

TWP防腐剂对橡胶木蓝变菌及 表面霉菌的药效试验*

施振华 骆土寿 谭淑清

摘要 TWP防腐剂对可可球二孢的毒性极限浓度为1%，优于五氯酚钠和ANTIBLU 3738，对木霉、桔青霉和黑曲霉混合菌的药效和MECT相似。同时讨论了木材抗蓝变及霉菌的试验方法和橡胶木防蓝变防霉处理技术。

关键词 橡胶木、蓝变菌、可可球二孢、霉菌、防腐剂

蓝变是橡胶木的主要缺陷之一，使木材外表和内部变黑，并对强度有一定影响，是开发利用橡胶木的障碍之一。出口橡胶木要求保持原有色泽和花纹，大部分出口家具不允许使用蓝变材。国内家具厂对橡胶木蓝变也有严格限制。引起橡胶木蓝变的病原菌是可可球二孢(*Botryodiplodia theobromae* Pat)，这种菌广泛分布于热带、南亚热带和温带，寄主甚广，可使许多浅色阔叶树木材发生蓝变并危害500多种植物，在国内还使马尾松和单叶省藤变色^[1]。木材表面霉菌种类很多，虽不侵入木材内部，但影响外观。硼酚合剂(BBP)对木腐菌、蓝变菌、霉菌和蛀虫的效果都比较好，但其中含五氯酚钠25%~35%。五氯酚钠属于高毒农药，对眼睛和皮肤有强烈刺激作用，有臭味，可通过口服、皮肤接触及呼吸三种途径中毒^[2]。工业品五氯酚钠还可能含致癌物质(二噁英 dioxins)，瑞典、日本、印度尼西亚和我国台湾已先后禁止或控制使用^[3]。近年来虽有木材中的五氯酚钠在使用过程中将逐渐转化为低毒异构体的报道，但据华南热带作物研究院分析(1984)，硼酚合剂热冷槽法处理的橡胶木，90%的五氯酚钠分布于外层2mm内，平均含量2721mg/kg。制作家具时这部分几乎全部刨成刨花，污染车间空气，尤其是防腐车间和干燥车间工人长期和五氯酚钠或含有五氯酚钠的木材接触，受害较大。寻找低毒防霉剂代替五氯酚钠及其它卤代酚类，从70年代起国外已作了许多工作，英国、瑞典、加拿大、新西兰、澳大利亚和日本对许多杀菌剂作了防霉防蓝变效力评估，选出了一些有希望的药剂，有的已制成商品^[4,5,6]。国外常见的是ANTIBLU 3738(亦名MECT或Busan 1009)，广东和海南省曾于1986年和1988年大量出口。本所于1980年着手研究低毒防腐剂替代硼酚合剂，1987年配制成新型防腐剂TWP，主要活性成分为硼化合物及杀菌剂，不含卤代酚类、铜、铬、氟和砷化合物，具有高效、广谱、持久、低毒和保持木材原有色泽等优点，已在海南省推广应用于橡胶木防腐。本文着重介绍TWP防腐剂对可可球二孢及表面霉菌的药效试验结果，对蛀虫、木腐菌的药效试验及生产性应用试验，见文献[6~8]。

1991—10—04收稿。

施振华副研究员，骆土寿，谭淑清(中国林业科学研究院热带林业研究所 广州 510520)。

*本研究为1989年国家林业星火计划项目。参加部分工作的有符永碧、李云、温秋莲和叶华英同志，一并致谢。

1 试验材料和方法

1.1 供试木材

没有长霉、蓝变、腐朽和虫蛀的新鲜橡胶木, 不含节子和夹皮。作毒性试验试块的尺寸为20 mm×20 mm×10 mm(10 mm为纵向), 湿材, 含水率大于40%。作抗霉抗蓝变效力试验的试块尺寸为5 mm×50 mm×20 mm(20 mm为纵向), 气干材, 平均含水率17%。

1.2 试块药剂处理方法

药剂处理前先用0.12 MPa蒸汽灭菌1 h, 然后分3组: ①在药液中浸30 s, 平均吸收量90 g/m²; ②在药液中浸3 min, 平均吸收量195 g/m²; ③真空浸注, 试块放入抽滤瓶内先真空(0.06 MPa)30 min, 注入药水, 浸泡1~2 h, 当试块下沉到药水的下部时即取出称重, 平均吸收药水354±23 kg/m³。

1.3 供试药剂

供试药剂见表1, 其中6种为复合剂, 4种为单剂。

表1 供试药剂

序号	通用名	活性成分	剂型	LD ₅₀ ① (mg/kg)	生产厂名
1	TWP	硼化物及多种杀菌剂	水溶性粉剂	1301(小)②	热林所林药厂
2	硼酚合剂	硼化物及五氯酚钠	同上	待测	自配
3	竹防2号	未公布	同上	15000(小)③	广东化工所
4	灭病威	多菌灵, 硫磺	胶悬剂	25740	珠江电化厂
5	ANTIBLU 3738	苯噻唑及亚甲基— 双硫代氰酸酯	乳油	①	英国 HICKSON 公司
6	MECT	同上	同上	同上	比利时 BUCKMAN 药厂
7	五氯酚钠	五氯酚钠	水溶性粉剂	71.9	大沽化工厂
8	硼酸	硼酸	同上	3450	市场上购买
9	噻菌灵	噻菌灵	胶悬剂	3330	同上
10	8-羟基咪唑啉	8-羟基咪唑啉	液体	15000	法国产

①急性经口的致死中量, 大于500 mg/kg者为低毒; ②“小”表示以小鼠作毒性试验, 未注明者以大鼠作毒性试验;

③此为0.5%水溶液的毒性; ①苯噻唑的LD₅₀为1590 mg/kg, 双硫代氰酸酯LD₅₀为100 mg/kg。

1.4 供试菌种

①蓝变菌, 由本所从未经防腐处理的蓝变橡胶木中分离得到的可可球二孢; ②表面霉菌, 木材表面霉菌种类很多, 本试验采用常见的木霉(*Trichoderma lignorum*)、桔青霉(*Penicillium citrinum*)和黑曲霉(*Aspergillus niger*)三种, 菌种由广东省微生物研究所供应。

1.5 培养基

查氏培养基或马铃薯琼脂培养基均可, 但在马铃薯琼脂培养基上菌丝生长较旺盛。其成分如下: 马铃薯200 g(先去皮、切碎, 加水1000 ml, 煮30 min, 取其汁液)、琼脂20.00 g, 煮溶, 葡萄糖20.00 g, 补足自来水1000 ml, 搅匀, 将配好的培养基装入三角瓶内, 加棉塞, 蒸汽灭菌(压力为0.1 MPa)20 min。

1.6 接种方法

①毒性试验: 将培养基倒入灭过菌的培养皿中, 凝固后接种。起初将菌丝体接种在培

养皿的一侧, 试块放在另一侧, 培养后测定抑菌面积%。由于抑菌面积测算比较麻烦, 后来改用孢子悬浮液(可可球二孢为菌丝体悬浮液), 均匀接种在整个培养基表面, 试块放在培养皿中央, 培养后测定抑菌圈直径。②抗霉效力试验: 将孢子(或菌丝体)悬浮液均匀地接种在培养基表面, 培养 3 d 左右, 待菌丝体长满后接种试块, 试块架在玻棒上, 不与培养基接触。全部接种工作在超净台内进行, 保证无菌操作。

1.7 培养

在恒温箱内培养, 保持 28 ± 0.5 °C, 湿度 80% 以上。空气干燥时在培养箱内放一盆水, 可增加相对湿度。试块在感染培养过程中吸收培养基中的水分, 增加含水率。如在抗霉试验中, 真空法浸注的试块接种时平均含水率 77%, 在培养皿中感染培养 80 d 后, 含水率分别增加到 97.3% (可可球二孢) 和 90.5% (混合霉菌)。毒性试验培养 10 d, 抗霉及抗蓝变效力试验培养 28 d。

1.8 观察与记载方法

毒性以抑菌圈之有无及大小(直径)表示。如试块放在培养皿之一侧, 在其对面接种菌种时, 菌落呈弓形或椭圆形, 求其面积, 计算抑菌面积百分率。每隔 3~4 d 观察一次, 共 3 次。抗霉及抗蓝变效力试验以试块是否被菌感染及菌丝体覆盖试块面积百分率(即被害值)表示, 被害值分五级:

- 0——试块上无菌丝体;
- 1——试块表面菌丝体覆盖度小于 1/4;
- 2——试块表面菌丝体覆盖度 1/4~1/2;
- 3——试块表面菌丝体覆盖度 1/2~3/4;
- 4——试块表面菌丝体覆盖度大于 3/4。

每周观察一次, 共 4 次。作抗蓝变效力试验, 在最后一次观察时, 还要劈开试块, 检查内部是否变黑。试块平均受害值小于 1, 且试块内部保持原有色泽者认为有效。

2 结 果

2.1 TWP 及常用防腐(霉)剂对可可球二孢的毒性

试块在药液中浸 30 s, 然后放在接过菌的培养基中培养, 根据培养基表面形成的抑菌圈大小(或抑菌面积百分率)评估毒性, 培养时间一般为 7 d。本试验培养时间延续到 30 d, 后 20 d 的结果供参考, 试验结果如表 2。1%~5% 硼酸几乎无效, 培养 4 d 没有形成抑菌圈, 并在试块上出现菌丝, 到第 5 d 试块上菌丝覆盖面积 100%。竹防 2 号对可可球二孢的毒性也很小。0.5% 灭病威 10 d 内效果良好, 但后来被杂菌污染, 可可球二孢可能随杂菌一起侵染试块, 使内部变黑。ANTIBLU 3738 的毒性也较低, 抑菌圈只能保持 5~6 d。2%~5% ANTIBLU3738 10 d 内在试块上不长或很少长菌, 后来被侵染, 内部变黑。五氯酚钠效果良好, 毒性极限浓度为 1%~2%。硼酚合剂配方内含五氯酚钠 25%, 毒性极限浓度约 4%~5%, 估计此乃五氯酚钠的效力。TWP 的毒性极限浓度为 1%, 优于五氯酚钠或 ANTIBLU3738, 在参试的 7 种药剂中效果最好。

2.2 TWP、MECT、Cu⁻⁸ 抗蓝变效力比较

抗蓝变效力比较试验以可可球二孢作试验菌种, 试块处理方法分真空浸注、常温浸泡

表2 TWP及常用防腐(霉)剂对可可球二孢的毒性试验

药 剂	浓 度 (%)	抑 菌 圈 直 径 (cm)				内 部 蓝 变30 d ^①
		3 d	5 d	10 d	20 d	
TWP	1.0	5.6	5.0	4.5	4.5	-
	1.5	5.7	5.9	5.2	5.2	-
	2.0	6.7	6.5	6.2	6.2	-
硼酚合剂	3.0	4.7	3.7	3.5	0	+
	4.0	3.7	2.7	0	0	-
	5.0	4.3	3.6	3.6	0	+
五氯酚钠	0.5	2.7	0	0	0	+
	1.0	4.1	2.6	0	0	+
	2.0	3.8	2.9	2.2	0	-
竹防2号	3.0	4.5	3.2	3.4	0	-
	0.025	0	0	0	0	+
	0.05	0	0	0	0	+
ANTIBLU 3738	0.10	1.0	0	0	0	+
	0.20	1.5	0	0	0	+
	0.50	4.3	0.8	0	0	+
灭病威 ^②	1.0	4.3	0.8	0	0	+
	2.0	4.8	1.3	0	0	+
	3.0	5.7	3.4	0	0	+
硼 酸 ^②	5.0 ^②	19%	1%	0	0	+
	0.02	7.4%	3.3%	0	0	+
	0.10	16.7%	8.6%	0	0	+
CK	0.50	37.8%	33.9%	32.4%	0	+
	1.0	39.2%	0	0	0	+
	3.0	42.2%	0	0	0	+
CK	5.0	38.9%	0	0	0	+
	0	0	0	0	0	+

①“-”示保持原色，“+”示变黑；②以菌丝覆盖面积百分率表示毒性。

3 min 和30 s 三组,以试块被害值评估抗蓝变效力,试验结果见表3。表2和表3结果完全吻合,TWP抗蓝变菌效力最好,0.5%~2.0% 4个浓度用真空浸注或常温浸泡3 min,抗蓝变效果均达100%,浸泡30 s由于吸药量太少,净药量仅为0.45~1.80 g/m²,有效期只可保持3周,至第4周将试块劈开检查,外层2 mm左右保持原有颜色,内部变黑。可见药剂渗透到部位有效地控制了菌丝生长,但由于渗透层太浅,菌丝穿过渗透层中的某个弱点在内部生长发育,形成黑心。MECT用真空浸注法处理,抗蓝变效力良好,常温浸泡3 min,有效期保持1~2周,浸泡30 s无效,MECT加水后配成的乳液,长期贮存后抗蓝变效力显著下降。Cu-8真空浸注及0.4%常温浸泡3 min的抗蓝变效力均很小。

2.3 TWP和MECT等抗霉菌效力比较

试验菌种为木霉、青霉和曲霉三种霉菌的混合菌,试块处理和效力评估方法同抗蓝变试验。试验结果见表4。TWP抗霉菌效力稍优于MECT,主要表现在浸泡30 s这一组,TWP经28 d只有轻微长霉(霉级小于1),MECT经21 d长霉比较严重(霉级大于1)。

表3 可可球二孢对不同药剂处理的试块危害值

药 剂	浓 度 (%)	真 空 浸 注				浸 泡 3 min				浸 泡 30 s			
		7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d
TWP	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8	+污
	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	+污
	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+污
	2.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	+污
MECT	1.0	0	0	0	0	0	0.3	1.0	2.8 ⁺	4.0	4.0	4.0	4.0 ⁺
	2.0	0	0	0	0	0	0	0	1.7 ⁺	4.0	4.0	4.0	4.0 ⁺
	2.0*	0	0	0	0	0	0.8	2.0	3.3 ⁺	—	—	—	—
Cu-8	0.2	0.2	0.5	2.2	3.2 ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.4	—	—	—	—	4.0	4.0	4.0	4.0 ⁺	4.0	4.0	4.0	4.0 ⁺
TBZ	0.005	—	—	—	—	1.0	1.2	1.7	—	—	—	—	—
	0.01	—	—	—	—	1.0	1.5	2.3	—	—	—	—	—
	0.05	—	—	—	—	0.2	1.3	2.0	—	—	—	—	—
NaPCP	0.5	0	0	0	0	0	0.2	0.8 ⁺	0	0	0	0	
CK	0	2.0	3.2	4.0	4.0 ⁺	3.8	3.8	4.0	4.0 ⁺	4.0	4.0	4.0	4.0 ⁺

注: ①危害值为6个试块的平均值, 加“+”者, 示试块内部变黑, 加“污”者, 示已有杂菌污染;

②有“*”者, 此药水取自西联木材厂防腐车间, 配成后存放了7个月。

表4 混合霉菌对不同药剂处理试块的危害值

药 剂	浓 度 (%)	真 空 浸 注				浸 泡 3 min				浸 泡 30 s			
		7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d	7 d	14 d	21 d	28 d
TWP	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.8
	2.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
MECT	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	3.2
	2.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	2.0
	2.0*	—	—	—	—	0	0	0	0	—	—	—	—
Cu-8	0.2	0	0	0.5	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.4	—	—	—	—	0.7	1.5	2.5	3.7	0	1.7	4.0	4.0
TBZ	0.005	—	—	—	—	1.5	4.0	4.0	4.0	—	—	—	—
	0.010	—	—	—	—	1.0	3.2	4.0	4.0	—	—	—	—
	0.050	—	—	—	—	0.3	2.2	3.2	3.7	—	—	—	—
NaPCP	0.50	0	0	0	0	0	0.3	0.5	0	0	0.8	1.2	
CK	0	3.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

注: ①危害值为6个试块之平均值; ②加*者同表3注。

3 讨 论

(1) 木材防腐剂的药效试验, 一般以木腐菌作试验, 重点解决腐朽问题。随着社会经济发展和人民物质文化生活水平提高, 对木制品质量要求也提高了。国内外流行白至乳黄色家

具,要求保持木材原有色泽和花纹,防蓝变和防霉是保证产品质量的关键之一。近年来国内已有一些单位作了木材抗蓝变和霉菌试验,但方法不统一,难以比较。蓝变菌和霉菌是不同的两类真菌,不但危害性和生长发育条件不同,而且防治药剂的种类和剂型也不尽同,因此,药效试验需分别进行。国外有些试验方法¹⁾将抗蓝变菌和抗霉菌效力合并计算药效,两者置于同等位置,没有重点。有时试验菌种霉菌多于蓝变菌,结果主要反映对霉菌的作用,将蓝变菌置于次要地位。我们的试验是将蓝变菌和霉菌的药效分开计算,先以蓝变菌作试验,选出有希望的药剂或配方,然后进行抗霉试验,重点解决蓝变问题。鉴于我国今后木材(含人造板)防蓝变及防霉的重要性,有必要制订试验方法的国家标准。

(2) MECT 或 ANTIBLU 3738 为国外替代五氯酚钠最常用的防蓝变防霉剂,有效成分为 10% 苯噻氰 (TCMTB、Busan 30、Farmy) 加 10% 亚甲基-双硫代氰酸酯 (MBT、MBTC、N-948)。在大洋洲、北美洲、欧洲和日本已广泛应用,中村嘉明^[1]报道,0.1% MECT 相当于 0.35% 五氯酚钠的效力,但对木霉效力较差。Cu-8 也是国外常用的防蓝变防霉剂,日本在新西兰进行试验,辐射松伐倒后喷 0.375% Cu-8, 2 个月内运到日本不发生蓝变^[6]。本试验结果,MECT 和 Cu-8 对控制橡胶木蓝变效力不佳,这与树种和引起蓝变的菌种不同有关。而国外应用于针叶树木材,针叶材蓝变菌常见的是长喙壳菌属 (*Ceratocystis*) 的一些种。由此可见,防治不同树种木材蓝变和霉菌用的药剂可能是不同的。

(3) 锯材蓝变菌和霉菌的防治方法,通常是在制材后立即用防霉剂浸泡或作其他表面处理,或者先用防腐剂(硼化物)加压浸注,后用防霉剂作表面处理^[9,11]。我国从丹麦木材处理公司(DWP)引进的 MECT,合同规定先用硼化物振荡加压浸注,后用 2% MECT 常压浸泡 2~3 min,防霉防蓝变有效期 1 周,需防腐处理后立即窑干。但窑干周期一般为 10~15 d,防霉有效期应长于窑干周期,干燥车间和防腐车间才能密切配合,保证产品不长霉,故该合同规定有效期一周,实际上是不够的。另外,橡胶木加压浸注后含水率达 100%,先气干 20 d 再窑干较经济合理,可节省大量能源。因此,在选择药剂和处理方法时,要求防霉防蓝变的有效期至少在 20 d 以上。生材(或湿材)用防霉剂短时浸泡,药剂吸收量很小,渗透深度仅 1~2 mm。可湿性粉剂或胶悬剂,由于药剂呈固体状态,颗粒较大,不可能渗透。这两种方法主要针对表面霉菌,起临时保护作用。TWP 防腐剂可溶于水,渗透性较好,同时具有防腐、防霉、防蓝变和防虫蛀四种功能,一次处理,长期有效,是比较好的橡胶木防腐剂。

参 考 文 献

- 1 符永碧,施振华,利群.引起橡胶木和马尾松蓝变的真菌——可可球二孢.林业科学研究,1988,1(2):195~199.
- 2 铁道部劳动卫生研究所工业毒物研究室,南昌铁路局中心卫生防疫站,柳州铁路局中心卫生防疫站.五氯酚的毒性研究与其最高浓度的建议.木材防腐,1982,(2):13~24.
- 3 施振华.我国橡胶木防腐技术现状与改进意见.木材工业,1989,3(3):39~42.
- 4 符永碧,施振华.木材蓝变.热带林业科技,1987,(2):42~52.
- 5 角田邦夫(日).防霉剂研究开发动向.木材工业,1987,42-9:396~401.
- 6 施振华,谭淑清.双钩异翅长蠹生物学特性及用 TWP 防腐剂防治试验.林业科学研究,1992,5(6):665~670.
- 7 骆土寿,施振华.橡胶木防腐剂 TWP 对木腐菌的毒性试验.海南农垦科技,1990,(6):29~32.
- 8 施振华,谭淑清,骆土寿.新防腐剂 TWP 橡胶木防腐试验.林业科学,1992,28(6):524~531.

1) 日本木材保存协会标准第 2 号.木材防腐剂的防霉效力试验方法.1979.

- 9 Coggins C R. Anti-sapstain Treatment for freshly sawn timber, the new chemicals. B. W. P.A. Annual Convention, 1982. 65~71.
- 10 中村嘉明(日). 根据 JWPA 方法对新近防霉剂性能评价. 木材保存, 1986, (12~2); 167~179.
- 11 Hong L T. Rubberwood processing and utilization. Forest Research Institute of Malaysia and Rubberwood Research Committee, Kepong, Selangor, 1985, 12~22.

*Study on the Control of Blue Stain Fungus and Moulds
on Rubber Wood with New Wood Preservative
TWP and Others*

Shi Zhenhua Luo Tushou Tan Shuqing

Abstract Four single chemicals and six formulations were tested in laboratory. The results showed that ① in controlling blue stain fungus (*Botryodiplodia theobromae* Pat), TWP is the best one in the test and its toxic limit concentration is at 1%, ② in controlling mixed moulds (*Trichoderma lignorum*, *Penicillium citrinum* and *Aspergillus niger*), TWP is as good as NaPCP or MECT (or ANTIBLU 3738 or TCMTB+MBT). To prevent blue stain and moulds on rubber wood, the chemical treatment and testing method were also discussed.

Key words rubber wood, blue stain fungus, *Botryodiplodia theobromae*, moulds, preservative

Shi Zhenhua, Associate Professor, Luo Tushou, Tan Shuqing (The Research Institute of Tropical Forestry, CAF Guangzhou 510520).