

热处理对马尾松木材霉变环境的影响*

高 婕 李腊梅 谢桂军 李兴伟

(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)

摘要 热处理作为可改善马尾松 *Pinus massoniana* 木材尺寸稳定性、耐久性和颜色等性能的技术, 且因具有较好的环保性而广泛应用, 同时存在易霉变等缺点。热处理过程中, 木材中的糖类物质随水分的挥发而迁移或因高温受热而降解, 并伴有木材 pH 值的变化, 而木材中的各类糖分含量以及 pH 值是影响霉菌生长繁殖非常重要的因素。以马尾松木材为研究对象, 采用纳米铜原位制备和高温热处理相结合的方法, 单因素法设计实验, 探讨不同热处理方法对马尾松木材中可溶性总糖、还原糖、pH 值的影响。研究表明: 热处理木材的总糖和还原糖浓度比素材高, 含铜热处理材的总糖和还原糖含量比素材低, 且以浓度为 7.70% 的含铜浸渍液处理后再在 220℃ / 3 h 条件下热处理的含铜热处理材总糖和还原糖浓度最低, 分别比素材低 48.7%、33.8%, 比 220℃ / 3 h 获得的不含铜热处理材低 538.7%、61.4%, 纳米铜粒子的引入有效减少了热处理材中各糖类物质, 在一定程度上降低热处理木材霉变的风险; 热处理木材的酸碱度值在 4.38~5.10 之间, 呈酸性, 而含铜热处理木材的酸碱度值在 6.63~7.12 之间, 呈弱酸或中性, 可减少容易在酸性环境中生长的霉菌, 同时根据不同菌种适宜生长的酸碱度值, 能更有针对性的建立防霉措施, 提高木材对特定菌种的防治效力。

关键词 热处理; 糖类物质; 还原糖; pH 值

中图分类号: S784 文献标志码: A 文章编号: 2096-2053 (2021) 02-0032-08

Effects of Heat Treatment on Mildew Environment of Masson Pine Wood

GAO Jie LI Lamei XIE Guijun LI Xingwei

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization/Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong 510520, China)

Abstract Heat treatment technology can improve the dimensional stability, durability, and color of masson pine wood, and it is widely used because of its proper environmental protection. However, it has the disadvantages of easy mildew. During the heat treatment process, the saccharides in wood migrate with the evaporation of water or degrade under high temperature, accompanied by changes in the pH value of wood. The content of various sugars in the wood and the pH value are important factors affecting the growth and reproduction of mold. In this study, masson pine wood was taken as the primary object, using a combination of in-situ preparation of nano copper and high-temperature heat treatment. The experiment was designed by single-factor method, to explore the effects of different heat treatment methods on the content of soluble total soluble sugar, reducing sugar, and pH value of masson pine wood. The research results show that: the soluble total sugar and reducing sugar concentration is higher than the untreated material, that of the copper-containing heat-treated material is lower than the un-

* 基金项目: 广东省省级科技计划项目 (2014A040401043)。

第一作者: 高婕 (1985—), 女, 工程师, 主要从事木材保护药剂开发和木质林产品检测研究, E-mail: 2252033308@qq.com。

通信作者: 谢桂军 (1980—), 男, (教授级) 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研究, E-mail: xgj80@126.com。

treated material, and the copper-containing heat-treated materials treated with a concentration of 7.70% and then treated at 220°C /3 h have the lowest total sugar and reducing sugar concentrations, which are 48.7% and 33.8% lower than the untreated material, and 538.7% and 61.4% lower than the heat-treated material at 220°C for 3 h, so the introduction of nano-copper particles effectively reduces the content of various sugars of heat treatment material, reduce the mildew risk of heat-treated wood to a certain extent; The pH value of heat-treated wood is between 4.38 and 5.10, which is acidic, and the pH value of copper-containing heat-treated wood is between 6.63 and 7.12, which is weak or moderate, it can reduce molds that are easy to grow in an acidic environment. At the same time, according to the pH value of different strains suitable for growth, it can establish more targeted anti-mold measures and improve the control effectiveness of wood against specific strains.

Key words heat-treated ; sugar substance; reducing sugar; pH value

霉菌广泛分布于自然界各处,影响霉菌生长繁殖的因素有许多,如空气、营养物质、水分、酸碱度(pH值)、温度和渗透压等,霉菌的生命活动规律与一般生物基本相似,均需从外界环境中不断吸收碳素化合物、氮源、无机盐类、生长素等营养物质,以此获得进行生命活动所需要的能量,其中糖类是最好的碳素化合物^[1]。木材主要构成成分有纤维素、半纤维素和木质素,其中纤维素和半纤维是糖分的重要来源,特别是其降解产物。纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖,是由吡喃葡萄糖苷通过 β -1,4-糖苷键连接而形成的线性大分子;半纤维素是木材细胞壁中与纤维素共生、可溶于碱溶液、遇酸后远较纤维素易水解的多糖,构成半纤维素的糖基有D-木糖、D-甘露糖、L-阿拉伯糖、D-半乳糖、4-氧甲基-D-葡萄糖醛酸、D-葡萄糖等。大量研究表明,木材中含有丰富的糖类物质,为霉菌的生长提供了有利营养条件。欧洲赤松 *Pinus sylvestris* 边材含有大量的葡萄糖、果糖和蔗糖,往心材方向而逐渐减少,在最接近心材的部位这3种糖的含量均非常少^[2]。阔叶材通常包含更多的多糖,尤其是在半纤维素中^[3-4]。

木材霉变是微生物分解和利用木材中的有机物质,合成自身细胞物质及分泌代谢产物的生物化学过程。霉菌在木材上的生长与木材中的可溶性糖和淀粉含量密切相关。以下研究表明,木材热处理对其内部糖分的迁移和降解有较大的影响。木材中低分子量糖类和可溶性的单糖在干燥或热处理过程中因水分的迁移往表面迁移,使木材表面增加大量糖,导致木材更易发霉^[5-7],其中果糖

含量最高,其次为葡萄糖和蔗糖。木材热处理后,对木材内部各糖类物质的含量有影响较大。果糖与葡萄糖、蔗糖相比对热更敏感,易受热产生焦糖,尤其在130°C条件下易发生糠醛降解^[8]。木材表面的糖经过200°C长时间处理后发生降解,如木糖、木聚糖、葡萄糖^[9]。以220°C高温热处理日本雪松 *Cedrus deodara* 2 h,木材中半纤维素成分严重降解,降解产物主要为阿拉伯糖、半乳糖;多糖因其支化和替代的单体单元及无定形结构,更易热解^[10];在220°C和4 h的处理条件下,鼠李糖全部降解,90%阿拉伯聚糖降解,葡聚糖只降解10%^[11-12]。以热处理温度250°C和热处理时间(1、5、7、15 h)处理银桦木 *Betula alba*,随着时间的增加,木糖、半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖受热而含量降低,7 h后全部降解完全,只保留了一定量的葡萄糖^[13]。糖类物质是霉菌在木材上生长繁殖的重要营养物质,因此研究热处理材糖分的变化对木材抗菌防霉研究有重大意义。另外,pH值也对霉菌的生长有着重要的影响,大量研究表明不同菌种的适宜生长温度、pH值均有较大区别^[14-22]。

为更有效防止热处理材的霉变,拓宽热处理材的应用领域,本课题组采用纳米铜原位制备法和高温热处理相结合,在马尾松 *Pinus massoniana* 木材内部填充纳米铜粒子,有效抑制了部分霉菌对马尾松的腐蚀,提高了木材的防霉效果^[23]。本研究将以不同热处理方法的马尾松木材中可溶性总糖、还原糖、pH值为指标,采用单因素法设计,进一步探讨热处理材和含铜热处理材中糖分和pH值的变化规律,以采取有效措施来抑制甚至完全破坏霉菌的生命活动,降低木材的霉变风险。

1 材料与方法

1.1 试验材料

马尾松木材, 取自广东省信宜市林业科学研究所培育了25年的新鲜林木, 无腐朽、霉变, 平均胸径约24 cm, 平均树高16 m。测试用材取自胸以上成熟边材部位。

含铜化合物浸渍液: 由氢氧化铜、二乙醇胺、聚乙二醇200和水按一定比例配制而成, 形成含铜化合物浸渍液(简称“CuG”)。

D- 无水葡萄糖(标准品): SHGMA-ALDRICA; 苯酚、98%浓硫酸、3,5-二硝基水杨酸、氢氧化钠、酒石酸钠、偏重亚硫酸钠均为分析纯A.R, 天津大茂; 邻苯二甲酸氢钾缓冲剂(pH为4.00)、四硼酸钠缓冲剂(9.18)。

1.2 仪器与设备

电子天平: 诸暨市超洋衡器设备有限公司

(JM-A10002); 紫外-可见分光光度计: 上海精密光谱有限公司(LS-5); 电热鼓风干燥箱: 上海一恒科学仪器有限公司(DHG-9240X); 数显恒温水浴锅: 金坛市医疗仪器厂(HH-S8); 雷磁pH计: 上海仪电(PHS-3E); 热处理罐: 浙江东洲锅炉有限公司; 植物粉碎机: 天津泰斯特(FZ102); 水浴恒温振荡器: 常州澳华仪器有限公司(SHA-C); 超声波清洗机: 广州市科洁盟实验仪器有限公司(KM-36C); 超纯水系统: 美国艾科浦国际有限公司(AWL-1001-U)。

1.3 马尾松木材前处理试验

将马尾松木材加工成50 mm(顺纹) × 20 mm × 5 mm, 每组10块, 置于60℃的烘箱中直至质量恒定。在保压容器中装入一定体积的CuG浸渍液, 置入一部分试样, 使液体覆盖住所有试件, 在真空状态下保持30 min, 再以压力1.5 MPa保压40 min后取出, 得到含铜处理木材, 放置在

表1 样品的制备

Tab.1 Preparation of test materials

样品编号 Sample name	处理方式 Treatment methods		
	CuG/% Concentration of CuG	热处理温度 /℃ Heat-treatment temperature	热处理时间 /h Heat-treatment time
CK	-	-	-
D1801	-	180	1
D1803	-	180	3
D1805	-	180	5
D1807	-	180	7
D2001	-	200	1
D2003	-	200	3
D2005	-	200	5
D2007	-	200	7
D2201	-	220	1
D2203	-	220	3
D2205	-	220	5
D2207	-	220	7
P1	4.38	220	3
P2	5.35	220	3
P3	6.35	220	3
P4	7.70	220	3
P5	8.70	220	3

注: 表1中, CK为对照材(马尾松素材); D为马尾松热处理材, 即将素材以180、200、220℃分别热处理1、3、5和7 h, 共有12组; P为含铜马尾松热处理材, 以含铜质量百分比为4.38%、5.35%、6.35%、7.70%、8.70%的CuG浸渍液真空浸渍木材后, 再以220℃/3 h热处理该样品。

Note: in table 1, CK is the control material (untreated *Pinus massoniana* material); D is heat-treated wood of *P. massoniana*, which is heat-treated at 180, 200 and 220 °C for 1, 3, 5 and 7 h respectively, with 12 groups in total. P is a copper-containing heat-treated wood of *P. massoniana*. After the wood is vacuum impregnated with CuG impregnation solution containing 4.38%, 5.35%, 6.35%, 7.70% and 8.70% copper, the sample is heat-treated at 220 °C /3 h.

60℃的烘箱内烘至恒定质量。

1.4 马尾松木材热处理试验

将含铜处理材及未处理材进行热处理试验，处理温度和处理时间按表1对照进行。热处理试验步骤如下：(1)将试件放入热处理罐内，不与罐体直接接触，关闭热处理罐罐门，及所有阀门；(2)设定蒸气发生器压力为200 kPa，水蒸气热处理压力为100 kPa，运行时间20 min，排掉热处理罐内的氧气；(3)关闭蒸汽热处理后，开启电热处理，设置热处理目标温度和时间；(4)处理结束后，开启蒸气发生器，往罐内通入蒸汽降温，待罐内温度降到140℃以下后，关闭热处理罐电源及蒸气发生器电源，取出试件。

1.5 木材中总糖与还原糖含量测试

总糖，为具有还原性的葡萄糖、果糖、乳糖和在测定条件下能水解为还原性单糖的蔗糖（水解后为1分子果糖和1分子葡萄糖）、麦芽糖（水解后为2分子葡萄糖）以及可能部分水解的淀粉（水解后为2分子葡萄糖），以其能被各种化学试剂氧化为理论基础来测定总糖含量。

还原糖具有还原性，分子中含有游离的醛基(-CHO)或酮基(=C=O)，采用DNS法测定其含量，二硝基水杨酸与还原糖在碱性条件下发生氧化还原反应，生成3-氨基-5-硝基水杨酸，该产物在煮沸条件下显棕红色，且在一定浓度范围内其颜色深浅与还原糖含量成比例关系，用比色法测定还原糖含量。

1.5.1 配制DNS试剂配制 (1)将1000 mL水煮沸10 min，取7.5 g 3,5-二硝基水杨酸(C₇H₄N₂O₇)、14.0 g 氢氧化钠(NaOH)，充分溶解于其中；

(2)在50℃水浴中融化5.5 mL苯酚，依次加入216.0 g 酒石酸钾钠(C₄H₄O₆KNa·4H₂O)、6.0 g 偏重亚硫酸钠(Na₂S₂O₅)；(3)充分溶解后盛于棕色瓶中，放置5 d后使用。

1.5.2 标准曲线绘制 (1)还原糖标准曲线 先将葡萄糖标准品置于105℃烘干3 h，准确称取100 mg 葡萄糖，先用少量蒸馏水溶解，转移到100 mL容量瓶中定容，得1 g/L的标准葡萄糖溶液，再按表2配制系列标准浓度。

还原糖标准方程的测定：取10支25 mL试管，分别加入各浓度标样溶液2 mL，再分别加入1.5 mL DNS试剂，摇匀后沸水中静置5 min，取出后冷却至室温，以蒸馏水作为空白对照，于520 nm波长测定吸收值，建立吸收值-还原糖质量标准曲线。

(2)总糖标准曲线 称取0.100 g经105℃烘干3 h的葡萄糖，蒸馏水溶解，转至50 mL容量瓶内，定容，摇匀，配制成2 g/L葡萄糖标准溶液，再按表3配制系列标准浓度。

葡萄糖标准方程的测定：取10支25 mL试管，分别加入各浓度葡萄糖标样溶液1 mL，各加5%苯酚溶液1.5 mL后振荡混匀，垂直滴加5.0 mL硫酸，迅速振荡混匀，于50℃下放置30 min。以蒸馏水作为空白对照，分光光度法于490 nm波长处测定吸收值，吸收值-葡萄糖质量作标准曲线。

1.5.3 样品中的糖分含量测试 将木材样品用植物原料粉碎机粉碎成粉末状，称取样品粉末1.5 g，放入锥形瓶中，加入30 mL蒸馏水，于50℃的水浴恒温振荡器中振荡提取0.5 h，快速过滤。取2 mL，按照标准曲线测试方法检测总糖与还原糖

表2 还原糖的测定

Tab.2 The determination of reducing sugar

编号 No	糖浓度/(g·L ⁻¹) Normal concentration	稀释倍数 Dilution ratio	母液添加量/mL Mother liquor dosage	纯水添加量/mL Pure water dosage
1	0.20	5.00	1.0	4.00
2	0.18	5.55	1.0	4.55
3	0.16	6.25	1.0	5.25
4	0.14	7.14	1.0	6.14
5	0.12	8.33	1.0	7.33
6	0.10	10.00	1.0	9.00
7	0.08	12.50	1.0	11.50
8	0.06	16.66	0.5	7.83
9	0.04	25.00	0.5	12.00
10	0.02	50.00	0.2	9.80

表3 总糖的测定
Tab.3 The determination of total sugar

编号 No	糖浓度 / (g · L ⁻¹) Normal concentration	稀释倍数 Dilution ratio	母液添加量 / mL Mother liquor dosage	纯水添加量 / mL Pure water dosage
1	0.20	10.00	0.50	4.50
2	0.18	11.11	0.50	5.05
3	0.16	12.50	0.50	5.75
4	0.14	14.29	0.50	6.64
5	0.12	16.67	0.50	7.83
6	0.10	20.00	0.40	7.90
7	0.08	25.00	0.30	7.20
8	0.06	33.33	0.20	6.47
9	0.04	50.00	0.10	4.90
10	0.02	100	0.09	8.91

含量。

1.6 木材 pH 值测试

用植物原料粉碎机将木材样品粉碎后置于通风良好、无酸、碱性气体的室内环境中气干，取粒径 40 ~60 目的木粉约 200 g，置于具有磨口玻璃塞广口瓶中备用。

用邻苯二甲酸氢钾、四硼酸钠对酸度计 (pH 计) 进行校准。称取木粉 3 g，置于 50 mL 烧杯内，加入 30.0 mL 去除二氧化碳的蒸馏水搅拌 5 min，放置 15 min 后再搅拌 5 min，静置 20 min，测定 pH 值。每一种木粉平行测定两次，两次测定结果差值 ≤ 0.04，取其算术平均值，小数点后保留两位有效数字。

2 结果与分析

2.1 糖分测试结果

2.1.1 热处理材的糖分变化 图 1 是马尾松木材经过不同温度、时间热处理后的糖分变化。素材 (CK) 的总糖浓度为 0.119 g/L，还原糖浓度为 0.047 9 g/L，所有热处理马尾松的总糖浓度和还原糖浓度均比素材高。在受热过程中，木材三大成分之一的半纤维素最先发生降解，在 160℃ 半纤维素就开始降解，其次是纤维素和木质素^[11,25]。半纤维素首先脱水和脱乙酰基，形成醋酸，催化多糖裂解，促进部分纤维素也裂解，导致热处理材的总糖和还原糖浓度高于未处理材^[26]。

在 180℃ 处理条件下，热处理材中的总糖浓度随时间延长呈持续增加且在 3 h 后增加比较缓慢，还原糖浓度先增加后减少。与素材相比，热处理 1、3、5、7 h 后马尾松热处理材的总糖浓度

依次增加了 107.6%、199.1%、203.4%、210.9%，还原糖浓度依次增加了 46.1%、86.0%、90.2%、83.9%。

在 200℃ 处理条件下，热处理材中的总糖浓度随热处理时间延长，先增加后减少，还原糖浓度先微增加后持续减少。与素材相比，热处理 1、3、5、7 h 后马尾松热处理材的总糖浓度依次增加了 227.7%、263.0%、216.0%、217.6%，还原糖浓度依次增加了 79.7%、81.6%、67.8%、43.0%。

在 220℃ 条件下，热处理材中的总糖浓度随热处理时间延长，先增加后减少，还原糖浓度持续减少。与素材相比，热处理 1、3、5、7 h 后马尾松热处理材的总糖浓度依次增加了 291.6%、329.4%、294.1%、294.9%，还原糖浓度依次增加了 71.8%、20.7%、16.9%、7.1%。

在相同热处理时间下，热处理材中的总糖浓度随着处理温度升高，逐步增加，而还原糖浓度在 1 h 时先增加后减少，在 3、5、7 h 条件下，还原糖浓度逐步减少，整体呈现降低趋势。

另外，220℃ /3 h 处理木材时，马尾松热处理材中的总糖浓度比素材增加 329.4%，为总糖含量最高。有研究表明，在 220℃ 高温处理木材时，木材中的半纤维素大量降解生成可溶性糖，部分纤维素也降解生成可溶性糖^[10-13,27]，使得 220℃ 热处理马尾松木材的总糖浓度高于其它温度处理的总糖浓度。木材中还原糖含量随着温度升高、时间延长，整体呈现先增加后减少趋势，以 180℃ /5 h 处理木材时，马尾松热处理材中的还原糖浓度比素材增加 90.2%，是所有处理方式中还原糖浓度最高的，因为还原糖主要为单糖，经高温和长时间

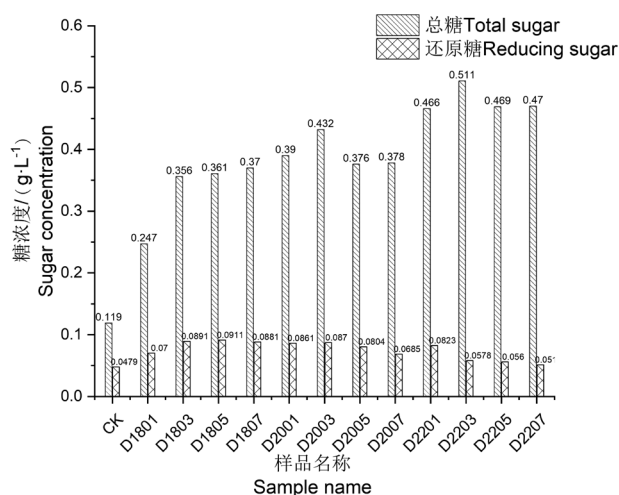


图 1 热处理马尾松木材与对照材的糖分

Fig. 1 The sugar of heat-treated masson pine and control group

的受热，易发生还原糖降解^[9]。

2.1.2 含铜热处理材糖分变化 含铜浸渍液处理后的马尾松均采用 220 °C /3 h 的热处理方式，图 2 是含铜热处理材的糖分变化以及与素材、热处理材糖分变化的对比结果。

由图 2 可知，各组含铜热处理材与 CK 对比，其中 P1 的总糖浓度高于 CK 的总糖浓度，其它含铜热处理材的总糖浓度与还原糖浓度均低于 CK；P1 总糖浓度较 CK 增加了 26.0%，P2、P3、P4、P5 的总糖浓度较 CK 依次减少了 30.8%、43.4%、48.7%、26.6%，P1、P2、P3、P4、P5 的还原糖浓度较 CK 依次减少了 11.1%、26.4%、31.6%、33.8%、29.4%。

各组含铜热处理材与 D2203 热处理材对比，P1、P2、P3、P4、P5 的总糖浓度依次减少了 240.7%、461.5%、515.7%、538.7%、443.6%，还原糖浓度依次减少了 34.1%、52.5%、58.8%、61.4%、56.2%。

在 220 °C /3 h 条件下，含铜马尾松热处理材中的总糖浓度和还原糖浓度随着浸渍液含铜量的增加，均先减少后增加，且都低于 D2203 热处理材，其中 P4 处理材的总糖浓度和还原糖浓度最小。在酸性介质以及存在还原糖的条件下，含铜浸渍材的 Cu²⁺ 易发生还原反应，还原成 Cu⁺，消耗部分还原糖，这是含铜热处理材中还原糖含量降低的原因之一^[28]。金属盐中的金属离子与生物质材料中的含氧基团发生特异反应，破坏其结构，如 OH、CO，促进碳化和降解。另外，生物质材料中的金属盐会吸附在生物质颗粒上，给生物质

材料的升温带来阻力，降低了生物质的升温速率，而在较慢的升温速率下，有利于固定炭产率的提高^[29]，这些均使含铜热处理材获得较低的总糖和还原糖含量。

2.2 pH 值测试结果

2.2.1 热处理材的 pH 值 由图 3 可知，热处理材的 pH 整体分布在 4.4~5.1，为酸性区间内。以 180 °C /1 h 处理的热处理材 pH 值低于素材，其余热处理材 pH 值均大于或等于素材，其中 pH 值最高是以 220 °C /7 h 处理的热处理材。半纤维素在受热情况下，酯基易脱落，尤其在含水的酸性环境中酯基更易脱落^[29]，而素材 pH 值为 4.42，刚好为含水的酸性环境，能促进半纤维素上的酯基脱落转化成酸，因而以 180 °C /1 h 处理后的木材 pH 值降低。当热处理温度在 180 °C 以上，随着处理时间延长，pH 值增加，这与酸性物质的降解与消失相关，即降解的糖生成了糖醛酸，然后糖醛酸也发生降解，酸度消失^[13]。

2.2.2 含铜热处理材的 pH 值 由图 4 可知，含铜热处理材的 pH 值远高于 D2203 热处理材和素材。受热降解半纤维素^[11]产生有机酸，浸渍处理木材中的含铜浸渍液是碱性的，能够中和降解所产生的有机酸，在木材受热降解过程中，金属盐还原反应，并消耗部分羧酸^[28]；半纤维素在受热降解过程中，主要产生液态产品和气体产品，通常都会转化为酸，而金属盐则能阻碍挥发物质的析出通道，加强挥发物质的二次分解，减少酸的生成^[30]。含铜浸渍材料在热处理条件下能够获得较

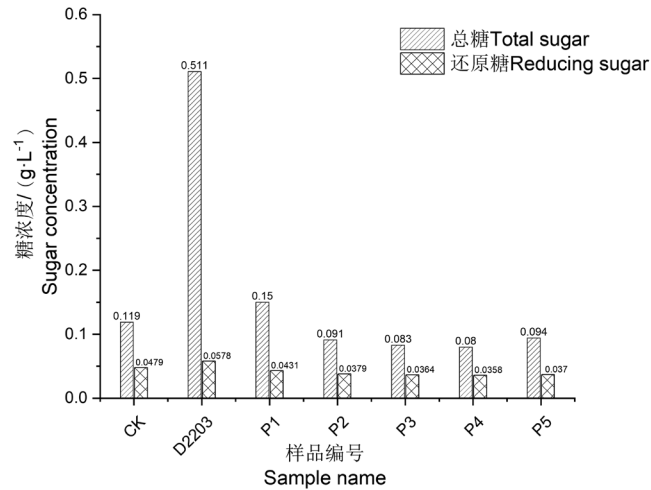


图2 热处理含铜马尾松木材与对照材的糖分

Fig.2 The sugar of heat-treated contained copper masson pine and control group

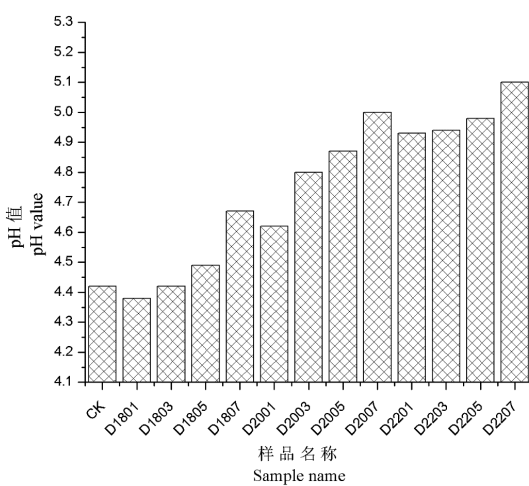


图3 热处理马尾松木材和对照材的 pH 值

Fig. 3 pH value of heat-treated masson pine and control group

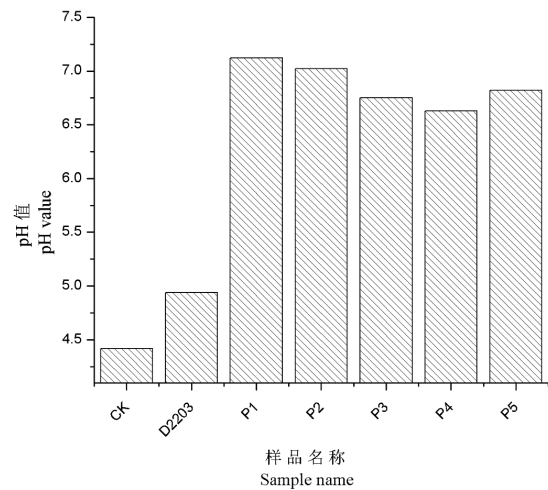


图4 热处理含铜马尾松木材与对照材的 pH 值

Fig. 4 pH value of heat-treated contained masson pine and control group

高的 pH 值，最高可达到 7.12。

3 结论

热处理材的总糖和还原糖浓度比素材要高，以 220℃ /3 h 处理的马尾松热处理材总糖浓度比素材增加 329.4%，在所有热处理方式中总糖浓度最高，还原糖浓度也增加了 20.7%，意味着热处理为霉菌生长繁殖提供了更丰富的营养物质条件，提升了热处理材霉变的风险；而含铜热处理材的总糖和还原糖浓度均比素材低，且 P4 含铜热处理材（浓度为 7.70% 的含铜浸渍液处理后再在 220℃ /3 h 条件下热处理）的总糖和还原糖浓度最低，分

别比素材低 48.7%、33.8%，比 D2203 热处理材低 538.7%、61.4%，因而纳米铜粒子的引入能有效减少热处理材中各糖类物质，从而在一定程度上降低热处理木材霉变的风险。

热处理材的 pH 值在 4.38~5.10 之间，其酸性环境条件适宜霉菌在木材繁殖；而含铜热处理材的 pH 值在 6.63~7.12 之间，呈弱酸或中性，在一定程度上遏制部分霉菌在木材上生长。下一步，应根据热处理材和含铜热处理材的不同 pH 值范围，以及不同菌种的适宜生长 pH 值，建立针对性的防霉机制与措施，从而提高木材针对特定菌种的防治效力。

参考文献

- [1] 林应锐. 防霉与工业杀菌剂[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [2] SARANPAA P, HOLL W. Soluble carbohydrates of *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood[J]. *Trees*, 1989, 3(3): 138-143.
- [3] GAO J, KIM J S, TERZIEV N, et al. Decay resistance of softwoods and hardwoods thermally modified by the Thermovouto type thermo-vacuum process to brown rot and white rot fungi[J]. *Holzforchung*, 2016, 70(9): 877-884.
- [4] 何鸿宇, 曹舒祺, 王林, 等. 6种常见中国进口松科木材主要构造特征[J]. *林业与环境科学*, 2020, 36(5): 23-27.
- [5] THEANDER O, BJURMAN J, BOUTELJE J B. Increase in the content of low-molecular carbohydrates at lumber surfaces during drying and correlations with nitrogen content, yellowing and mould growth[J]. *Wood Science & Technology*, 1993, 27(5): 381-389.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] KARLSSON O, YANG Q, SEHLSTEDT-PERSSON M, et al. Heat treatments of high temperature dried norway spruce boards: Saccharides and furfurals in sapwood surfaces[J]. *Bioresources*, 2012, 7(2): 2284-2299.
- [9] AHMED S A, YANG Q, SEHLSTEDT-PERSSON M, et al. Accelerated Mold Test on Dried Pine Sapwood Boards: Impact of Contact Heat Treatment[J]. *Journal of Wood Chemistry & Technology*, 2013a, 33(3): 174-187.
- [10] Yılgör 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.
- [11] KARTAL S N, HWANG W J, IMAMURA Y. Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Chemical and strength properties of wood[J]. *Journal of Materials Processing Tech*, 2008, 198(1): 234-240.
- [12] 谢桂军, 苏海涛, 张燕君, 等. 真空热处理改性马尾松木材物理性能研究[J]. *广东林业科技*, 2009, 25(3):42-45.
- [13] MBURU F, DUMARCAY S, BOCQUET J F, et al. Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of *Grevillea robusta* wood[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2008, 93(2): 401-405.
- [14] 吴光金, 林雪坚. 竹材霉菌的鉴定及防霉剂的筛选[J]. *经济林研究*, 1994(2): 50-55.
- [15] 王文久, 辉朝茂. 竹材霉腐真菌研究[J]. *竹子研究汇刊*, 2000, 19(4): 26-35.
- [16] 吴开云, 翁月霞. 竹材霉变生物学的研究: I. 毛竹材致霉菌与致霉特征[J]. *林业科学研究*, 1990, 3(4): 303-309.
- [17] 吴开云, 翁月霞. 竹材霉腐类型及其与环境条件的关系[J]. *林业科学研究*, 2000, 13(1): 63-70.
- [18] 冉隆贤, 吴光金, 林雪坚. 竹材霉菌生理特性及防霉研究[J]. *中南林业科技大学学报*, 1997(2): 14-19.
- [19] 马星霞, 蒋明亮, 吕文华, 等. 竹材主要变色菌霉菌的生长特性研究[J]. *林业科学研究*, 2009, 22(6): 819-823
- [20] 翁月霞, 吴开云. 竹材霉变生物学的研究 III. 环境条件对毛竹材霉变的影响[J]. *林业科学研究*, 1991, 4(5): 505-511.
- [21] 王志娟. 木材变色菌的生物学特性及其防治[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2005.
- [22] 王艳艳. 杨木变色菌的研究及生防菌的筛选[D]. 北京: 北京林业大学, 2007.
- [23] 贺荣. 沙柳材霉菌的生物学特性及化学防治的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2010.
- [24] GUIJUN XIE, YONGDONG ZHOU, YONGJIAN CAO, et al. Anti-Mildew Properties of Copper Cured Heat-Treated Wood[J]. *Bioresources*, 2018, 13(3): 5643-5655.
- [25] HERRERA R, ERDOCIA X, LLANO-PONTE R, et al. Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2014, 107(9): 256-266.
- [26] TJEERDSMA B F, BOONSTRA M, PIZZI A, et al. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement[J]. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1998, 56(3): 149-153.
- [27] 高大维, 虞建梅. 制糖过程中还原糖问题的初步研究[J]. *甘蔗糖业*, 1992(2): 26-31.
- [28] KAMDEM D P, ZHANG J, FREEMAN M H. effect of post-streaming on copper naphthenate-treated southern pine[J]. *Wood & Fiber Science Journal of the Society of Wood Science & Technology*, 1998, 30(2): 210-217.
- [29] 高虹, 王通洲. 金属盐对纤维素类生物质热裂解制炭的影响研究[J]. *现代农业科技*, 2008(20): 282-284.
- [30] 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.