

落叶松单宁处理杨木防腐性能

庞久寅, 李特, 刘思琪, 魏兴能, 姜贵全

(北华大学, 吉林 吉林 131200)

摘要: **目的** 针对目前大多数传统木材防腐剂对环境和人畜的健康会产生诸多不利影响等问题, 开发新的、安全性高、抗菌能力强并可自然降解的天然生物质木材防腐剂。**方法** 采用超声波提取辅助法, 从落叶松 (*Larix gmelinii* (Rupr.) Kuzen) 树皮中提取单宁, 并以杨木为实验材料, 对杨木进行浸渍处理, 再用彩绒革盖菌和密粘褶菌接种浸渍 12 周, 通过测定试样小木块的质量损失率和扫描电镜分析, 评价其耐腐性。**结果** 实验结果表明, 单宁提取物对木材具有较明显的防腐效果, 彩绒革盖菌和密粘褶菌接种的杨木试件平均质量损失率分别为 4.36% 和 15.43%; 其中当单宁提取物浸渍质量分数为 5% 时, 对密粘褶菌的抑制效果最强。**结论** 落叶松单宁对木腐菌有较强的抑菌活性, 有效提高了木材的防腐性能。

关键词: 兴安落叶松; 单宁分级产物; 防腐剂; 彩绒革盖菌; 密粘褶菌

中图分类号: S781.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)07-0108-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.07.014

Decay Resistance of Poplar Wood Treated by Larch tannin

PANG Jiu-yin, LI Te, LIU Si-qi, WEI Xing-neng, JIANG Gui-quan

(Beihua University, Jilin 131200, China)

ABSTRACT: In view of the problems that most traditional wood preservatives are harmful to the environment and humans and animals, this paper develops a new natural biomass wood preservative with high safety, strong antibacterial ability and natural degradation. Ultrasonic extraction assisted method is used to extract tannin from *Larix gmelinii*, and the poplar is used as the experimental material to impregnate the poplar, and then inoculated with *Coriolus versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* for 12 weeks. The decay resistance of wood blocks is evaluated by measuring the mass loss rate and scanning electron microscope analysis. The experimental results show that the tannin extract has a significant antiseptic effect on wood. The average weight loss rates of poplar specimens inoculated with *Coriolus versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* are 4.36% and 15.43% respectively. Among them, when the dipping concentration of tannin extract is 5%, the treated material has the strongest inhibitory effect on *Gloeophyllum trabeum*. *Larix gmelinii* has strong antibacterial activity against wood-destroying fungi, which can effectively improve the antiseptic properties of wood.

KEY WORDS: *Larix gmelinii*; tannin graded products; preservatives; *Coriolus versicolor*; *Gloeophyllum trabeum*

收稿日期: 2020-06-11

基金项目: 吉林省植物化工创新团队项目 (20130521022JH); 吉林省农业领域重点研发计划 (20190301045NY); 吉林省发改委产业创新专项资金 (2019C044-4)

作者简介: 庞久寅 (1974—), 男, 博士, 北华大学教授, 主要研究方向为木材改性。

通信作者: 姜贵全 (1975—), 男, 博士, 北华大学教授, 主要研究方向为植物多酚化学。

落叶松为松科落叶松属的落叶乔木,天然分布于寒温带及温带,在针叶树种中最耐寒,是东北地区三大针叶用材林树种之一,在我国东北、华北、西南高山地区广泛生长。单宁(单宁酸)是一种存在于植物中的多酚类衍生物,单宁对多种细菌、真菌和微生物有明显的抑制能力^[1-3],在相同的抑制浓度下,不会影响人体细胞的生长发育。单宁又有独特的抗氧化性,能有效抵御生物氧化作用和清除活性氧的功能^[4],已广泛应用于医药、食品、制革及印染工业,有极高的研究和应用价值。提取单宁常用的方法有水提取和有机溶剂提取,近年来,超声波技术因其独特的作用方式被用于一些油料、多酚等天然产物的辅助提取。在传统工艺基础上,借助超声波技术可提高提取效率,不仅大大节省了提取时间,还得到较高含量的单宁。当采用水等无污染成本低的溶剂代替有机溶剂时还能体现其环保效益。单宁大多存在于多种树木的树皮和果实中,落叶松的树皮和边材中也含有大量单宁物质,其中树皮单宁含量大约是边材含量的 4~5 倍^[5-6]。落叶松单宁具有抑菌性强、绿色无毒并可自然降解等特点,是一种天然生物木质防腐剂^[7]。在传统工艺基础上,借助超声波技术提取落叶松树皮中的单宁,对落叶松树皮中的单宁提取物进行分离研究,确定其天然防腐性能的成分组成,对拓展单宁的利用途径、研制新型高效木材防腐剂具有重要实用意义。此外,用粉状的落叶松单宁胶配成较高固含量的胶粘剂用于生产集装箱底板,可以解决生产集装箱底板过程中出现的鼓泡、热压周期长等问题。将落叶松单宁制备成胶粘剂应用于人造板制造可以有效降低人造板中甲醛的释放量,从而减少对人体的危害。文中以落叶松树皮为原料,采用超声波提取辅助法从落叶松树皮中提取单宁,以耐腐蚀性较差的杨木为实验材料,探讨落叶松单宁在木材防腐中的综合表现,旨在为该天然生物木质防腐剂的规模生产、应用提供理论基础和技术支持。

1 实验

1.1 材料

主要材料:杨木(*Populus*),树龄为 18 年,平均胸径为 20~30 cm,河南省森培木业有限公司;落叶松(*Larix gmelinii* (Rupr.) Kuzen)树皮块,尺寸为 20 cm×30 cm;彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)、密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*),由中国林业科学研究院森林生态环境与保护研究所提供。

1.2 设备

主要设备:DZ-1BC 真空干燥箱,南京远拓科学仪器有限公司;MYP11-2 恒温磁力搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;JIDI-20D 台式多用途高

速离心机,广州吉迪仪器有限公司;JSM-IT200 扫描电子显微镜(SEM),惠州市华高仪器设备有限公司;LRH-70 细菌培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;JY92-IIDN 带温控超声波细胞破碎仪,冠森生物科技有限公司;KQ-300DE 型超声波提取仪,昆山市超声仪器有限公司;FDU-1100 冷冻干燥机,上海硕光电子科技有限公司;DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海昕仪仪器仪表有限公司;SHZ-D 循环水真空泵,上海予英仪器有限公司;LF-23L-E 蒸汽高压灭菌器,宁波市海曙莱富医疗科技有限公司;BSC250 型恒温恒湿箱,上海博讯实业有限公司。

1.3 方法

1.3.1 单宁提取物防腐液制备

称取 10.0 g 落叶松树皮原料于锥形瓶中,加入一定体积乙醇(质量分数为 60%),在磁力搅拌器上以 600 r/min 的速度搅拌 30 min,然后将提取液静置 15 min,将提取液置于超声波发生器中,在超声功率为 90 W 下超声提取 30 min,将超声提取液静置 15 min,从上清液中吸取一定量溶液于离心管中,在离心机中以 1000 r/min 的速度下离心 10 min,用乙醇(质量分数为 50%)溶液定容,摇匀,静置 15 min,进行单宁提取率的测定。

F-D 试剂配制:在 700 mL 水中加入钨酸钠 100 g、磷钼酸 20 g 和磷酸 50 mL,回流 2 h,冷却后加水稀释至 1000 mL。取提取液 1 mL,分别置于盛有 25 mL 蒸馏水的 50 mL 容量瓶中,加入 2 mL F-D 试剂和 10 mL NaCO₃ 溶液,摇匀定容,静置 30 min 后,在波长为 720 nm 处比色测定。

样品中单宁的百分含量为:

$$X = \{[CV(V_0/V_1) \times 10 - 6] / m\} \times 100\%$$

式中: C 为显色溶液的单宁质量浓度(μg/mL); V 为显色溶液的体积(mL); V₀ 为样品提取液的体积(mL); V₁ 为测定吸取样品溶液的体积(mL); m 为样品绝对干质量(g)。

测定单宁产率后,将样品分别用适量的去离子水稀释成质量分数为 1%, 3%, 5% 的单宁提取物防腐液,颜色呈浅红色^[8-10]。

1.3.2 木材防腐处理

将杨木板锯割成 20 mm×20 mm×20 mm 的小木块试件,在 105 °C 烘箱中烘至绝干,分别称量并记录侵蚀前的绝干质量 m_1 。在常温常压下,将绝干试样分别放入质量分数为 1%, 3%, 5% 的单宁提取物防腐液中,浸泡 24 h^[11]。

1.3.3 河沙锯屑培养基的制备与菌种接种培养

取新鲜马铃薯洗净,去皮,切成大小约为 1~3 cm 的小块,称 200 g,放入 1000 mL 水中煮沸 30 min,用 4 层纱布过滤,加入 20 g 葡萄糖,充分溶解后,

所得溶液为麦芽糖液。准备 500 mL 的锥形瓶, 分别向瓶中加入 150 g 洗净的河沙 (40 目)、1 g 红糖、8.5 g 玉米粉、15 g 杨木锯屑 (20~30 目), 用玻璃棒搅拌均匀, 在培养基中放入杨木饲木块, 接着向瓶中倒入 100 mL 麦芽糖液, 瓶口塞上脱脂棉并用牛皮纸包裹, 在立式蒸汽灭菌器 (121 °C) 中灭菌 1 h, 放入无菌操作台, 等待进行彩绒革盖菌和密粘褶菌的接种。在无菌操作台上打开锥形瓶, 先用酒精灯灼烧锥形瓶瓶口部位、彩绒革盖菌试管部位以及接种环。然后用接种环在彩绒革盖菌中取出一小块, 放入河沙锯屑培养基中, 用棉塞和牛皮纸密封, 放入细菌培养箱中培养 15 d, 在温度 30 °C, 相对湿度 70% 的条件下培养, 备用; 重复上述操作, 继续进行密粘褶菌的接种。15 d 后, 彩绒革盖菌和密粘褶菌长满锥形瓶, 用紫外光灯对超净工作台灭菌 10 min, 打开台风, 用质量分数为 75% 酒精将锥形瓶擦洗消毒后, 将防腐测试木块放入, 每瓶中放入 6 块后, 依旧在细菌培养箱中培养 4 周^[12-13]。

1.4 木材防腐实验

按照 LY/T 1283—2011《木材防腐剂对腐朽菌毒性试验室试验方法》进行木材防腐试验, 将不同浓度单宁提取物防腐液处理过的试样, 在真空罐中 (相对真空度为 -0.09 MPa) 真空浸渍处理 30 min, 真空浸渍处理后, 将试样放入 BSC250 型恒温恒湿箱, 调节温度和相对湿度, 在温度为 30 °C, 相对湿度为 75% 条件下连续培养 12 周后检测^[14]。

1.5 性能检测

1) 质量损失率。试样木块被 2 种菌侵蚀 3 月后, 取出并剥去表面菌丝, 在 105 °C 下烘至绝干, 称量记录侵蚀后的绝干质量 m_2 , 并计算质量损失率:

$$L = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

式中: L 为试样质量损失率 (%); m_1 为试样腐朽前的绝干质量 (g); m_2 为试样腐朽后的绝干质量 (g)。

2) SEM 观察。试样统一在距离木块边缘处 6 mm 取样, 将腐朽试样在 40 °C 下鼓风干燥后, 沿弦向切成薄片, 观察其微观形貌^[15]。

2 结果与分析

2.1 木块质量损失率分析

从图 1 中可以看出, 素材在密粘褶菌侵蚀后的平均质量损失率为 48.88%, 质量损失率超过 45%, 已经达到了 IV 不耐腐级别。素材对于密粘褶菌的侵蚀很敏感, 素材被损害的程度非常严重, 质量损失率最大。由图 2 可知, 对于彩绒革盖菌来说, 在经过单宁

提取物防腐液处理后, 木块试件的质量损失率逐渐下降, 单宁提取物防腐液的质量分数不同, 处理试件侵蚀后重量损耗程度差别不是很大, 试件的质量损失率保持在 1.2%~7.5% 左右, 属于 I 级强耐腐级别, 抗菌性强, 耐腐性明显提高。与图 2 可知, 对于密粘褶菌来说, 质量分数为 1% 单宁提取物防腐液处理的木材, 试件质量损失率为 37.24%, 达到了 III 级耐腐级别; 质量分数为 3% 和 5% 单宁提取物防腐液处理的木材试件, 质量损失率分别降为 6.31% 和 2.74%, 达到了 I 级强耐腐级别。可见, 单宁提取物防腐液对 2 种木材真菌有明显防治效力, 随着单宁提取物防腐液质量分数的不断增加, 木材的质量损失率呈现出下降趋势, 使木材具备更好的耐腐性能。

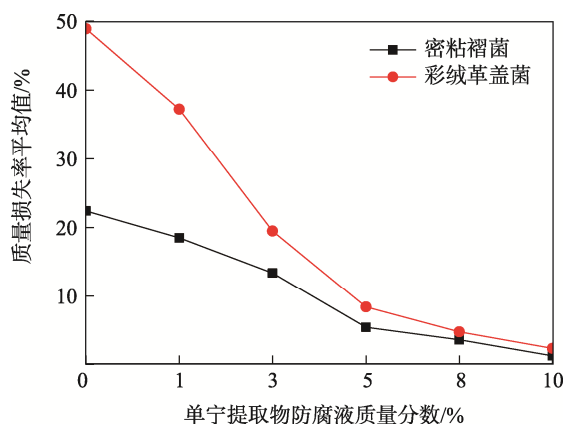


图1 小木块质量损失率

Fig.1 Weight loss rate of small wooden block

2.2 扫描电镜图分析

从图 2 可以看出, 彩绒革盖菌在素材内部的导管生长着大量的菌丝, 素材内部的纹孔结构、管胞和纤维结构大部分被破坏, 并且有少量的孢子产生。经过质量分数为 1%, 3%, 5% 单宁提取物防腐液处理的木材纹孔大量存在, 并且保持完整结构, 在其表面可以看见微量的菌丝。质量分数 5% 单宁提取物防腐液浸渍后, 木材结构更加完整。观察结果表明, 单宁提取物防腐液对彩绒革盖菌的抑制能力, 随着单宁提取物防腐液浓度的增加而增加。

密粘褶菌侵蚀木材的扫描电镜微观图见图 3。密粘褶菌对木材腐蚀性较强, 宏观木材没有固有形态, 素材的纹孔结构已裂开, 导管和木射线中布满菌丝, 损坏严重, 纹理结构已经完全丧失, 无木材结构的固有形态。经过质量分数为 1%, 3%, 5% 单宁提取物防腐液处理, 木材纹孔破坏程度有所减弱, 木材防腐性得到明显改善, 可观察到纹孔结构保存较完整, 有少量的菌丝产生。单宁提取物防腐液浓度对密粘褶菌的抑制效果影响明显, 质量分数为 3% 时可达 I 级耐腐等级。

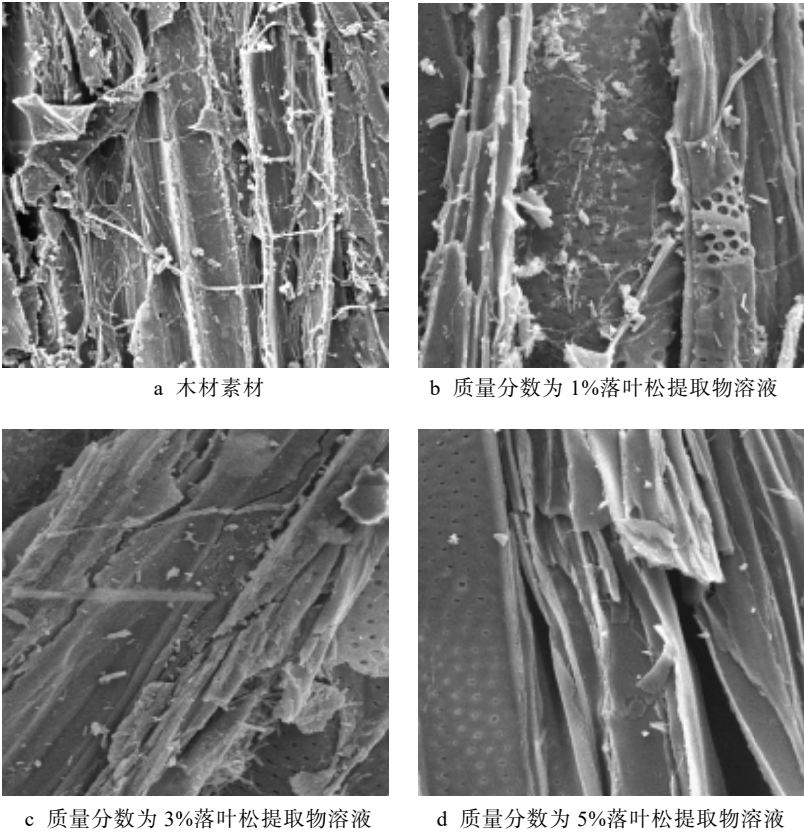


图 2 彩绒革盖菌侵蚀木材（弦切面）的 SEM 图
Fig.2 Scanning electron microscope image of *Coriolus versicolor* eroding wood (string section)

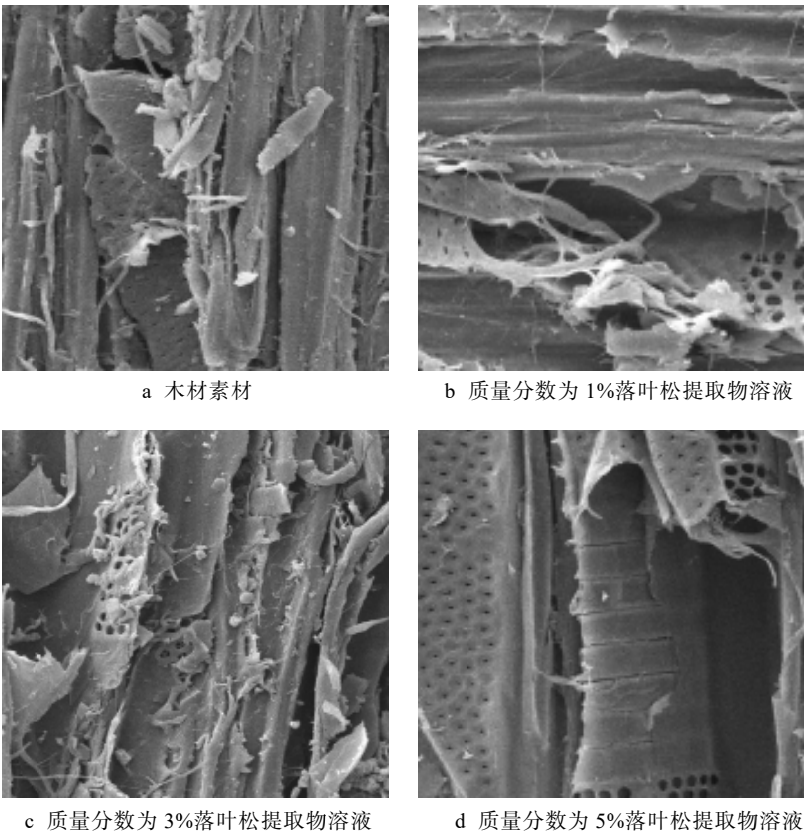


图 3 密粘褶菌侵蚀木材（弦切面）的 SEM 图
Fig.3 Scanning electron microscope image of the wood (string section) eroded by *Gloeophyllum trabeum*

3 结语

落叶松树皮单宁提取防腐液对彩绒革盖菌和密粘褶菌均有抑制效果,且随着浓度的增加而提高;前者在单宁提取物防腐液质量分数为 1%时可以达到 I 级耐腐等级;后者需质量分数达到 3%时可以达到 I 级耐腐等级。相对于彩绒革盖菌来说,落叶松树皮单宁提取物防腐液对密粘褶菌的抑制效果更加明显。

对于彩绒革盖菌,素材按质量损失率属于 II 级耐腐级别,对密粘褶菌,素材按质量损失率为 IV 不耐腐级别,密粘褶菌的侵害更严重。相对于彩绒革盖菌来说,素材对密粘褶菌的侵蚀更加敏感。

随着单宁提取物防腐液质量分数的不断增加,试件质量损失率呈现下降趋势;通过 SEM 观察,单宁提取防腐液浸渍后木材纹孔大量存在,并且保持完整结构,试验证明落叶松单宁对木腐菌有较强的抑菌活性,有效提高了木材的防腐性能。

参考文献:

- [1] 李淑君, 韩世岩, 李坚, 等. 松香在木材防腐中的应用[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(5): 118—119.
LI Shu-jun, HAN Shi-yan, LI Jian, et al. Application of Rosin in Wood Preservation[J]. Forest Products Chemistry and Industry, 2011, 31(5): 118—119.
- [2] 张佳彬, 黄海兵, 张长武, 等. 生物质木材防腐剂的研究现状与展望[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 35—37.
ZHANG Jia-bin, HUANG Hai-bing, ZHANG Chang-wu, et al. Research Status and Prospects of Biomass Wood Preservatives[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(4): 35—37.
- [3] 刘建红, 吴勇, 赖旭华. 探究木材腐朽的检验策略及防腐方法[J]. 农民致富之友, 2016(2): 133.
LIU Jian-hong, WU Yong, LAI Xu-hua. Exploring the Inspection Strategies and Antiseptic Methods of Wood Decay[J]. Friends of Farmers Getting Rich, 2016(2): 133.
- [4] 田翠翠, 曾维才, 李霞, 等. 稀土-落叶松单宁配合物的合成及抗真菌活性研究[J]. 生物化学与生物物理进展, 2016, 43(12): 1181—1188.
TIAN Cui-cui, ZENG Wei-cai, LI Xia, et al. Synthesis and Antifungal Activity of Rare Earth-Larch Tannin Complex[J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2016, 43(12): 1181—1188.
- [5] 黄占华, 方桂珍, 张斌. 羧甲基落叶松单宁的合成及抑菌性能研究[J]. 林产化学与工业, 2007(3): 27—32.
HUANG Zhan-hua, FANG Gui-zhen, ZHANG Bin. Synthesis and Antibacterial Properties of Carboxymethyl Larch Tannin[J]. Forest Chemistry and Industry, 2007(3): 27—32.
- [6] 江凯. 五倍子单宁的提取纯化及抗菌、抗突变研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2011: 13—20.
- [7] 舒杨雄, 陈亚, 谭念, 等. 石榴皮单宁的提取及抑菌效果研究[J]. 粮食科技与经济, 2016, 41(5): 63—64.
SHU Yang-xiong, CHEN Ya, TAN Nian, et al. Study on Extraction and Antibacterial Effect of Pomegranate Peel Tannin[J]. Food Science and Technology and Economy, 2016, 41(5): 63—64.
- [8] 李晓静, 韩宗元, 穆雪姣, 等. 超声波法提取香蕉皮单宁及抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(24): 120—124.
LI Xiao-jing, HAN Zong-yuan, MU Xue-jiao, et al. Study on Ultrasonic Extraction of Banana Peel Tannin and Its Antioxidant Activity[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(24): 120—124.
- [9] LI Jiong-jiong, ZHANG Ai-bin, ZHANG Shi-feng, et al. Larch Tannin-Based Rigid Phenolic Foam with High Compressive Strength, Low Friability, and Low Thermal Conductivity Reinforced by Cork Powder[J]. Composites Part B, 2018, 156: 3—5.
- [10] CHEN Ming-song, LUO Jing, SHI Rui-qing, et al. Improved Adhesion Performance of Soy Protein-Based Adhesives with a Larch Tannin-Based Resin[J]. Polymers, 2017, 9(9): 1—5.
- [11] 罗来朋, 朱红霏, 高珣, 等. 纳米木聚糖处理对木材防腐性能的影响[J]. 林产工业, 2018, 45(10): 28—32.
LUO Lai-peng, ZHU Hong-fei, GAO Xun, et al. Effect of Nano-Xylan Treatment on Wood Anti-Corrosion Performance[J]. Forestry Industry, 2018, 45(10): 28—32.
- [12] 王晨之, 赵福来, 潘程远. 硼酸-单宁复合处理木材的耐腐朽及抗白蚁效果研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2017, 23(3): 268—271.
WANG Chen-zhi, ZHAO Fu-lai, PAN Cheng-yuan. Study on the Anti-Corrosion and Anti-Termite Effect of Boric Acid-Tannin Composite Wood Treatment[J]. China Health Insecticide Equipment, 2017, 23(3): 268—271.
- [13] 陈树. 塔拉单宁的降解及其降解产物与金属离子的配位作用及鞣制性能研究[D]. 温州: 温州大学, 2017: 14—21.
CHEN Shu. Degradation of Taratannin and the Coordination Between Its Degradation Products and Metal Ions and Tanning Properties[D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2017: 14—21.
- [14] 朱佳. 基于 SEM 显微图像的木材材种分类研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2014: 11—21.
ZHU Jia. Classification of Wood Species Based on SEM Microscopic Images[D]. Hangzhou: Zhejiang Agriculture and Forestry University, 2014: 11—21.
- [15] WANG Li, LIANG Wen-yan, YU Jian, et al. Flocculation of Microcystis Aeruginosa Using Modified Larch Tannin[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 1—3.