生物变色与调控研究现状和展望[J].林产工业,2019,46(8):1-4.
ZHAO Boshi, YU Zhiming, QI Chusheng, et al. Research status and prospect of wood microorganism stain and control [J].

- China For Prod Ind*, 2019, **46**(8): 1 – 4.
- [11] JOHANSSON P, WAMMING T, BOK G, *et al.* Mould growth on kiln-dried and air-dried timber [J]. *Eur J Wood Wood Prod*, 2013, **71**(4): 473 – 481.
- [12] 王小青, 孟军旺, 程志泳, 等. 木材耐久性超疏水表面构建研究进展[J]. 林业工程学报, 2020, **5**(3): 13 – 20.
WANG Xiaoqing, MENG Junwang, CHENG Zhiyong, *et al.* Research progress of durable superhydrophobic wood surface [J]. *J For Eng*, 2020, **5**(3): 13 – 20.
- [13] 马尔妮, 赵广杰. 木材的干缩湿胀——从平衡态到非平衡态[J]. 北京林业大学学报, 2006, **28**(5): 133 – 138.
MA Erni, ZHAO Guangjie. Hygroexpansion of wood: from equilibrium state to non-equilibrium state [J]. *J Beijing For Univ*, 2006, **28**(5): 133 – 138.
- [14] 陈金宇, 王望, 曹金珍. 植物油改性木材研究进展[J]. 世界林业研究, 2020, **33**(3): 26 – 31.
CHEN Jinyu, WANG Wang, CAO Jinzhen. Research progress of vegetable oil modified wood [J]. *World For Res*, 2020, **33**(3): 26 – 31.
- [15] 黄艳辉, 冯启明, 董天悦, 等. 浅析木蜡油的应用、研究现状及发展趋势[J]. 林产工业, 2019, **46**(1): 7 – 11.
HUANG Yanhui, FENG Qiming, DONG Tianyue, *et al.* Brief analysis of the application, research status and development tendency of wood wax oil [J]. *China For Prod Ind*, 2019, **46**(1): 7 – 11.
- [16] 马红霞, 谢桂军, 何雪香, 等. ACQ 复配防水染色剂及其处理木材性能[J]. 林业与环境科学, 2016, **32**(4): 17 – 22.
MA Hongxia, XIE Guijun, HE Xuexiang, *et al.* Properties of ACQ compound with dye and paraffin wax emulsion and its properties of treated wood [J]. *For Environ Sci*, 2016, **32**(4): 17 – 22.
- [17] 蒋明亮, 李晓文, 马星霞, 等. 丙环唑/戊唑醇处理材的野外耐久性性能评价[J]. 木材工业, 2018, **32**(6): 13 – 16.
JIANG Mingliang, LI Xiaowen, MA Xingxia, *et al.* Durability of wood treated with preservatives containing propiconazole, tebuconazole and copper by field stake testing in China [J]. *China Wood Ind*, 2018, **32**(6): 13 – 16.
- [18] 郑忠国, 谢延军, 谢启明, 等. 高熔点石蜡处理木材的物理和力学性能[J]. 东北林业大学学报, 2018, **46**(10): 59 – 66.
ZHENG Zhongguo, XIE Yanjun, XIE Qiming, *et al.* Physical and mechanical properties of wood treated with two high-melting-point waxes [J]. *J Northeast For Univ*, 2018, **46**(10): 59 – 66.
- [19] 董迎, 王玉娇, 王望, 等. 乳化石蜡/硅烷木材防水剂的制备及性能[J]. 木材工业, 2018, **32**(4): 18 – 21.
DONG Ying, WANG Yujiao, WANG Wang, *et al.* Preparation and properties of emulsified water repellent made from paraffin wax and silane for wood modification [J]. *China Wood Ind*, 2018, **32**(4): 18 – 21.
- [20] 谢桂军, 李晓增, 王剑菁, 等. 非离子型石蜡乳液增强防腐木材尺寸稳定性的研究[J]. 广东林业科技, 2014, **30**(6): 30 – 33.
XIE Guijun, LI Xiaozeng, WANG Jianqing, *et al.* Research on strengthening dimension stability of preservative wood with non-ionic wax emulsion [J]. *Guangdong For Sci Technol*, 2014, **30**(6): 30 – 33.
- [21] 李晓文, 李家宁, 李民, 等. 碘代丙炔基丁基氨基甲酸酯复配制剂用于橡胶木防霉防蓝变效果检测[J]. 木材工业, 2015, **29**(2): 42 – 45.
LI Xiaowen, LI Jianing, LI Min, *et al.* Effects of iodopropargyl carbamate (IPBC) on blue stain and mould in rubberwood [J]. *China Wood Ind*, 2015, **29**(2): 42 – 45.