

文章编号: 1001-3776 (2015) 03-0001-05

## 户外用竹材重组材防霉性能研究

张宏<sup>1</sup>, 胡迪<sup>2</sup>, 张晓春<sup>1</sup>, 张文标<sup>1</sup>, 余文军<sup>1</sup>, 蒋身学<sup>3</sup>

(1. 浙江农林大学, 浙江 临安 311300; 2. 上海九得建筑科技有限公司, 上海 200092; 3. 南京林业大学, 江苏 南京 210037)

**摘要:** 采用竹束浸渍、重组竹材浸渍及直接涂刷三种处理, 对比分析同等浓度不同药剂及处理方式对重组竹材的霉腐防治效力。结果表明: 华科-108 强力杀菌防霉剂和 ZJFC-I 型水剂防霉剂都具有良好的霉菌抑制效果。而氟酚合剂、硼酚合剂, 对试验霉菌具有一定的抑制效果, 防治效力中等; 3 种水性防霉剂采用竹束浸渍处理和竹重组材浸渍处理后, 防霉效果差异显著。对竹重组材进行防霉处理的效果显著优于对其制造单元(竹束)进行防霉处理。使用扫描电子显微镜(SEM)和傅立叶红外光谱仪(FTIR)对霉变前后毛竹重组材的解剖结构和化学组成进行观察和分析, 结果发现竹重组材未经防霉处理, 纤维素、半纤维素、木质素均发生不同程度的降解, 纤维素和半纤维素降解程度较大, 振动趋势有明显改变, 说明竹材易发生霉变。而经过 ZJFC-I 和华科-108 防霉处理后的竹材, 降解程度稍弱, 说明经过这两种防霉剂处理对三大素的降解具有一定的抑制作用。

**关键词:** 竹材重组材; 处理工艺; 防霉性能

中图分类号: S781.7

文献标识码: A

## Experiment on Anti-mold Performance of Different Treated Bamboo Scrimber

ZHANG Hong<sup>1</sup>, HU Di<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-chun<sup>1</sup>, ZHANG Wen-biao<sup>1</sup>, YU Wen-jun<sup>1</sup>, JIANG Shen-xue<sup>3</sup>

(1. Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China; 2. Shanghai Jiude Building Co Ltd, Shanghai 200092, China; 3. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Experiments were conducted on effect of different antiseptics on different treated bamboo scrimbers (impregnating bamboo bundle, impregnating bamboo scrimber and brushing scrimber). The results showed that Huake-108 and ZJFC-I had good anti-mold effect. While the fluorine, phenolic mixture and boron phenolic mixture had medium effect. Three other water antiseptics had significant difference of performance after treatment of impregnating bundle and scrimber with same concentration. Treatment of scrimber had better effect than that of bundle. Observations were conducted by SEM and FTIR on anatomic structure and chemical composition of scrimber before and after treatment. The results demonstrated that cellulose, hemicellulose and lignin of scrimber without treatment degraded, especially cellulose and hemicellulose, showing that scrimber was easy to mildew. While that treated by ZJFC-I and Huake-108 had weaker degradation, indicating that antiseptics had effect on degradation.

**Key word:** scrimber; treatment; anti-mold property

近年来, 随着经济的迅猛发展, 人类居住城市的环境设施得到了不断的完善, 开始注重各种室外空间小环境的布置和细节元素的设计, 而环境设施的建设必不可少的涉及到户外家具的规划和设计问题, 而竹质材料因其天然、绿色等环保特性, 在户外家具的发展过程中越来越受人们的喜爱, 已成为有发展前途的重要休闲产业分支。据相关林业数据统计<sup>[1]</sup>, 我国每年用于户外木材可达 60 万 m<sup>3</sup>, 30 亿元之多, 欧美国家的户外木材用量

收稿日期: 2015-02-01; 修回日期: 2015-04-16

基金项目: 浙江省重大科技专项(2014C02004); 浙江农林大学人才启动项目(2012FR038); 浙江省博士后择优资助项目(BSH1302062)

作者简介: 张宏(1952-), 男, 浙江淳安人, 实验师, 从事木竹材改性及加工研究。

至少是中国的 50 倍以上,销售量至少是 1 500 亿元以上;如果户外重组竹材年销售占国内销售量的 1%就能产生 15.3 亿元的收入,该技术推广应用到目前重组竹材行业产值的 10%,产品年增值将大幅度提高,促进农民种竹的积极性,对于缓解资源紧张矛盾、促进浙江省毛竹产区经济发展具有重要作用。

竹材是一种天然有机材料,富含蛋白质、糖类营养物质,易被菌、虫、海生钻孔虫等生物侵袭<sup>[2]</sup>。在使用前,必须根据不同的应用环境进行改性处理,才能用之于户外场合。目前针对户外竹(木)材进行防腐防霉保护主要有化学改性和物理改性两种途径<sup>[3-6]</sup>。化学改性是指采用化学药剂使竹(木)材中的活性基团发生反应形成共价键,从而达到防腐的目的<sup>[6]</sup>。尽管近年来有研究者引用了一些低毒的化学药物如杀菌剂等来弥补传统改性方法对某些有害生物的防腐防霉性差的不足<sup>[7]</sup>,但使用的化学防腐剂中的有效成分多含铜、铬、砷等,实际使用中防腐剂抗流失性差,且对环境造成一定的影响,发展受到一定程度的制约。物理改性是指采用机械、涂刷、药剂冲胀细胞、热处理(炭化)等处理方法来改善竹(木)材的防腐防霉性能。

竹(木)材防腐防霉改性是其应用于户外环境过程中的共性关键问题,也是该领域的重要基础理论问题。国内外学者从不同角度对木材防腐防霉进行过探索研究,我国科研工作者针对竹材防腐防霉及热处理进行了大量的研究,大多借鉴木材的处理方法,竹材防腐防霉的国外文献报道鲜见。本文采用对竹蔑浸渍再压板,先压板再浸渍试件以及直接涂刷试件三种处理工艺,对比分析同等浓度不同药剂及处理方式对重组竹材的酶腐防治效力。使用扫描电子显微镜(SEM)和傅立叶红外光谱仪(FTIR)对霉变前后毛竹重组材的解剖结构和化学组成进行观察和分析,以期为户外用竹质材料的防霉提供基础数据和理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

试材:试材采集于浙江省湖州市安吉县近郊,胸径 110~115 mm、5 年生毛竹。经截断、去青去黄、剖分、加缝碾压后制成尺寸为 400 mm×20 mm×5 mm 的具有贯穿缝隙的竹束。

酚醛树脂胶黏剂(PF):固体含量 40%,黏度 20s(涂 4 杯,20℃),取自浙江永裕竹业股份有限公司。

试菌:试验菌种为黑曲霉(*Aspergillus niger*),米曲霉(*Aspergillus oryzae*)。均取自浙江农林大学微生物室,是从自然霉变的竹材上直接分离,经纯化培养,并经回复接种试验和显微镜检测鉴定所得。

防腐剂:氟酚合剂(水剂)、硼酚合剂(水剂)、ZJFC-I(水剂,实验室自制)和华科-108(油剂,市购)

### 1.2 试验方法

1.2.1 竹重组材制造工艺 工艺如下:

竹束 → 干燥 → 热处理 → 浸胶 → 干燥 → 组坯 → 冷压 → 热固化 → 成品

热固化参数:热压温度 140℃,热压时间 18 min,单位压力 5MPa。

1.2.2 试样的处理方法 为便于试验对比,试验水剂防腐剂统一使用 1%的浓度对试件进行防腐处理,油剂防腐剂使用刷涂法进行处理。

1.2.2.1 竹束防腐浸渍处理 将竹束截成 30 cm 长,干燥至 12%,放置在配置好的防腐剂溶液中浸渍 2 h 后,放入烘箱烘至含水率为 8%~10%,根据防腐试验要求及实验室热压机尺寸,制造幅面为 300 mm×200 mm×15 mm 的竹重组材后,按照国家标准 GB/T18264-2000《防腐剂治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》<sup>[8]</sup>进行防腐性能测试。

1.2.2.2 竹重组材防腐浸渍处理 按照重组材制造工艺方法压制竹重组材后,依据 GB/T 18264-2000 标准要求制作尺寸为 50 mm×20 mm×5 mm 的试件,并迅速挑选无霉斑、蓝变、虫蛀等可见缺陷的试件进行防腐浸渍处理。

1.2.2.3 竹重组材防腐涂刷处理 按照重组材制造工艺方法压制竹重组材后,依据 GB/T 18264-2000 标准要求制作尺寸为 50 mm×20 mm×5 mm 的试件,并迅速挑选无霉斑、蓝变、虫蛀等可见缺陷的试件进行防腐涂刷处理,自然晾干。

1.2.3 试样接种培养

1.2.3.1 试菌的制备 菌悬液制备:在无菌条件下,用接种环挑取菌丝体及孢子,放入用自来水配制的无菌水

中, 震荡摇匀, 使菌与无菌水混合均匀, 制成菌悬液, 供接种使用; 试菌制备: 无菌条件下, 用 1 mL 的移液管移取 0.2 mL 的菌悬液注入已有培养基的培养皿内, 用玻璃刮棒将菌液涂布均匀, 放入温度为 26℃、湿度为 92% 的气候培养箱中培养 1 周, 供试样接菌用。

1.2.3.2 试样的接种与培养 将已灭菌的直径为 3 mm 的 U 型管放在已长满菌丝的培养基上, 再在 U 型管上放入已灭菌的试样, 2 个试样/培养皿 (试样不重叠, 宽面朝上)。接菌后立即放入培养箱中 (温度为 28℃, 湿度为 85% ~ 93%), 培养 28 d。每天目测试样上霉菌生长情况, 并拍照记录。

#### 1.2.4 试验结果评定

1.2.4.1 试件平均被害值分级标准 试样接菌培养 4 周后, 检查试样表面感菌程度, 目测试菌感染面积评价霉变程度。试样霉变被害值按表 1 分级, 被害值越低, 药效越大。

1.2.4.2 防治效力的计算 防治效力与药剂的药效有关。药剂药效越高, 防治效力越高。防治效力按下式计算:

$$E = \left( 1 - \frac{D_1}{D_0} \right) \times 100\%$$

式中:  $E$  为防治效力 (%),  $D_1$  为药剂处理试样的平均被害值,  $D_0$  为未处理对照试样的平均被害值。霉菌的防治效力以对 2 种霉菌防治效力的算术平均数表示。

表 1 被害值评定标准

| Table 1 Grade for infection degree |                  |
|------------------------------------|------------------|
| 被害值                                | 试菌感染面积           |
| 0                                  | 试样表面无菌丝          |
| 1                                  | 试样表面感染面积 < 1/4   |
| 2                                  | 试样表面感染面积 1/4-1/2 |
| 3                                  | 试样表面感染面积 1/2-3/4 |
| 4                                  | 试样表面感染面积 > 3/4   |

## 2 结果与分析

表 2 不同药剂处理毛竹重组材防霉工艺试验结果

Table 2 Mold-resistant of bamboo scrimber treated with different antiseptics before and after pressing

| 药剂             | 浓度/% | 平均被害值 |      | 防治效力/% |
|----------------|------|-------|------|--------|
|                |      | 黑曲霉   | 米曲霉  |        |
| 对照             | —    | 4.00  | 4.00 | 0      |
| 氟酚合剂-A         | 1    | 4.00  | 4.00 | 0      |
| 氟酚合剂-B         | 1    | 2.17  | 2.50 | 41.67  |
| 硼酚合剂-A         | 1    | 3.83  | 3.83 | 4.17   |
| 硼酚合剂-B         | 1    | 2.67  | 3.00 | 29.17  |
| ZJFC-I-A       | 1    | 3.67  | 3.50 | 10.42  |
| ZJFC-I-B       | 1    | 0.17  | 0.00 | 97.92  |
| 华科-108 强力杀菌剂-B | 45   | 0.67  | 0.83 | 81.25  |

注: A 表示先用防霉剂浸渍竹篾, 再压板工艺; B 表示先压板, 再浸渍防霉剂工艺。

### 2.1 处理方法对霉菌的防治效果

由表 2 可知, 3 种水剂防霉剂采用竹束浸渍处理和竹重组材浸渍处理后, 即使防霉剂浓度相同, 防霉效果差别却显异。如对于防治效果较好的 ZJFC-I 型防霉剂, 采用竹束浸渍处理, 即重组材热压前进行制造单元的防霉处理, 其黑曲霉平均被害值为 3.67, 米曲霉平均被害值为 3.5, 防治效力 10.42%; 采用竹重组材浸渍处理, 其黑曲霉平均被害值为 0.17, 米曲霉平均被害值为 0, 防治效力可达 97.92%。说明对竹重组材进行防霉处理的效果显著优于对其制造单元进行防霉处理。其原因是对竹重组材进行浸渍防霉处理, 防霉剂大量集中于试件表面, 因而防霉效果较好; 而竹束浸渍防霉处理后, 在 145℃ 的热压温度条件下导致防霉剂的热分解, 药效流失, 导致成品对霉菌的防治效力大幅下降<sup>[9]</sup>。

### 2.2 防霉剂对霉菌的防治效果

由表 2 可知, 华科-108 强力杀菌防霉剂、ZJFC-I 型水剂防霉剂都具有良好的霉菌抑制效果。而氟酚合剂、硼酚合剂对试验霉菌具有一定的抑制效果, 防治效力中等。

### 2.3 竹重组材霉变前后微观构造及化学成分变化

从图 1 可看出, 健康毛竹的纵切面和横切面细胞中无菌丝, 结构完整, 未被破坏, 淀粉粒等营养物质比较多, 分布均匀; 由图 2 可看出, 未处理材在霉变一个月后, 表面长满霉菌, 导管和基本组织中存在相对较为明显的菌丝, 且淀粉和糖类等营养物质较健康材也稍有减少; 从图 3 可看出, 用 ZJFC-I 防霉处理一个月后竹材的

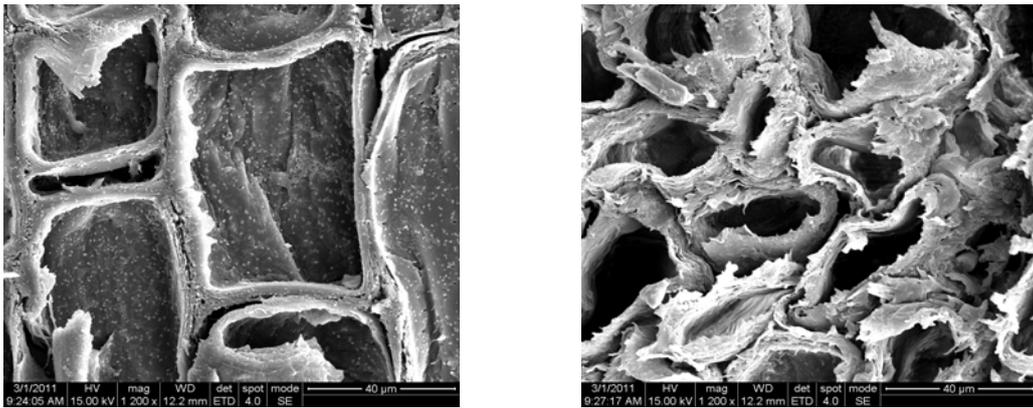


图1 健康毛竹重组材纵切面和横切面 SEM 图 (×1200)

Figure 1 SEM micrograph of longitudinal and cross section of healthy bamboo scrimber (×1200)

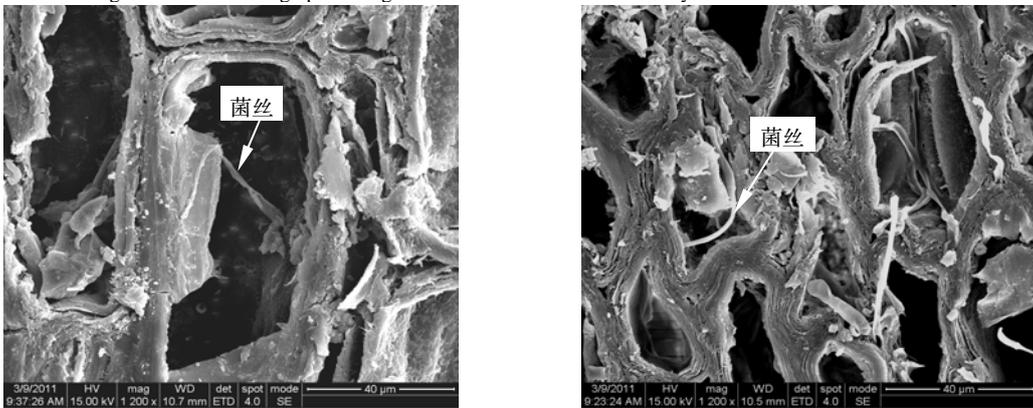


图2 未处理毛竹重组材霉变后纵切面和横切面 SEM 图 (×1200)

Figure 2 SEM micrograph of longitudinal and cross section of mildew bamboo scrimber with no-treatment (×1200)

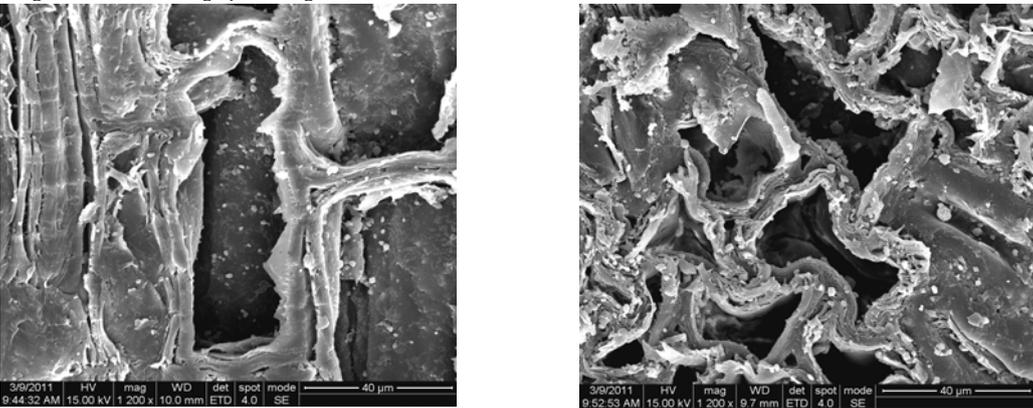


图3 ZJFC-I 防霉处理后毛竹竹重组材纵切面和横切面 SEM 图 (×1200)

Figure 3 SEM micrograph of longitudinal and cross section of bamboo scrimber treated by with ZJFC-I (×1200)

导管和薄壁细胞中基本无菌丝, 结构完整, 未被破坏, 淀粉等营养物质也较为明显。

毛竹材的基本组成是维管束和薄壁细胞, 维管束包括两个后生木质部大导管和导管之间的小型薄壁细胞、筛管和伴胞, 其外包装着由韧性纤维组成的维管束外鞘。一般来说, 腐朽菌和霉菌侵害竹材, 菌丝首先进入导管, 并且大量繁殖; 进而通过导管壁上纹孔进入导管间的小型薄壁细胞、伴胞及其筛管; 菌丝进入薄壁细胞后, 先从纵向壁上纹孔或菌丝穿孔蔓延到邻近的细胞或细胞间隙, 同时利用胞外酶的作用扩大细胞壁上的空隙并减薄细胞壁, 使得壁上孔穴的个数不断增多, 尺寸逐渐加大, 最后连成一片, 导致细胞壁的瓦解崩溃<sup>[10]</sup>。

图4可看出, 表征纤维素上的  $R_2C=CH_2$  的非常明显的吸收振动 ( $895\text{ cm}^{-1}$ ) 单峰变双峰, 说明  $R_2C=CH_2$  被破坏, 表征纤维素上的 C-H ( $-CH_3$ ,  $-CH_2-$ ,  $R_3C-H$ ,  $-CH=O$ ) 伸缩振动的吸收峰 ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) 振动变强, 说

明竹材在霉变后纤维素有较大幅度的降解, 而经过 ZJFC-I 和华科-108 处理的 3, 4 曲线在两处的振动较曲线 1 增强, 但明显弱于 2, 说明经防霉处理后对这种纤维素降解有一定的抑制作用; 表征半纤维素上的醚键 C-O-C 伸缩振动的吸收峰( $1\ 161\ \text{cm}^{-1}$ ) 在曲线 2 上单峰变双峰, 且比较尖锐, 而在曲线 3, 4 上变化不明显, 说明竹材霉变后半纤维素有一定程度的降解, 而经过 ZJFC-I 和华科-108 防霉处理对这种纤维素降解有一定的抑制作用; 曲线 2 中表征木质素中的  $\text{CH}_2$  形变振动的吸收峰( $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ ) 变得不明显, 而  $\text{CH}_2$  存在于木质素苯环间的侧链上, 说明木质素侧链已发生降解; 曲线 2 表征紫丁香基振动、愈疮木基和紫丁香基缩合的特征吸收峰( $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ ) 减弱, 说明紫丁香基或愈疮木基已发生一定的变化; 曲线 2 中表征抽提物的  $\text{C}\equiv\text{N}$  的吸收峰( $2\ 240\sim 2\ 260\ \text{cm}^{-1}$ ) 振动变的很弱, 而 ZJFC-I (曲线 3) 和华科-108 (曲线 4) 处理的竹材霉变后波数未发生变化, 说明霉变后抽提物被消耗, 经过防霉处理后, 抽提物消耗减少。从以上分析结果可以看出, 竹材未经处理霉变, 纤维素, 半纤维素, 木质素均发生不同程度的降解, 纤维素和半纤维素降解程度较大, 振动趋势有明显改变。而经过 ZJFC-I 和华科-108 防霉处理后的竹材, 降解程度稍弱, 说明经过这两种防霉剂处理对三大素的降解具有一定的抑制作用。

### 3 结论

(1) 3 种水性防霉剂采用竹束浸渍处理和竹重组材浸渍处理后, 在相同防霉剂浓度条件下, 防霉效果差别显著。竹重组材进行防霉处理的效果显著优于对其制造单元进行防霉处理。

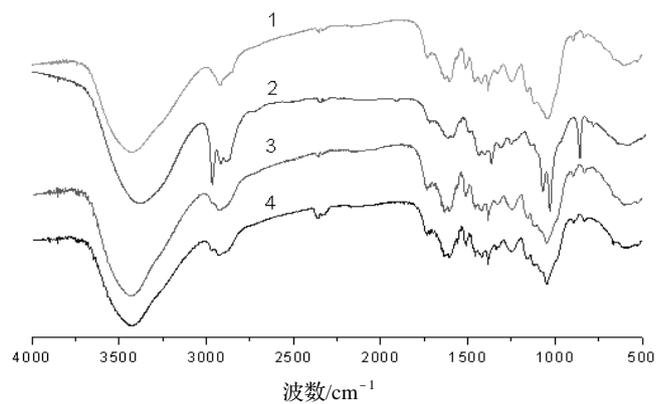
(2) 华科-108 强力杀菌防霉剂 and ZJFC-I 型水性防霉剂都具有良好的霉菌抑制效果。而氟酚合剂, 硼酚合剂, 对试验霉菌具有一定的抑制效果, 防治效力中等。

(3) 未处理材在霉变一个月后, 表面长满霉菌, 观察试材纵切面和横切面, 导管和基本组织中存在较为明显的菌丝, 且淀粉和糖类等营养物质较健康材稍有减少。ZJFC-I 水剂防霉剂处理试材一个月后, 竹材导管和薄壁细胞中基本无菌丝, 结构完整, 未被破坏, 淀粉等营养物质也较为明显。

(4) 竹重组材未经防霉处理, 纤维素、半纤维素、木质素均发生不同程度的降解, 纤维素和半纤维素降解程度较大, 振动趋势有明显改变, 说明竹材易发生霉变。而经过 ZJFC-I 和华科-108 防霉处理后的竹材, 降解程度稍弱, 说明经过这两种防霉剂处理对三大素的降解具有一定的抑制作用。

### 参考文献:

- [1] 邓腊云, 陈泽君, 胡伟. 我国木材防腐工业的现状与建议[J]. 湖南林业科技, 2006, 33(5): 52-53.
- [2] 吴旦人. 竹材防护[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1992.
- [3] 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.
- [4] 陈利芳, 何雪香, 马红霞, 等. 环保型防霉剂处理竹材的防霉效果[J]. 浙江农林大学学报, 2012, 29(1): 78-82.
- [5] 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.
- [6] 李坚. 木材保护学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1999.
- [7] 唐永裕. 竹材资源的工业性开发利用[J]. 竹子研究汇刊, 1997(2): 26-33.
- [8] Pizzi A. Chromium interactions in CCA/CCB wood preservations. Part I. Interactions with wood carbohydrates[J]. Holzforschung, 1990(44): 373-380.
- [9] 陈敏忠, 王传槐, 叶汉玲, 等. 不同云芝菌株腐朽杨木过程的扫描电镜研究[J]. 纤维素科学与技术, 1995, 3(1): 28-36.
- [10] 胡迪. 竹重组材户外地板的防霉处理及其性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2011.



1—健康毛竹重组材试件; 2—未处理毛竹重组材霉变试件; 3—1% ZJFC-I 处理毛竹重组材试件; 4—华科-108 处理竹材重组材试件

图 4 不同药剂防霉处理后毛竹重组材的 FTIR 光谱图  
figure 4 Infrared spectra of bamboo scrimber treated by different antiseptics