

热处理马尾松木材的防霉变处理方法预筛选*

王剑菁¹ 谢桂军¹ 李腊梅¹ 李兴伟¹ 李 晖²

(1. 广东省森林培育与保护利用重点实验室 / 广东省林业科学研究院, 广东 广州 510520; 2. 湖北省林业科学研究院, 湖北 武汉 430075)

摘要 马尾松 (*Pinus massoniana*) 热处理材不具备防霉变效力, 且较未热处理材更易发生霉变, 为了其推广应用的健康, 需采用技术手段提升其防霉变效力。马尾松热处理木材经抽提后, 其霉变防治效力均未超过 75%; 5% 硼化物先预处理木材, 再以 180、200、220 °C 分别热处理 1、3、5 h, 其获得的最高霉变防治效力为 41.7%。预处理在一定程度能够增强马尾松热处理材的霉变防治效果。

关键词 马尾松木材; 热处理; 防霉变

中图分类号: S781.82 文献标志码: A 文章编号: 2096-2053 (2020) 04-0047-06

Pre-screening of Anti-mildew Methods for Heat-treated Masson Pine Wood

WANG Jianjing¹ XIE Guijun¹ LI Lamei¹ LI Xingwei¹ LI Hui²

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization/Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong 510520, China; 2. Hubei Academy of Forestry, Wuhan, Hubei 430075, China)

Abstract Heat-treated masson pine wood does not have anti-mildew effect. In order to be beneficial in application, technical measures should be adopted to improve its mildew prevention effect. After the heat-treated masson pine wood was extracted, its mildew prevention effect was not more than 75%. Wood was chemically pre-treated, then treated at 180-220 °C for 1-5 h respectively, the highest anti-mildew effect was 41.7%. Pre-treatment or post-treatment can enhance the mildew control effect of heat-treated masson pine wood to a certain extent.

Key words masson pine; heat-treatment; anti-mildew

马尾松 (*Pinus massoniana*) 木材经过热处理后, 其霉变防治效力与未处理材相同, 即不防霉^[1-5]。若无添加物质, 很难改变马尾松木材的防霉变性能。Salem 等^[6]利用刚松 (*Pinus rigida*) 的萃取物, 采用蒸汽熏蒸法, 对黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、绿色木霉 (*Trichoderma viride*)、互隔交链孢霉 (*Alternaria alternata*)、镰刀菌 (*Fusarium subglutinans*)、球毛壳菌 (*Chaetomium globosum*) 等 5 种霉菌进行了霉变防治效力研究, 取得不错效果。Tang 等^[7]以马来甜龙竹 (*D. asper*) 为研究对象,

浸渍乙酸、硼酸和丙酸, 发现 10% 丙酸能有效防止竹材霉变, 但是酸不持久, 酸在重复使用的过程中, 易氧化成醋酸、二氧化碳和水, 并且酸也不易固定在竹材上^[8]。这些方法很繁琐且不持久, 无形中增加了热处理木材的处理工序。

木材先经预处理之后, 再进行热改性, 或将改善木材的性能。徐炜玥等^[9]研究 3 种不同分子量的聚乙二醇 (PEG1 000、PEG2 000、PEG4 000) 对 20 mm × 20 mm × 20 mm 规格的青杨 (*Populus cathayana*) 边材进行浸渍处理, 以 120、140、

* 基金项目: 广东省省级科技计划项目 (2014A040401043)。

第一作者: 王剑菁 (1982—), 男, 高级工程师, 主要从事木材保护药剂开发和木质林产品检测工作, E-mail: 411304345@qq.com。

通信作者: 谢桂军 (1980—), 男, 正高级工程师, 主要从事木材保护药剂开发和木质林产品检测工作, E-mail: xgj80@126.com。

160、180、200 ℃分别热处理 4 h，对比研究不同条件下的杨木试材的吸水性，PEG 浸渍处理后的杨木木材再经热处理之后可以达到控制短期和长期水分吸收的目的。Awoyemi L^[10]将樟子松木材放在 100 ℃沸水中预煮 20 min，160、200 ℃热处理 2 h，200 ℃预热处理的木材强度减少 19.4%，未预热处理的木材强度减少 26.6%。对木材先进行预处理，然后再进行热处理，可以在保留热处理木材原有性能的基础上，改善热处理木材的其它性能，这方面值得借鉴。

本文提出了两种热处理木材防霉变的方法，一种是热处理木材的抽提处理，将抽提物提取，减少热处理木材的霉变^[11-12]；另一种方式将木材进行预处理，再结合常规的热处理工艺，一体化获得防霉热处理材。

1 材料与方法

1.1 试验材料

马尾松木材采自广东省信宜市林业科学研究

所栽培了 25 年生的新鲜木材，无腐朽、霉变，平均胸径约 24 cm，平均树高 16 m。测试用边材取自胸以上成熟边材部位，参照国家标准 GB/T 1928—2009 木材物理力学试验方法总则^[13]，加工试样。

1.2 试验设备

1.2.1 热处理罐 由浙江东洲锅炉有限公司定制生产，规格：Φ500 mm×1 000 mm×10 mm，约 250 L，可用蒸汽加热，也可以用电热丝加热，干湿一体化。

1.2.2 霉变测试箱 水分受热蒸发，形成向上挥发到空气中的湿气，控制环境温度，从而使湿气达到相对饱和状态，提高了水活度，有利于霉菌的生长繁殖和霉变在木材上的发生，这是动态水分吸湿机制。

依据动态水分吸湿机制，测试方法主要模拟墙板在适宜环境温湿度条件下发生霉变，参考 GB/T 18261—2013 规定^[14]的户外试验方法并进行改良，制成专用的霉变测试箱。

表 1 试验所需化学试剂
Tab. 1 Chemical reagent for experiment

试剂名称 Reagent name	试剂型号 Reagent model	公司名称 Company name
硼浓缩液木材防腐剂	SGB	广东省林业科学研究院
硼砂	分析纯 A.R., 500 mL	天津大茂化学试剂有限公司
乙醇	分析纯 A.R., 500 mL	天津大茂化学试剂有限公司
苯	分析纯 A.R., 500 g	天津大茂化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯 A.R., 500 g	天津大茂化学试剂有限公司
盐酸	分析纯 A.R., 1 000 mL	天津大茂化学试剂有限公司

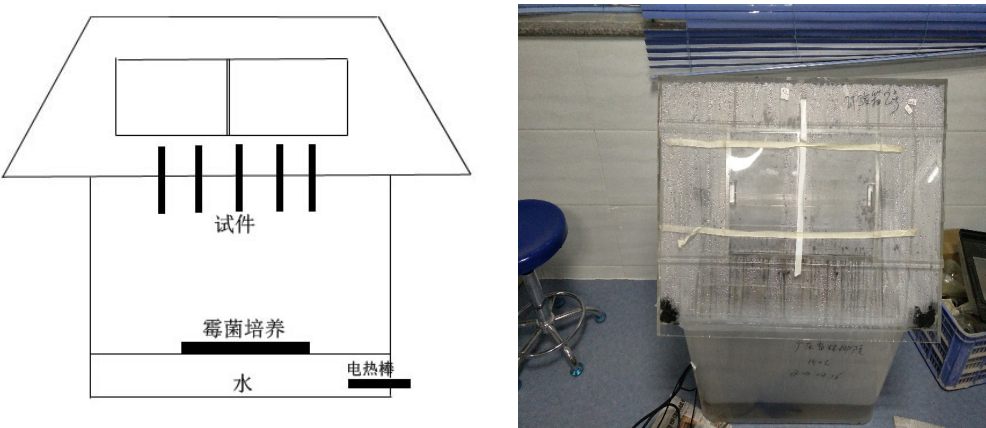


图 1 霉变测试箱
Fig. 1 Mildew test box

霉变测试箱体部分(图1)由整理箱和密封观察窗构成。实验箱底部用带温控的加热棒加热水,形成水蒸气;在水的上部有托盘,不与水接触,但装有土壤,上面喷洒各种霉菌孢子悬浮液;中上部有横杆,用于悬挂霉变测试木材样品,不与水和土壤相接触;最上部为对坡型的顶盖,一面开口进行观察;整个装置保持密闭,放置在环境温度温度为25~28℃的房间内。测试周期为一个月。

该种霉变测试箱测试方法较培养皿霉变防治测试方法更方便快捷,不用单独进行霉菌培养,不需许多玻璃培养皿等,使用方便、操作简单、维护容易。

1.2.3 索氏提取法 采用索氏提取装置将块状木材进行抽提处理(图2)。



图2 索氏提取装置

Fig. 2 Soxhlet extraction device

1.3 试验方法

1.3.1 木材样品处理 在真空加压处理前,木材试样放置在60℃的烘箱内至恒质量。木材样品的尺寸为50 mm(纵向)×20 mm(弦向)×5 mm(径向),木材试样浸渍到含铜溶液中,保持真空状态下压力为-0.09 MPa,时间为30 min后,再以1.5 MPa保压40 min后取出。继续放置在60℃的烘箱内烘至恒质量。

1.3.2 木材热处理 主要热处理过程:(1)将马尾松木材放入热处理罐内,搁置在铁丝网上。(2)关闭热处理罐罐门,并检查其他阀门是否关

闭,应保证其他阀门也处于闭合状态。(3)设定蒸汽发生器的压力200 kPa,水蒸汽热处理压力100 kPa(大气压下),处理时间20 min,排掉热处理罐内的氧气。(4)关闭蒸汽热处理,开启电热热处理,设定热处理温度到目标温度,设定处理时间为目标时间。(5)达到试验时间后,开启蒸汽发生器,往罐内通入蒸汽降温,罐内温度低于140℃后,关闭热处理罐电源及蒸汽发生器电源,打开出气阀门,戴石棉手套开启热处理罐进料门,取出热处理木材。

1.3.3 抽提处理马尾松热处理材 以180、200、220℃分布热处理马尾松素材1、2、3 h,将得到的马尾松热处理材经热水抽提(100℃,12 h)、乙醇:苯(1:1)(80℃,12 h)、10 g·kg⁻¹氢氧化钠(100℃,3 h)、10 g·kg⁻¹盐酸(100℃,3 h)以索氏抽提方式处理之后,研究其霉变性能。

1.3.4 药剂预处理再热处理马尾松木材 将马尾松素材先分别经SGB水溶液(SGB与水的配比为1:2)、5%硼砂水溶液浸渍处理之后,再用180、200、220℃分别热处理1、3、5 h,研究其霉变性能。

1.3.5 防霉测试 测试防霉的木材样品尺寸为50 mm(顺纹长)×20 mm×5 mm,每组重复数12块。依据GB/T 18261-2013^[14]的变色分级统计防治效力,变色等级分布为0~4。0:没有霉菌生长;1:霉变面积<25%;2:霉变面积为25%~50%;3:霉变面积为50%~75%;4:霉变面积>75%(表4)。

防治效力(E)计算:

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

式中: D_1 为药剂处理试样的平均感染值; D_0 为未处理对照试样的平均感染值。

2 结果与分析

2.1 抽提马尾松热处理材的霉变防治效力

将马尾松素材以180、200、220℃分别热处理1、2、3 h之后,进行了10 g·kg⁻¹氢氧化钠溶液(NaOH)、10 g·kg⁻¹盐酸(HCl)、热水、乙醇与苯混合液抽提,对照材也进行了上述4种方式的抽提。表3可知,10 g·kg⁻¹ HCl抽提经220℃

表 2 木材防霉等级评定标准^[14]
Tab. 2 The evaluation criterion of mould proof of wood

被害值 Damaged degree	试菌感染面积及蓝变程度 Area and level
0	试样表面无菌丝, 内部及外部颜色均正常
1	试样表面感染面积 < 1/4, 内部颜色正常
2	试样表面感染面积 1/4~1/2, 内部颜色正常
3	试样表面感染面积 1/2~3/4, 或内部蓝变面积 < 1/10
4	试样表面感染面积 > 3/4, 或内部蓝变面积 > 1/10

和 2 h 马尾松木材的霉变防治效力为 33.25%, 热水抽提经 200 ℃ 和 2 h 马尾松木材的霉变防治效力为 33.25%, 乙醇: 苯抽提经 180 ℃ 和 2 h 马尾松木材的霉变防治效力为 33.25%, 热水抽提经 180 ℃ 和 3 h 马尾松木材的霉变防治效力为 33.25%, 热水抽提经 200 ℃ 和 1 h 马尾松木材的霉变防治效力为 16.75%, 这些样品的霉变防治效力也均未超过 75%, 与霉变防治效力目标 90% 以上仍然相距甚远。其余抽提处理的马尾松热处理材和对照材的霉变防治效力均为 0。

孙芳利^[15]用冷水、热水、苯+醇、苯+乙醚、10 g·kg⁻¹盐酸(HCl)和 10 g·kg⁻¹氢氧化钠溶液(NaOH)24 h 浸提处理毛竹(*Phyllostachys pubescens*), 经 10 g·kg⁻¹HCl 浸提的竹片防木霉(*Trichoderma viride*), 橘青霉(*Penicillium citrinum*)和黑曲霉(*Aspergillus niger*)效果最佳, 接种 1 个月后试样平均被害值均为 0, 其它处理方式的防霉变效果都差甚至无效。采用热水、苯+醇、10 g·kg⁻¹盐酸(HCl)和 10 g·kg⁻¹氢氧化钠溶液(NaOH)索氏抽提 50 mm×25 mm×5 mm 尺寸规格的马尾松试件, 发现霉变防治效力都不太好。主要因为木材是一种具有非常复杂和不均匀结构的加固有序的介质^[16], 具有各种类型连接毛细管结构的高度多孔结构^[17], 不是完全可渗透的材料, 并且木材与竹材的成分也不一致。

2.2 预处理对马尾松热处理材的霉变效果

由表 4 可知, SGB 浸渍预处理马尾松木材后以 180~220 ℃ 分别处理 1~5 h, 其获得的最高霉变防治效力为 41.7%, 其热处理方式为 200 ℃、1 h, 最低霉变防治效力为 20.8%, 其热处理方式为 220 ℃、5 h; 5% 硼砂浸渍预处理马尾松木材后

以 180~220 ℃ 分别处理 1~5 h, 其获得的最高霉变防治效力为 25.0%, 其热处理方式为 180 ℃、1 h, 最低霉变防治效力为 0, 其热处理方式为 220 ℃、5 h。

用 SGB 和硼砂溶液浸渍预处理马尾松木材后热处理, 其获得的霉变防治效力也不高。因为 SGB、硼砂呈碱性, 马尾松木材呈酸性, 两者之间会发生中和反应。木材在热处理过程中, 首先半纤维素发生降解, 脱去乙酰基, 形成醋酸^[18-20], SGB、硼砂则会中和产生的醋酸, 延缓木材其它成分如多糖等的降解, 造成大量糖分依然存在, 使得霉变防治效力降低。

3 结论

根据对马尾松木材的抽提处理方式, 优选出有效的防霉变方法。10 g·kg⁻¹ HCl 抽提经 220 ℃ 和 2 h 马尾松木材的霉变防治效力为 33.25%, 热水抽提经 200 ℃ 和 2 h 马尾松木材的霉变防治效力为 33.25%, 乙醇: 苯抽提经 180 ℃ 和 2 h 马尾松木材的霉变防治效力为 33.25%, 热水抽提经 180 ℃ 和 3 h 马尾松木材的霉变防治效力为 33.25%, 热水抽提经 200 ℃ 和 1 h 马尾松木材的霉变防治效力为 16.75%。

根据预处理对马尾松热处理材的防霉变效果, SGB 浸渍预处理马尾松木材后以 180~220 ℃ 分别处理 1~5 h, 获得的最高霉变防治效力为 41.7%, 其热处理方式为 200 ℃、1 h, 最低霉变防治效力为 20.8%, 其热处理方式为 220 ℃、5 h; 5% 硼砂浸渍预处理马尾松木材后以 180~220 ℃ 分别处理 1~5 h, 其获得的最高霉变防治效力为 25.0%, 其热处理方式为 180 ℃、1 h, 最低霉变防治效力为

表 3 抽提马尾松热处理材的霉变防治效力

Tab. 3 Anti-mildew of Extracted Heat Treated *Pinus massoniana*

热处理方式 Heat treatment	抽提方式 Extraction method	霉变防治效力 / % Anti-mildew effectiveness	热处理方式 Heat treatment	抽提方式 Extraction method	霉变防治效力 / % Anti-mildew effectiveness
220 °C、3 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0	220 °C、2 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0
	10 g · kg ⁻¹ HCl	0		10 g · kg ⁻¹ HCl	33.25
	热水抽提	0		热水抽提	0
	乙醇：苯	0		乙醇：苯	0
200 °C、3 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0	200 °C、2 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0
	10 g · kg ⁻¹ HCl	0		10 g · kg ⁻¹ HCl	0
	热水抽提	0		热水抽提	33.25
	乙醇：苯	0		乙醇：苯	0
180 °C、3 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0	180 °C、2 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0
	10 g · kg ⁻¹ HCl	0		10 g · kg ⁻¹ HCl	0
	热水抽提	33.25		热水抽提	0
	乙醇：苯	0		乙醇：苯	33.25
220 °C、1 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0	200 °C、1 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0
	10 g · kg ⁻¹ HCl	0		10 g · kg ⁻¹ HCl	0
	热水抽提	0		热水抽提	16.75
	乙醇：苯	0		乙醇：苯	0
180 °C、1 h	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0	对照材	10 g · kg ⁻¹ NaOH	0
	10 g · kg ⁻¹ HCl	0		10 g · kg ⁻¹ HCl	0
	热水抽提	0		热水抽提	0
	乙醇：苯	0		乙醇：苯	0

表 4 预处理对马尾松热处理材的霉变防治效力

Tab. 4 Anti-mildew of heat-treated masson pine pretreated

预处理方式 Pretreatment	热处理方式 Heat treatment	霉变防治效力 / % Anti-mildew effectiveness	预处理方式 Pretreatment	热处理方式 Heat treatment	霉变防治效力 / % Anti-mildew effectiveness
SGB: 水为 1 : 2	220 °C、5 h	20.8	5% 硼砂水溶液	220 °C、5 h	0
	220 °C、3 h	25.0		220 °C、3 h	4.2
	220 °C、1 h	25.0		220 °C、1 h	4.2
	200 °C、5 h	33.3		200 °C、5 h	16.7
	200 °C、3 h	25.0		200 °C、3 h	20.8
	200 °C、1 h	41.7		200 °C、1 h	8.3
	180 °C、5 h	37.5		180 °C、5 h	8.3
	180 °C、3 h	33.3		180 °C、3 h	20.8
	180 °C、1 h	33.3		180 °C、1 h	25.0

0, 其热处理方式为 220 ℃、5 h。

本章研究结果说明预处理能够增强马尾松热处理材的霉变防治效果, 达到 41.7%, 超过抽提处理方式的霉变防治效果 25.4%。下一步可以采用金属盐类预处理方式, 进一步热处理, 达到增强木材防霉变效果。

参考文献

- [1] AHMED S A, SEHLSTEDT-PERSSON M, Morén T. Mould susceptibility of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood: Impact of drying, thermal modification, and copper-based preservative[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013b, 85(7): 284-288.
- [2] JOHANSSON P, WAMMING T, BOK G, et al. Mould growth on kiln-dried and air-dried timber[J]. *European Journal of Wood & Wood Products*, 2013, 71(4): 473-481.
- [3] Yilgör N, KARTAL S N. Heat modification of wood: chemical properties and resistance to mold and decay fungi[J]. *Forest Products Journal*, 2010, 60(4): 357-361.
- [4] VIITANEN H. Factors affecting mould growth on kiln dried wood[J/OL]. (2014-06-06)[2018-12-08] https://www.researchgate.net/publication/228853884_Factors_affecting_mould_growth_on_kiln_dried_wood.
- [5] Ahmed S A, Morén T, SEHLSTEDT-PERSSON M, et al. Effect of oil impregnation on water repellency, dimensional stability and mold susceptibility of thermally modified European aspen and downy birch wood[J]. *Journal of Wood Science*, 2016, 63(1): 1-9.
- [6] SALEM M Z M, ZIDAN Y E, MANSOUR M M A, et al. Antifungal activities of two essential oils used in the treatment of three commercial woods deteriorated by five common mold fungi[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 106(C): 88-96.
- [7] TANG T, SCHMIDT O, LIESE W. Protection of Bamboo against mould using environment-friendly chemicals[J]. *Journal of Tropical Forest Science*, 2012, 24(2): 285-290.
- [8] BAHMANI M, SCHMIDT O, FATHI L, et al. Environment-friendly short-term protection of palm wood against mould and rot fungi[J]. *Wood Material Science & Engineering*, 2014, 11(4): 239-247.
- [9] 徐炜玥, 朱愿, 欧阳靓, 等. 聚乙二醇和高温热处理复合改性对杨木吸水性的影响[J]. *林业机械与木工设备*, 2012, (2): 23-26.
- [10] AWOYEMI L, JARVIS M C, HAPCA A. Effects of preboiling on the acidity and strength properties of heat-treated wood[J]. *Wood Science & Technology*, 2009b, 43(1-2): 97-103.
- [11] Hakkou M, Pétrissans M, Gérardin P, et al. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2006, 91(2): 393-397.
- [12] WELLING J, LAMBERTZ G. Environmentally friendly temporary anti-mould treatment of packaging material before drying[J]. *Maderas Ciencia Y Tecnologia*, 2008, 10(1): 1179-1183.
- [13] 中国林业科学研究院木材工业研究所. GB/T 1928—2009木材物理力学试验方法总则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [14] 中国林业科学研究院木材工业研究所. GB/T 30364—2013防霉剂对木材霉菌及变色菌防治效力的试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [15] 孙芳利, 毛胜凤, 文桂峰, 等. 不同浸提处理后竹材的防霉性能[J]. *浙江农林大学学报*, 2006, 23(2): 135-139.
- [16] 成俊卿. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1985.
- [17] STAMM A J. Permeability of wood to fluids[J]. *Forest Products Journal*, 1963, 13(11), 503-507.
- [18] TJEERDSMA B F, MILITZ H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood[J]. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2005, 63(2): 102-111.
- [19] WEILAND J J, GUYONNET R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy[J]. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2003, 61(3): 216-220.
- [20] 谢桂军, 李腊梅, 李兴伟. 马尾松热处理木材的表面特性研究[J]. *林业与环境科学*, 2018, 34(1): 12-17.