

熏蒸处理对大叶杨理化性能的影响

王丹青, 何静, 张求慧
(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: **目的** 探讨质检熏蒸处理对大叶杨理化性能的影响。**方法** 采用氧硫化碳(COS)、溴甲烷(MB)、硫酰氟(SF)3种不同的熏蒸剂,在不同浓度条件下对大叶杨进行熏蒸处理,并用色差分析、力学性能检测、扫描电镜、红外光谱分析等方法对熏蒸前后大叶杨的理化性能进行对比。**结果** 使用3种熏蒸剂处理后,大叶杨材色均发生明显变化,其中COS熏蒸对大叶杨材色影响最小;经过COS熏蒸处理后,大叶杨木材的顺纹抗压强度、静曲强度、弹性模量均明显下降,在熏蒸剂质量浓度为 124.2 g/m^3 条件下,下降幅度达8%~12%;熏蒸处理后,大叶杨微观表面并没有发生明显变化;在大叶杨红外光谱图中,经MB和SF熏蒸处理后, 1734 cm^{-1} 处吸收峰明显加强, $\text{C}=\text{O}$ 键明显增多;COS处理后, $1598, 1510, 1245\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰强度均降低。**结论** 熏蒸处理会使木质包装材料材色、力学性能发生变化,并在木材内部有明显残留,但是熏蒸剂与木材内化学物质的反应仍需进一步探讨。

关键词: 大叶杨;熏蒸剂;材色;扫描电镜;红外光谱

中图分类号: S482.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)07-0079-07

The Effects of Fumigation Treatment on Physical and Chemical Properties of *Populus lasiocarpa* Oliv.

WANG Dan-qing, HE Jing, ZHANG Qiu-hui
(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of quality inspection of fumigation treatment on physical and chemical properties of poplar. Three kinds of fumigation agents (carbonyl sulfide (COS), methyl bromide (MB) and sulfuryl fluoride (SF)) were used for fumigation treatment of *Populus lasiocarpa* Oliv. at different concentrations. Color difference analysis, mechanical property test, scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopic analysis and other methods were used to compare the physical and chemical properties of *Populus lasiocarpa* Oliv. before and after fumigation treatment. After the treatment with three kinds of fumigation agents, the wood color of *Populus lasiocarpa* Oliv. was remarkably changed, in which COS fumigation treatment showed a minimum effect on wood discoloration. After COS fumigation treatment, the parallel-to-grain compressive strength, static bending strength and elastic modulus of *Populus lasiocarpa* Oliv. wood decreased significantly. When the mass concentration of fumigation agent was 124.2 g/m^3 , the strength mechanics declined by up to 8%~12%. The surface fine structure of samples was maintained after the fumigation treatment. In the infrared spectrogram of *Populus lasiocarpa* Oliv., the absorption peak got obviously stronger at 1734 cm^{-1} after MB or SF fumigation treatment and $\text{C}=\text{O}$ bond increased obviously. The absorption peak strengths were decreased at $1598, 1510, 1245\text{ cm}^{-1}$ after COS fumigation treatment. Fumigation treatment will change the wood packaging material color and mechanical property, and obvious residues of fumigation agents stay inside the wood. However, the reaction of fumigation agents with the chemicals inside the wood still needs further discussion.

KEY WORDS: *Populus lasiocarpa* Oliv.; fumigation agent; wood color; SEM; infrared spectroscopic analysis

收稿日期: 2016-09-26

基金项目: 国家质检总局质检公益性行业科研专项(201410054-04)

作者简介: 王丹青(1992—),女,北京林业大学硕士生,主攻包装材料。

通讯作者: 张求慧(1960—),女,博士,北京林业大学教授、博士生导师,主要研究方向为包装材料。

木材因具有优良的加工性被广泛应用于各个行业,近些年随着经济的发展,国际贸易也逐渐扩大,大量木材进入我国。由于天然木材本身易携带生物害虫,大量进口原木及制材产品进入我国木材原料市场的同时,也使有害生物传入我国的风险随之提高,因此在进出口时需严格对木材及其制品进行检疫处理。目前常用的除害方法有熏蒸处理、射频处理、湿热处理和浸泡处理^[1-2]。

熏蒸处理是一种简便易行且效果显著的检疫处理方法,基本可以杀死谷蠹、谷象、光肩星天牛、葫锯天牛、松材线虫等害虫及其他各种虫态^[3]。溴甲烷(MB)和硫酰氟(SF)是2种应用非常广泛的木材熏蒸剂,MB熏蒸剂高效广谱,因其对臭氧具有破坏作用,目前正逐步被淘汰^[4-5];硫酰氟熏蒸剂渗透性强,毒性低,但是因其存在氟污染环境,且在新的研究中发现,硫酰氟是一种温室气体,使其应用前景受到限制^[6-8]。氧硫化碳(COS)作为一种新型熏蒸剂,具有天然且环保的优势,其最早由澳大利亚联邦科学和工业研究组织(CSIRO)储粮害虫研究所发现,1993年作为储藏物和木材熏蒸杀虫剂申请了专利,一般状态下为臭鸡蛋气味的无色气体,在水中可以分解为二氧化硫和硫化氢,燃烧时分解为一氧化碳和硫,不污染环境,且对一些昆虫、线虫和真菌均具有较好的防治效果^[9-11]。

目前,研究者们侧重于研究熏蒸剂的杀虫效果、熏蒸剂在木材中的渗透性以及熏蒸处理后木材力学性能及材色的变化。李金等有^[12]研究了硫酰氟对蚊、家蝇、蜚蠊和鼠熏蒸绝对致死顺序以及温度、湿度等因素对熏蒸致死效果的影响。还有研究者发现,氰化氢熏蒸剂在木材内具有较好的渗透性,能够在极短时间内渗透进木材中心,15 h后木材中心氰化氢熏蒸剂的浓度可以达到熏蒸室内浓度的一半,并发现其渗透率与熏蒸室容积具有密切联系^[13-14]。王立海等^[15]研究发现,硫酰氟熏蒸处理樟子松之后,除顺纹抗剪强度增加以外,抗弯强度、抗弯弹性模量和顺纹抗压强度均减小。此外,孙成等^[16]还探讨了木质食品接触材料内化学物质的迁移,熏蒸剂是一种典型的检疫处理木材化学试剂,而木材是一种多孔性高分子材料,熏蒸剂在木材内的渗透性、安全性需经过严格检测。MIKLEČIĆ J等^[17]研究发现,氨气熏蒸木材之后,能迅速渗透木材内部,使木材材色在短时间内就会变暗,羰基、芳香族均可能与氨发生了反应。这些研究表明,气体熏蒸剂处理木材后,可能在木材内发生附着残留和反应残留。溴甲烷是一种亲核试剂,Br具有富电子性,在与缺电子物种反应时,能提供电子对而成键^[18-19],氧硫化碳是一种易溶于水和有机溶剂的不稳定化学物质。这些熏蒸剂处理木材过程中,可能会导致木材理化性能发生变化,而目前的研究中缺

乏对熏蒸处理后木材理化性能变化影响的研究。文中主要探讨氧硫化碳、溴甲烷、硫酰氟3种熏蒸剂对木材理化性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用木材均从北京木材市场购得,所用杨木为大叶杨(简称 *P. lasiocarpa*),产地为河北省。使用的3种熏蒸剂均为化学纯级,由深圳出入境检验检疫局动植中心提供。

1.2 实验仪器设备

实验仪器与设备:色差计(广东深圳 3nh 公司, NH310 型)、万能力学试验机(济南耐尔试验机有限公司, MMW-50 型)、扫描电子显微镜(株式会社日立高新技术事业, SU8010 型)、滑动式切片机(赛默飞世尔科技有限公司, Thermo Scientific HM430 型)、高速万能粉碎机(北京市永光明医疗仪器有限公司, FW-80 型)、傅里叶变换红外光谱仪(PerkinElmer 公司, SpectrumGX 型)。

1.3 实验方法

自制熏蒸罐:用玻璃器皿制成封闭、体积为6 L的熏蒸罐,顶盖配有进气装置。选取无明显腐朽和节子且材色均匀的木材,将其加工为50 mm×50 mm×10 mm(色指数测试)、30 mm×20 mm×20 mm(顺纹抗压强度)、300 mm×20 mm×20 mm(静曲强度、抗弯强度模量)的四面光试样并编号,字母代表处理药剂,数字代表处理浓度, COS、溴甲烷、SF 处理的大叶杨分别以 COS, MB, SF 表示,对照组试样以 CK 表示,3组不同的质量浓度分别为41.4, 82.8, 124.2 g/m³。

实验在25℃的室内环境中进行,按不同浓度分为3组实验,时间为48 h。将加工成标准尺寸的木块放入熏蒸罐中,熏蒸罐与顶盖之间的连接处涂抹明矾密封,保证在封闭状态下熏蒸,然后将钢瓶中的熏蒸剂先注入1 L的气袋内静置待用,用进样器按照不同剂量采集气体,并注入熏蒸箱内。熏蒸结束后放于自然通风条件下15 d。

根据 GB/T 7921—2008^[20],用色差计对熏蒸前后的木块进行测量,在每一个木块的四角和中心位置各均匀测量5个点,求其平均值。记录下各试件的明度值 L^* 、红绿轴色品指数 a^* 、黄蓝轴色品指数 b^* ,并计算出色差 ΔE^* 、彩度 C^* 以及色调角 h^* 值,计算见(1)~(3)。

$$\Delta E_{ab}^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

$$C_{ab}^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2)$$

$$h_{ab} = \arctan(b^*/a^*) \quad (3)$$

式中: ΔL^* 为明度差, $\Delta L^* = L_{\text{样品}}^* - L_{\text{对照}}^*$; Δa^* 和 Δb^*

分别为色品指数差, $\Delta a^* = a_{\text{样品}}^* - a_{\text{对照}}^*$, $\Delta b^* = b_{\text{样品}}^* - b_{\text{对照}}^*$ 。

力学性能测试为破坏性试验, 将熏蒸处理后的大叶杨试材和未处理材置于恒温恒湿箱内, 调整含水率到 10%~12%。测试时将已测量好相关尺寸的试样放置在万能力学试验机的中央位置, 以均匀速度加荷, 进行抗压强度试验时, 设置试验加载速度为 2 mm/min, 当试验机上的数字显示的荷载有明显减少时, 记录破坏载荷和抗压强度; 进行弹性模量和静曲强度的试验时, 设置试验加载速度为 5 mm/min, 使试样在 1~2 min 内破坏, 记录破坏荷载、弹性模量和静曲强度。每组试件 15 件, 取平均值。

将试样弦切面(因为要检测木材表面元素分布, 未对试样进行浸泡处理)用切片机切成宽约为 1 cm, 厚度为 1 mm 的薄片, 充分干燥后分别固定于不锈钢载物片的两面上, 真空条件下对试样喷金处理, 在电镜下观察试样的表面形态结构。

将试样粉碎后, 过 200 目筛, 取筛后试样 1~2 mg 与 100 mg 的溴化钾碎晶粒混合, 于玛瑙研钵中研磨均匀, 用压片机将混合样品压成圆形薄片, 置于红外光谱仪中进行测试。红外光谱仪的扫描范围为 4000 ~

400 cm^{-1} , 光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 熏蒸处理前后大叶杨材色指数变化

大叶杨经 3 种熏蒸在不同浓度条件下熏蒸处理之后, 使用色差计检测熏蒸前后的大叶杨的材色, 并分别记录下大叶杨的 L^* , a^* , b^* 值, 其统计结果见表 1。

COS, MB, SF 等 3 种熏蒸剂处理大叶杨后彩度 C^* 值的变化见图 1, 可以看出, COS, MB, SF 等 3 种熏蒸剂处理木材后, 其 C^* 值均随浓度的增加略有变化, 但升降趋势均不显著。COS, MB 熏蒸处理的木材的色饱和度总体变化趋势一致, 在 124.4 g/m^3 条件下, 两者的色饱和度分别增加 12.5%, 8.6%, 两者相比, MB 处理后木材的色饱和度变化较大。SF 熏蒸处理后的木材 C^* 值明显增加, 并且在 82.8 g/m^3 条件下的 C^* 值变化最大, 色饱和度最高, 与空白样相比增加了 16.9%, 继续提高熏蒸剂质量浓度至 124.4 g/m^3 时, 试样色饱和度有所降低, 色饱和度增加值下降至 6.2%。总体来看, 熏蒸处理之后木材的色饱和度略微增加。

表 1 熏蒸处理前后大叶杨 CIE1976(L^* , a^* , b^*)表色结果
Tab.1 CIE1976(L^* , a^* , b^*)of *P. lasiocarpa* before and after fumigation treatment

样品名称	L^*	ΔL^*	a^*	Δa^*	b^*	Δb^*	ΔE^*
CK	86.58	—	2.60	—	16.95	—	—
COS 41.4	86.03	-0.55	2.51	-0.09	17.97	1.02	1.16
COS 82.8	86.11	-0.47	2.44	-0.16	17.52	0.57	0.75
COS 124.2	85.93	-0.65	2.74	0.14	18.42	1.47	1.61
MB 41.4	83.70	-2.88	2.86	0.26	18.96	2.01	3.52
MB 82.8	74.30	-12.28	4.38	1.78	18.21	1.26	12.47
MB 124.2	82.95	-3.63	2.84	0.24	19.10	2.15	4.22
SF 41.4	79.95	-6.63	3.41	0.81	18.94	1.99	6.97
SF 82.8	83.78	-2.8	2.81	0.21	19.86	2.91	4.04
SF 124.2	87.40	0.82	2.55	-0.05	18.04	1.09	1.36

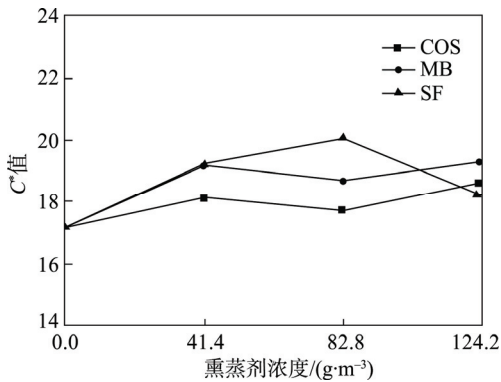


图 1 3 种熏蒸剂处理大叶杨 C^* 值的变化
Fig.1 The change of C^* value of *P. lasiocarpa* after 3 fumigation treatments

3 种熏蒸剂处理后试样 H^* 值见图 2。使用 COS, SF 作为熏蒸剂处理试样后试样的色调角无明显变化。MB 作为熏蒸剂, 当熏蒸剂质量浓度为 82.8 g/m^3 时, 试样色调角与空白样相比略有下降(降低 5.93%), 继续提高熏蒸剂质量浓度至 124.2 g/m^3 时试样色调角与空白样相比基本没有变化。3 种熏蒸剂在质量浓度为 124.2 g/m^3 处理条件下对试样色调角均无显著影响, 说明熏蒸处理对木材色调角没有显著影响。

3 种熏蒸剂处理后大叶杨的 ΔE^* , ΔL^* , Δa^* , Δb^* 值见图 3。3 种熏蒸剂中 COS 熏蒸处理对试样变色度影响最小, 且木材变色度不随熏蒸剂浓度增加而改变。MB, SF 熏蒸处理后的木材变色度较大, 其中使用 MB 熏蒸剂, 熏蒸剂质量浓度为 82.8 g/m^3 的条件下对试

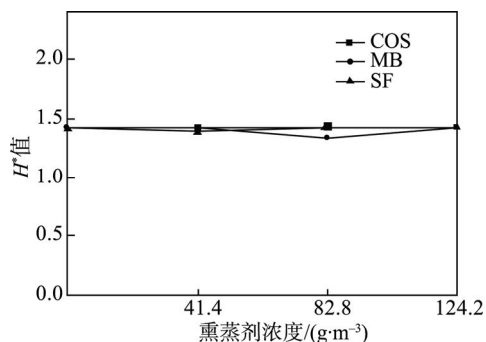


图2 熏蒸处理后大叶杨 H^* 值的变化
Fig.2 The change of H^* value of *P. lasiocarpa* after fumigation treatment

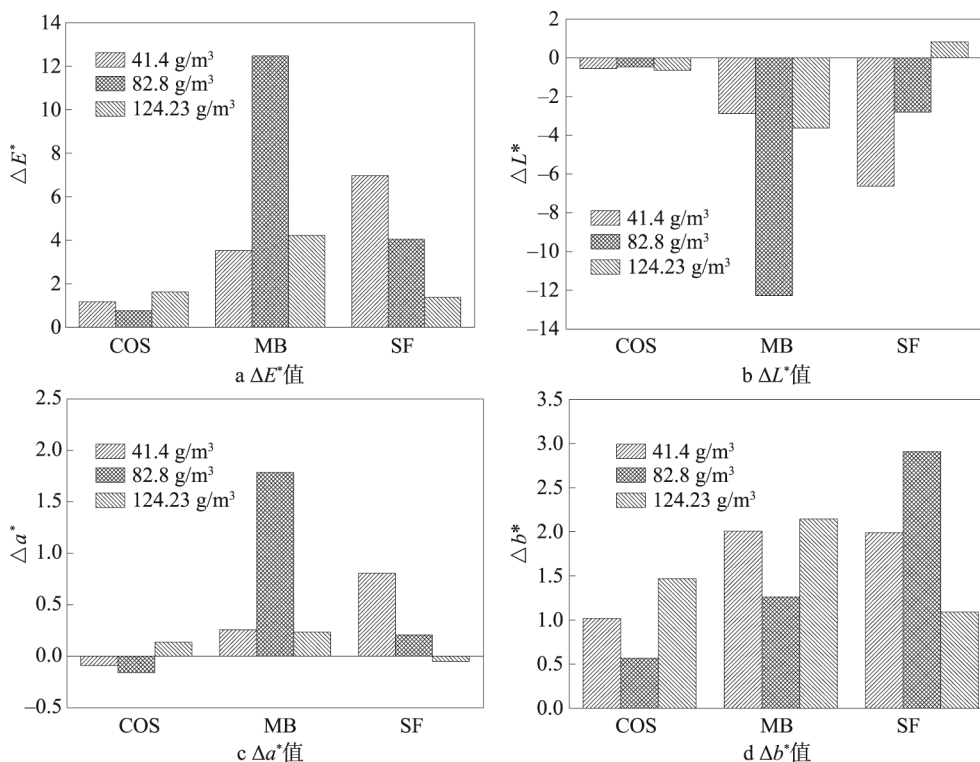


图3 3种熏蒸剂处理后大叶杨的 ΔE^* , ΔL^* , Δa^* , Δb^* 值
Fig.3 ΔE^* , ΔL^* , Δa^* , Δb^* value of *P. lasiocarpa* after 3 fumigation treatments

2.2 力学强度

熏蒸处理前后大叶杨力学强度变化见表2。可以看出, COS熏蒸处理后大叶杨的顺纹抗压强度、静曲强度、弹性模量明显下降, 且随着熏蒸剂浓度的增加, 下降幅度也随之增加。在 124.2 g/m^3 条件下, 顺纹抗压强度下降 11.51%, 静曲强度下降 8.62%, 弹性模量下降 8.26%。其原因一方面可能是大叶杨内纤维素和半纤维素结构发生了变化, 导致大叶杨力学强度下降, 另一方面木材本身具有材质不均一性, 可能导致木材力学强度有明显差异。MB 和 SF 熏蒸处理后大叶杨的顺纹抗压强度、静曲强度、弹性模量变化较小, 变化幅度均保持在 0~5% 之间, 且变化幅度与熏蒸剂浓度无明显关系。

样进行熏蒸处理, 所得试样变色度最大, 达到 12.47, 这主要是因为 MB 熏蒸后试样 L^* , a^* 值变化较大。3 种熏蒸剂处理后的木材明度普遍变暗, 只有在以 SF 为熏蒸剂、熏蒸剂浓度为 124.2 g/m^3 条件下, 木材明度有所增加。COS 熏蒸处理条件下, 木材明度变化最小。熏蒸处理后试样的红绿轴色度指数 a^* 值变化均不明显, 只有在以 SF 为熏蒸剂、质量浓度为 82.8 g/m^3 条件下, 试样材色明显向红轴方向偏移, 这一变化直接影响了试样的变色度。熏蒸处理后试样的黄蓝轴色度指数 b^* 值变化均有明显变化, 且均向黄轴方向偏移。

2.3 扫描电子显微镜(SEM)

木材经熏蒸处理之后, 材色、力学强度均发生了变化, 说明熏蒸剂在木材内部有残留, 由于熏蒸剂为气体状态, 既可能在木材表面发生附着残留, 也可能在木材表面发生反应残留。若熏蒸剂与木材内的聚糖类、芳香族发生反应, 可能会引起木材表面微观结构的变化。

3 种熏蒸剂处理大叶杨前后的 SEM 形貌见图4, 可以看出, 木材表面的微观形貌并没有发生明显变化, 可能是由于熏蒸剂并未与木材发生化学反应, 也可能熏蒸剂与木材发生的反应极小, 不会改变木材表面的微观构造。

表 2 熏蒸处理前后大叶杨力学强度变化
Tab.2 The change of mechanical strength of *P. lasiocarpa* before and after fumigation treatment

样品 名称	顺纹抗压 强度/MPa	顺纹抗压强 度变化率/%	静曲强 度/MPa	静曲强度 变化率/%	弹性模量 /MPa	弹性模量 变化率/%
CK	54.54	—	85.30	—	7050	—
COS 41.4	51.55	-5.48	81.35	-4.63	6890	-2.27
COS 82.8	49.41	-9.41	79.11	-7.26	6662	-5.50
COS 124.2	48.26	-11.51	77.95	-8.62	6468	-8.26
MB 41.4	52.79	-3.21	88.67	+3.95	7081	+0.44
MB 82.8	52.20	-4.29	87.31	+2.36	6993	-0.81
MB 124.2	52.59	-3.58	83.02	-2.67	6964	-1.22
SF 41.4	55.11	+1.05	81.12	-4.90	6884	-2.35
SF 82.8	54.77	+0.42	85.96	+0.77	7059	+0.13
SF 124.2	53.88	-1.21	81.11	-4.91	6857	-2.74

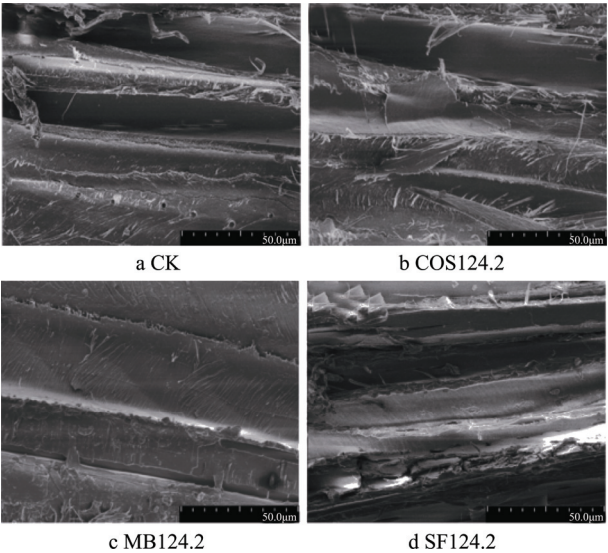


图 4 3 种熏蒸剂处理大叶杨前后 SEM 形貌
Fig.4 SEM micro-topography of *P. lasiocarpa* before and after 3 fumigation treatments

2.4 傅里叶变换红外光谱分析

3 种熏蒸剂处理后大叶杨与未处理大叶杨红外谱图见图 5，可以看出，熏蒸处理前后大叶杨红外光谱的吸收峰位置、形状比较相似，但峰的吸收强度略有变化。在木材红外光谱中，3417 cm^{-1} 处的吸收峰，一般都来自羟基的伸缩振动；2922 cm^{-1} 处的吸收峰，一般是甲基或亚甲基的 C—H 伸缩振动；1734 cm^{-1} 处为半纤维素的 C=O 键伸缩振动的特征吸收峰；1598, 1510, 1245 cm^{-1} 均主要归属于木质素，1598 cm^{-1} 处吸收峰为木质素中连接在芳香环骨架上的 C=O 键的伸缩振动，1510 cm^{-1} 处吸收峰为木质素中芳香环骨架 C=C 振动，1245 cm^{-1} 处吸收峰则归属于木质素中苯环氧键 Ar—O 伸缩振动；1370, 1045 cm^{-1} 处吸收峰分别为纤维素、半纤维素的 C—H 弯曲振动、C—O 伸缩振动；622 cm^{-1} 处吸收峰为 C—Br 伸缩振

动^[21—22]。

图 5 中，MB 熏蒸处理后样品的红外光谱，在 1734, 1370 cm^{-1} 处吸收峰有明显增强，这可能是由于 C=O 键和 C—H 的增多，因为这 2 个吸收峰主要归属于半纤维素，而半纤维素的主要成分是聚合度较低的非纤维素聚糖类，C=O 键和 C—H 的增多可能是因为半纤维素发生了降解反应，或者熏蒸过程中有醌类化合物生成，醌类化合物的增多会导致木材材色加重，这与 MB 熏蒸处理之后木材材色加重这一现象相一致；1245 cm^{-1} 处吸收峰也明显加强，可能木质素发生了降解；且 MB 处理后的样品在 622 cm^{-1} 处吸收峰也有所加强，说明 C—Br 键增多，可能是 MB 与木材发生了亲核取代反应。

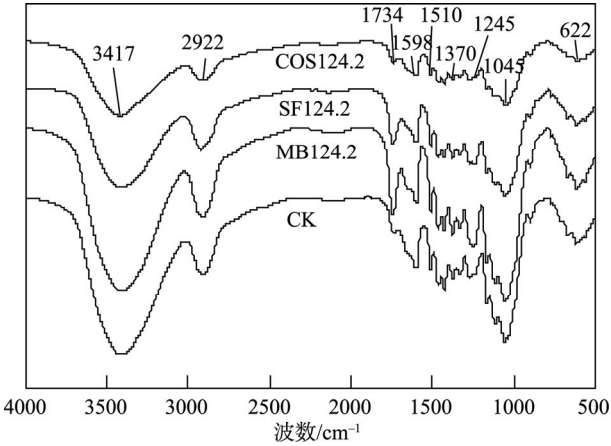


图 5 3 种熏蒸剂处理后大叶杨与未处理大叶杨红外谱图
Fig.5 FTIR spectroscopy of *P. lasiocarpa* before and after fumigation treatment

SF 熏蒸处理后的样品在 1734, 1045 cm^{-1} 处吸收峰明显加强，但对比 MB 处理后的样品，峰强度稍弱，同样可能是因为存在有色基团生成，导致材色加重；在 1598 cm^{-1} 处吸收峰有所减弱，可能木质素结构略

有变化。

COS 熏蒸处理后, 1734 cm^{-1} 处的特征吸收峰与未处理材基本保持一致; 1598, 1510, 1245 cm^{-1} 处吸收峰强度均降低, 可能是因为木质素与 COS 发生反应, 导致木质素有降解反应发生; 1370, 1045 cm^{-1} 处吸收峰也有所减弱, 可能是因为 COS 分解出 H_2S , 促进了纤维素、半纤维素的酸性降解。

3 结语

使用色差分析、扫描电子显微镜观察、傅里叶变换红外光谱分析等方法对熏蒸处理前后的大叶杨的理化性能进行了分析, 通过对比 3 种熏蒸剂处理后的大叶杨样品理化性能发现: COS 熏蒸处理条件下, 大叶杨材色的变色度 ΔE^* 最小, 变色度与熏蒸剂浓度无明显关系; COS 熏蒸处理后大叶杨的顺纹抗压强度、静曲强度、弹性模量均明显下降, 在熏蒸剂质量浓度为 124.2 g/m^3 条件下, 下降幅度达 8%~12%; MB, SF 熏蒸处理后大叶杨的顺纹抗压强度、静曲强度、弹性模量无明显变化; 熏蒸处理后大叶杨微观表面并没有明显变化; MB 和 SF 处理后样品的红外光谱图中, 1734 cm^{-1} 处吸收峰明显加强, $\text{C}=\text{O}$ 键明显增多, 可能半纤维发生降解, COS 处理后, 1598, 1510, 1245 cm^{-1} 处吸收峰强度均降低, 可能是因为木质素发生了降解。

参考文献

- [1] 张方文, 于文吉. 木质包装材料的发展现状和前景展望[J]. 包装工程, 2007, 28(2): 27—30.
ZHANG Fang-wen, YU Wen-ji. Current Status and Development of Wood-based Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(2): 27—30.
- [2] 高伟, 罗建举, 李荣册, 等. 西南桦木包装材料在热处理后的润湿性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(13): 66—70.
GAO Wei, LUO Jian-jv, LI Rong-ce, et al. Wettability of Betula Alnoides Packaging Materials after Heat Treatment[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(13): 66—70.
- [3] 王丹青, 何静, 张求慧. 我国木材熏蒸处理技术研究进展及展望[J]. 材料导报, 2016, 30(5): 107—113.
WANG Dan-qing, HE Jing, ZHANG Qiu-hui. Research Progress and Prospect of Wood Fumigation Technology in China[J]. Materials Review, 2016, 30(5): 107—113.
- [4] 卢绍山. 木材检疫除害的熏蒸技术与安全管理[J]. 港口装卸, 2009(1): 39—40.
LU Shao-shan. Fumigation Technology and Safety Management of Timber Quarantine[J]. Port Operation, 2009(1): 39—40.
- [5] 王跃进, 任永林, 刘波, 等. 溴甲烷对松木木质包装穿透性研究[J]. 植物检疫, 2008, 22(1): 1—4.
WANG Yue-jin, REN Yong-lin, LIU Bo, et al. Study on Methyl Bromide Penetration into Pine Wood Packing Materials[J]. Plant Quarantine, 2008, 22(1): 1—4.
- [6] 蒯元坤, 吴宗慧. 熏蒸剂硫酰氟(ProFume)正在全球被推广应用[J]. 物流工程与管理, 2009, 31(1): 97—98.
KUAI Yuan-kun, WU Zong-hui. The Fumi Gant (ProFume) the Whole World is Being Promoted the Application[J]. Logistics Engineering and Management, 2009, 31(1): 97—98.
- [7] 詹国平, 王跃进, 王新, 等. 硫酰氟对杨树包装材料中光肩星天牛幼虫的毒力测定[J]. 植物检疫, 2005, 19(5): 257—260.
ZHAN Guo-ping, WANG Yue-jin, WANG Xin, et al. Toxicity Tests of Sulphuryl Fluoride to Anoplophora Glabripennis in Poplar Wood Packing Materials[J]. Plant Quarantine, 2005, 19(5): 257—260.
- [8] HUNT S R. New Greenhouse Gas Discovered: Sulfuryl Fluoride, 4800x Worse than CO_2 [N]. TG Daily, 2009-3-12.
- [9] BANKS H J. Carbonyl Sulphide Fumigant and Method of Fumigation: WO, EP0643557[P]. 1997.
- [10] 汤德良. 新熏蒸剂—氧硫化碳[J]. 植物检疫, 2000, 14(6): 349—350.
TANG De-liang. The New Fumigants-Carbonyl Sulfide[J]. Plant Quarantine, 2000, 14(6): 349—350.
- [11] WRIGHT E J. Carbonyl Sulfide(COS) as a Fumigant for Stored Products: Progress in Research and Commercialisation[C]// Proceedings of the Australian Postharvest Technical Conference, Stored Grain in Australia, Canberra: C, SIRO Stored Grain Research Laboratory, 2003.
- [12] 李金有, 王林, 李西标, 等. 硫酰氟熏蒸 4 种媒介致死顺序与影响因素研究[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2013(5): 326—329.
LI Jin-you, WANG Lin, LI Xi-biao, et al. Sequencing Absolute Lethal Dose of Sulfuryl Fluoride Fumigation Against Four Vectors and Its Influencing Factors[J]. Chinese Journal of Frontier Health & Quarantine, 2013(5): 326—329.
- [13] STEJSKAL V, LISKOVA J, PTACEK P, et al. Hydrogen Cyanide for Insecticide Phytoquarantine Treatment of Package Wood[C]// Proceedings of 9th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, ARBER Professional Congress Services, Antalya, Turkey, 2012.
- [14] DOUDA O, ZOUHAR M, MAŇASOVÁ M, et al. Hydrogen Cyanide for Treating Wood Against Pine Wood Nematode (Bursaphelenchus Xylophilus): Results of a Model Study[J]. Journal of Wood Science, 2015, 61(2): 204—210.
- [15] 王立海, 王洋, 李琛. 硫酰氟熏蒸处理对出口包装樟子松木材力学性能的影响[J]. 林业科技, 2008, 33(3):

- 44—45.
- WANG Li-hai, WANG Yang, LI Chen. Effects of Fumigation Treatment on the Mechanical Properties of *Pinus Sylvestris* Var *Mongolica* Litv Wood for Export Packaging[J]. Forestry Science & Technology, 2008, 33(3): 44—45.
- [16] 孙成, 匡华, 徐丽广, 等. 木质食品接触材料中有害物质的分析[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 1—5.
- SUN Cheng, KUANG Hua, XU Li-guang, et al. Analysis of Contaminants in Wooden Food Contacting Materials[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 1—5.
- [17] MIKLEČIĆ J, ŠPANIĆ N, JIROUŠ-RAJKOVIĆ V. Wood Color Changes by Ammonia Fuming[J]. Bio Resources, 2012, 7(3): 3767—3778.
- [18] 吕萍, 王彦广. 有机反应中的亲核性和碱性[J]. 大学化学, 2014, 29(1): 40—47.
- LYU Ping, WANG Yan-guang. Nucleophilic and Alkaline in the Organic Reaction[J]. University Chemistry, 2014, 29(1): 40—47.
- [19] 陈宏伟, 顾承志, 马晓伟, 等. 亲核试剂的亲核性与碱性[J]. 广东化工, 2010, 37(10): 229—230.
- CHEN Hong-wei, GU Cheng-zhi, MA Xiao-wei, et al. Nucleophilicity and Basicity of the Nucleophile[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(10): 229—230.
- [20] 均匀色空间与色差公式: GB 7921—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Uniform Color Space and Color Difference Formula: GB 7921—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [21] PANDEY K K, PITMAN A J. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-rot and White-rot Fungi[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003, 52(3): 151—160.
- [22] 孙素琴, 周群, 陈建波. ATC 009 红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国质检出版社, 2013.
- SUN Su-qin, ZHOU Qun, CHEN Jian-bo. ATC 009 Infrared Spectrum Analysis Technology[M]. Beijing: Standards Press of China, 2013.