

基于白腐菌预处理和杀菌剂浸渍联合改性的竹材 长效防霉技术研究

徐贺爽, 孟德森, 李燕, 毛亚茹, 朱愿, 李贤军

(中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘要:【目的】为了克服竹材易霉变的缺陷, 采用白腐菌预处理联合有机杀菌剂浸渍对竹材进行改性处理, 揭示了改性处理竹材的防霉效力, 为研发绿色长效竹材防霉处理技术提供理论支撑。【方法】采用彩绒革盖菌 (*T. versicolor*) 对竹材进行生物预处理, 系统研究白腐菌预处理对竹材中药剂渗透性、竹材力学性能和竹材结构与组分的影响, 然后联合有机杀菌剂浸渍对竹材进行改性处理, 探究联合改性处理竹材的防霉性能。【结果】吸液率结果表明, 与未处理竹材相比, 彩绒革盖菌预处理过程增强了有机杀菌剂的渗透性, 竹材吸液率从未处理材的 73.2% 增加到白腐菌预处理材的 114.6%。此外, 彩绒革盖菌预处理竹材中淀粉和还原糖含量分别从 1.3%、4.3% 降低至 0.2%、0.5%, 竹材中淀粉和还原糖含量下降显著, 竹材中主成分木质素和纤维素含量则略微降低。同时, 力学测试结果表明, 白腐菌预处理竹材强度和拉伸性能略微降低, 改性竹材仍具有一定的力学性能。在实验室防霉 20 周和户外防霉测试 3 个月的条件下, 联合改性处理竹材表面未观察到霉菌生长, 对霉菌的防治效力达 100%, 实现了竹材霉变的长效防治。【结论】白腐菌预处理联合有机杀菌剂浸渍改性处理能提高竹材中药剂渗透性, 显著提升竹材的防霉性能, 为竹材防霉技术的研究提供了参考与借鉴。

关键词: 竹材; 生物预处理; 彩绒革盖菌; 有机杀菌剂; 长效防霉

Enhancing long-term mold resistance of bamboo through combining *Trametes versicolor* bioincising and biocide impregnation

Abstract: 【Objective】Protecting bamboo against mold fungi over the long term remains a challenge in anti-mold technology, primarily due to the abundance of nutrients within bamboo cell lumens. 【Method】In this study, bamboo stripes were pre-incubated with *Trametes versicolor* for bioincising treatment, followed by impregnation of the compound biocide consisting of isothiazolinone derivatives and carbamate derivatives (IC). The long-term mold resistance of bamboo in laboratory and outdoor conditions was investigated. 【Result】The results showed that treated bamboo exhibited excellent long-term mold resistance in both 20-week laboratory and 3-month outdoor tests, exhibiting anti-mold efficiency of 100%. *T. versicolor* bioincising process enhanced the biocide penetration into the bamboo, increasing the absorption rate from 73.2% to 114.6% compared to untreated bamboo. Furthermore, the pre-incubation of *T. versicolor* decreased starch and reducing sugar levels and a slight decrease in bamboo's lignin and cellulose content. These findings suggest that the improved long-term mold resistance is primarily due to the nutrient consumption within the cell lumen and increased absorption of organic biocide facilitated by the *T. versicolor* bioincising process. 【Conclusion】This work provides a green and efficient method to improve the long-term mold resistance of bamboo, thus prolonging the durability of bamboo-based products.

Key words: Bamboo; Bioincising process; *Trametes versicolor*; Organic biocide; Long-term mold resistance

竹材具有优异的物理力学性能与绿色环保特性, 被广泛应用于户外景观与装饰装修等领域, 具有极大的经济开发价值。然而, 竹材中富含淀粉、还原性糖、蛋白质等营养物质, 在室外高湿环境使用时极易发

*朱愿, 李贤军为通讯作者

生霉变, 严重影响竹制品外观品质与使用寿命。目前, 常用且高效的竹材保护手段是采用杀菌剂浸渍对竹材进行防霉改性处理, 但是由于竹材纤维排列紧致, 缺少横向输导组织, 杀菌剂很难渗透进竹材内部, 导致竹材中杀菌剂载药量低, 无法实现竹材长效防霉。因此, 竹材长效防霉技术仍是当前的研究重点, 对推动竹材高值化利用具有重要意义。

近几年, 生物预处理在提升木竹材渗透性上展现出巨大潜力, 其中固态发酵技术因其无污染、低耗能等特点, 已得到了广泛的关注研究。白腐菌可以通过去除木竹材薄壁细胞中的木质素改善细胞间的通透性, 促进杀菌剂的渗透。此外, 白腐菌在竹材表面定殖过程中消耗霉菌所需要的营养物质, 如小分子多糖、淀粉、蛋白质等, 与霉菌之间产生营养竞争关系, 阻碍霉菌的繁殖。因此, 使用白腐菌预处理与杀菌剂浸渍联合处理, 将有助于促进杀菌剂的渗透, 并减少竹材中的营养物质, 是一种新型生物-化学联合防霉改性技术。

针对竹材横向渗透性差、霉变难以长效抑制的难题, 本研究以毛竹为研究对象, 采用白腐菌-彩绒革盖菌开展固态发酵预处理试验, 研究不同预处理时间下竹材化学组分、力学性能、防霉性能的变化, 阐明白腐菌预处理对竹材化学组分及渗透性的影响规律, 探究白腐菌预处理和杀菌剂联合处理竹材的防霉性能, 为竹材防霉处理工艺提供理论依据与科学指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

杀菌剂: 由异噻唑啉酮衍生物和氨基甲酸酯衍生物组成的复合有机杀菌剂, 记作 IC。

菌种: 竹片预处理白腐菌为彩绒革盖菌 (*Trametes versicolor*), 竹片防霉性能测试用菌种为黑曲霉 (*Aspergillus niger*)。

竹材原料: 5年生毛竹 (*Phyllostachys edulis*)。

1.2 试验方法

白腐菌预处理: 将尺寸为 50 mm (长) × 20 mm (宽) × 5 mm (高) 竹片在 103℃ 条件下烘至恒重, 记为 m_0 , 将灭菌后的竹片在彩绒革盖菌菌悬液中浸泡 3 min, 在恒温恒湿箱中 (28℃、85%相对湿度) 培养 30 天, 并于 10、20、30 天分别取出试件, 记为 $T.v-10d$ 、 $T.v-20d$ 、 $T.v-30d$ 。将刮去表面菌丝的试件至于 103℃ 下烘至恒重 m_1 , 根据公式 (1) 计算白腐菌预处理竹材的质量损失, 另一部分试件则用于防霉测试。

$$ML = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: ML 为竹材失重率, %; m_0 为预处理前竹材的绝干质量, g; m_1 为预处理后竹材的绝干质量, g。

有机杀菌剂浸渍处理: 将气干试件用 1% IC 溶液在 0.5 MPa 下浸渍 1h, 浸渍后组别分别记为 $T.v-0d-IC$, $T.v-10d-IC$, $T.v-20d-IC$, $T.v-30d-IC$ 。

浸泡吸液率测试: 本试验采用吸水率指数评估竹材渗透性能的变化。将试件置于 103℃ 中烘至恒重 m_2 , 然后完全浸没于蒸馏水中, 分别浸泡 0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h, 取出试件, 擦干表面多余水分, 记录试件的湿重 m_3 , 根据公式 (2) 计算试件浸泡吸水率。

$$W_a = (m_3 - m_2) / m_2 \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_a 为浸泡吸水率, %; m_2 为浸泡前试件的绝干质量, g; m_3 为浸泡后试件的湿重质量, g。

淀粉和葡萄糖含量测定: 参照美国纸浆及造纸工业技术协会 (TAPPI) 的 T419 标准, 采用碘-淀粉比

色法测定淀粉含量，采用 3,5-二硝基水杨酸法（DNS）测定竹材中葡萄糖含量。

化学组分测定：木质素含量测定按照国标 GB/T 35818-2018《林业生物质原料分析方法多糖及木质素含量测定》进行测定。分别按照国标 GB/T 35818-2018《林业生物质原料分析方法多糖及木质素含量测定》和 GB/T 744-1989《纸浆 α -纤维素的测定》测定竹材中综纤维素和纤维素的含量。

力学性能测试：按照国家标准 GB/T 15780-1995《竹材物理力学性质试验方法》对竹材进行弹性模量、抗弯强度和顺纹抗压强度测试，评估真菌预处理对竹材力学性能的影响程度。

实验室防霉测试：按照国家标准 GB/T 18261-2013《防霉剂对木材霉菌及变色菌防治效力的试验方法》对竹材进行防霉性能测试。测试菌种为黑曲霉，培养基为 PDA。将复合改性竹材在 28℃ 和 85% 相对湿度下分别培养 1、4、15、20 周后参照表 1 评判和记录竹片被害值，再根据公式（3）计算防霉改性竹材的霉变防治效力。

表 1 竹材霉变被害值分级标准
Tab. 1 Classes of the infection value of the tested bamboo specimens

被害值	竹片感染面积
0	竹片表面无霉菌生长
1	竹材表面霉菌生长面积 < 1/4
2	竹材表面霉菌生长面积 1/4~1/2
3	竹材表面霉菌生长面积 1/2~3/4
4	竹材表面霉菌生长面积 > 3/4

$$E = \left(1 - \frac{D_1}{D_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中：E 为防治效力； D_1 为防霉改性竹片的平均被害值； D_0 为未处理竹片的平均被害值。

户外防霉测试：试件分别裁切成短竹条（250 mm×20 mm×5 mm，长×宽×高）、长竹条（1000 mm×20 mm×5 mm，长×宽×高），在经过 20 天的白腐菌预处理后取出并刮去表面菌丝，气干 3 天后进行杀菌剂加压浸渍处理，IC 的浓度从 1% 减小到 0.5%，浸渍压力为 1.2 MPa，其他条件保持一致。所有试件在自然条件下开展户外防霉测试，在测试不同时间后评估表面霉菌生长情况，凡表面无明显霉斑，霉斑侵染面积占比小于 5%，可认为防霉测试合格。

2 结果与讨论

2.1 白腐菌预处理竹材的质量损失

白腐菌预处理竹片外观及质量损失率如图 1 所示。随着预处理时间的延长，竹材表面附着的菌丝量逐渐增加，当白腐菌预处理 20 天时，白腐菌菌丝已经完全覆盖了竹材表面。随着白腐菌预处理时间的延长，竹材试件的质量损失率逐渐增加，这与竹材表面菌丝量变化一致。白腐菌预处理 10、20、30 天时，竹材的质量损失率分别为 1.9%、4.2%、8.3%，表明竹材中的化学组分逐渐被白腐菌降解。但是，经过 30 天预处理后，竹材质量损失率不超过 9%，这与报道的竹材中淀粉、葡萄糖等低分子营养物质含量（6%~8%）接近。由此推断，经过 30 天的白腐菌预处理，竹材中的低分子营养物质几乎被完全消耗，而对竹材细胞壁主要成分的破坏则较为轻微。

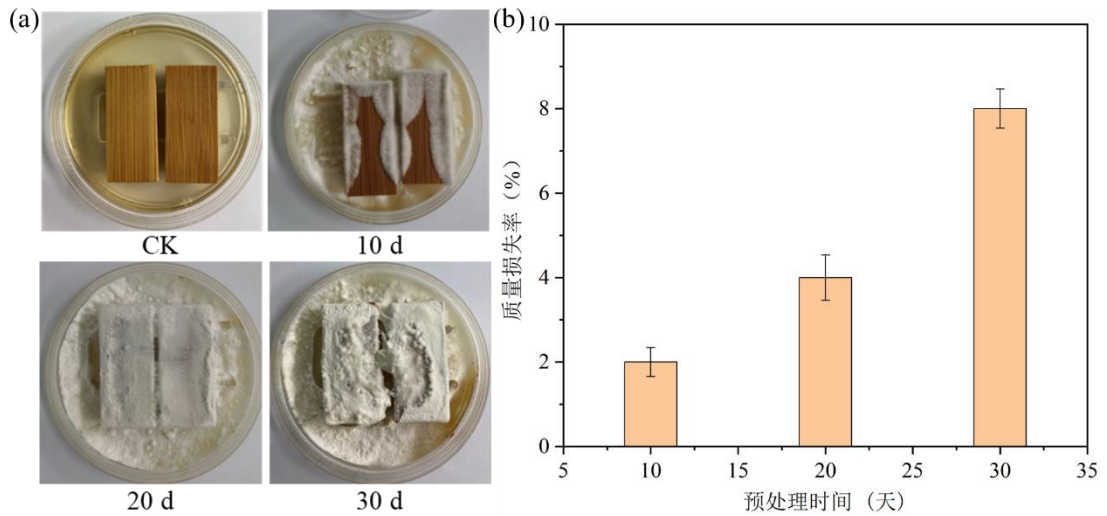


图 1 (a) 白腐菌预处理外观图; (b) 白腐菌预处理材质量损失率
Fig. 1 (a) appearance of colonized bamboo with mycelia, (b) weight loss

2.2 白腐菌预处理对竹材渗透性的影响

图 2 为不同预处理时间竹材的吸水率变化曲线。由图中结果可知，处理组试件与未处理组的吸水率变化趋势相似，在浸泡 2 h 内，竹材吸水率快速上升，2 h 后，竹材吸水率增长缓慢。当预处理时间为 20 天和 30 天时，改性竹材的 12 h 浸泡吸水率分别为 45% 和 54%，与未处理材相比分别提升了 24% 和 48%，这表明随着预处理时间的延长，竹材的渗透性能得到提升，为后续杀菌剂的浸渍提供了有利条件。

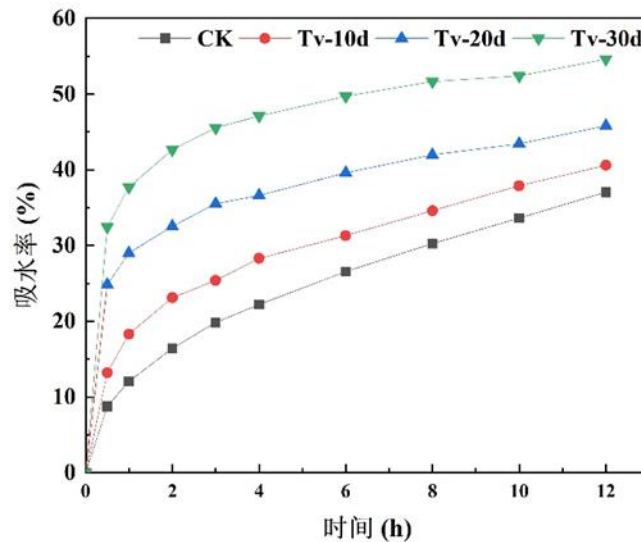


图 2 不同预处理时间竹材的吸液率

Fig. 2 Water absorption with different bioincising time

2.3 白腐菌预处理竹材组分变化

竹材易发生霉变的根本原因是淀粉和葡萄糖等低分子营养物质含量较高，因此，降低竹材中营养物质的含量是提升其防霉性能的重要途径。竹材中淀粉和葡萄糖含量的测定结果见图 3，未处理竹材中淀粉和葡萄糖含量分别为 1.3% 和 4.4%，与现有研究报道的数据一致。随着白腐菌预处理时间的延长，竹材中淀粉和葡萄糖含量逐渐减少，经过 10 天预处理，竹材中淀粉和葡萄糖含量分别降至 0.74% 和 2.4%。经过 30 天的预处理，竹材中淀粉和葡萄糖含量分别只有 0.1% 和 0.5%，与未处理竹材相比淀粉和葡萄糖的降解率

分别达到了 93%和 88%。由此可见，白腐菌可利用竹材中的淀粉和葡萄糖作为营养源生长繁殖，经过白腐菌预处理后竹材中淀粉和葡萄糖的含量下降，破坏了霉菌的生长条件，降低了竹材防霉处理难度。

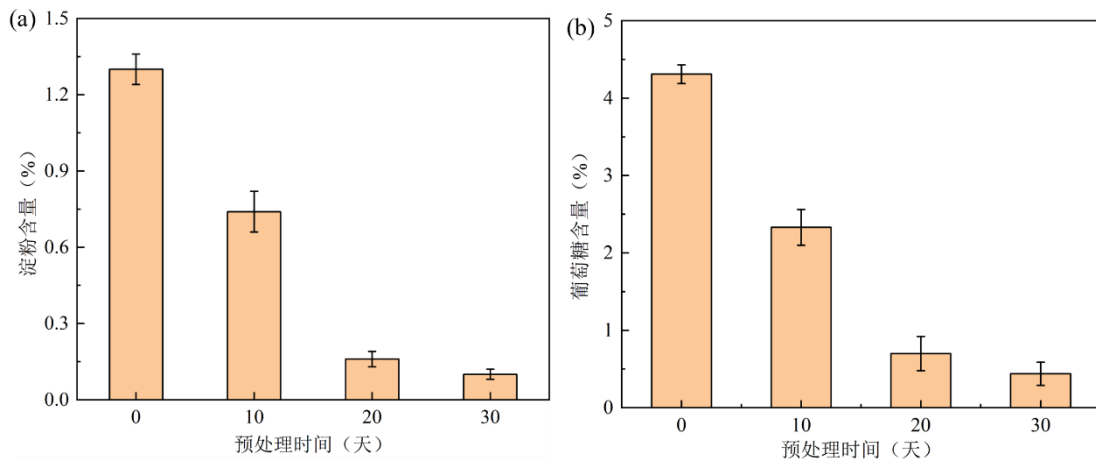


图 3 (a) 不同预处理时间竹材中淀粉含量; (b) 不同预处理时间竹材中葡萄糖含量

Fig. 3 (a) starch and (b) reducing sugar content in bamboo incubated with *T. versicolor*

表 2 表示不同白腐菌预处理后竹材中纤维素、半纤维素和木质素含量的变化。从表中可以看出，随着预处理时间的延长，竹材中的纤维素和木质素含量逐渐降低，其中木质素含量下降显著。经过 20 天预处理后，木质素含量由原来的 25.45% (CK) 降低至 24.85%，表明在预处理 20 天左右，真菌已经进入木质素降解阶段，与质量损失率结果一致。经过 30 天预处理后，竹材中纤维素的含量由未处理材的 42.44%降低至 40.65%，表明白腐菌不仅分解了竹材细胞壁表面附着或细胞腔中填充的低分子碳水化合物，而且还造成了竹材细胞壁主成分发生了轻微降解，其中木质素的降解率高于综纤维素，表明白腐菌预处理可在轻微降解竹材细胞壁的情况下提升竹材渗透性。

表 2 不同白腐菌预处理竹材三大素含量变化

Tab. 2 Lignin, cellulose, and hemicellulose content with different bioincising time

样品	纤维素	半纤维素	木质素
CK	42.44%	28.81%	25.45%
<i>T.v</i> -10 d	41.94%	28.76%	25.15%
<i>T.v</i> -20 d	41.01%	28.66%	24.45%
<i>T.v</i> -30 d	40.65%	28.50%	22.35%

2.4 白腐菌预处理竹材的力学性能

图 4 表示不同预处理时间竹材的力学性能变化。从图中可以看出，随着预处理时间的延长，竹材的弹性模量、抗弯强度与顺纹抗压强度均呈下降趋势。经过 30 天的白腐菌预处理，竹材的弹性模量下降为 5636 MPa，与未处理材的 6376 MPa 相比下降了 11.6%。力学强度轻微下降且主要发生在预处理 20 天至 30 天期间，这主要是因为预处理 20 天时，薄壁细胞腔内已经有大量菌丝分布及生长繁殖，菌丝通过纹孔在薄壁细胞间蔓延，部分细胞内的填充物被降解，木质素含量略有降低。抗弯强度与弹性模量下降趋势基本一致，经过 20 天与 30 天的白腐菌预处理后，抗弯强度分别为 109 MPa 和 99 MPa，与未处理材的 117 MPa 相比下降不超过 10%、15%。

竹材的顺纹抗压性能与密度存在极好的线性关系，密度作为物理性能指标，是竹材纤维和薄壁细胞组织比量、结构的外在表现。与对照组竹材，不同时间预处理的竹材顺纹抗压强度分别下降了 5.7% (*T.v*-10d)、8.4% (*T.v*-20d)、15.8% (*T.v*-30d)，与预处理竹材的质量损失呈正相关，其主要原因在于白腐菌侵入薄壁细

胞内部，导致竹材细胞壁的组分出现轻微降解，进而导致竹材顺纹抗压强度降低。

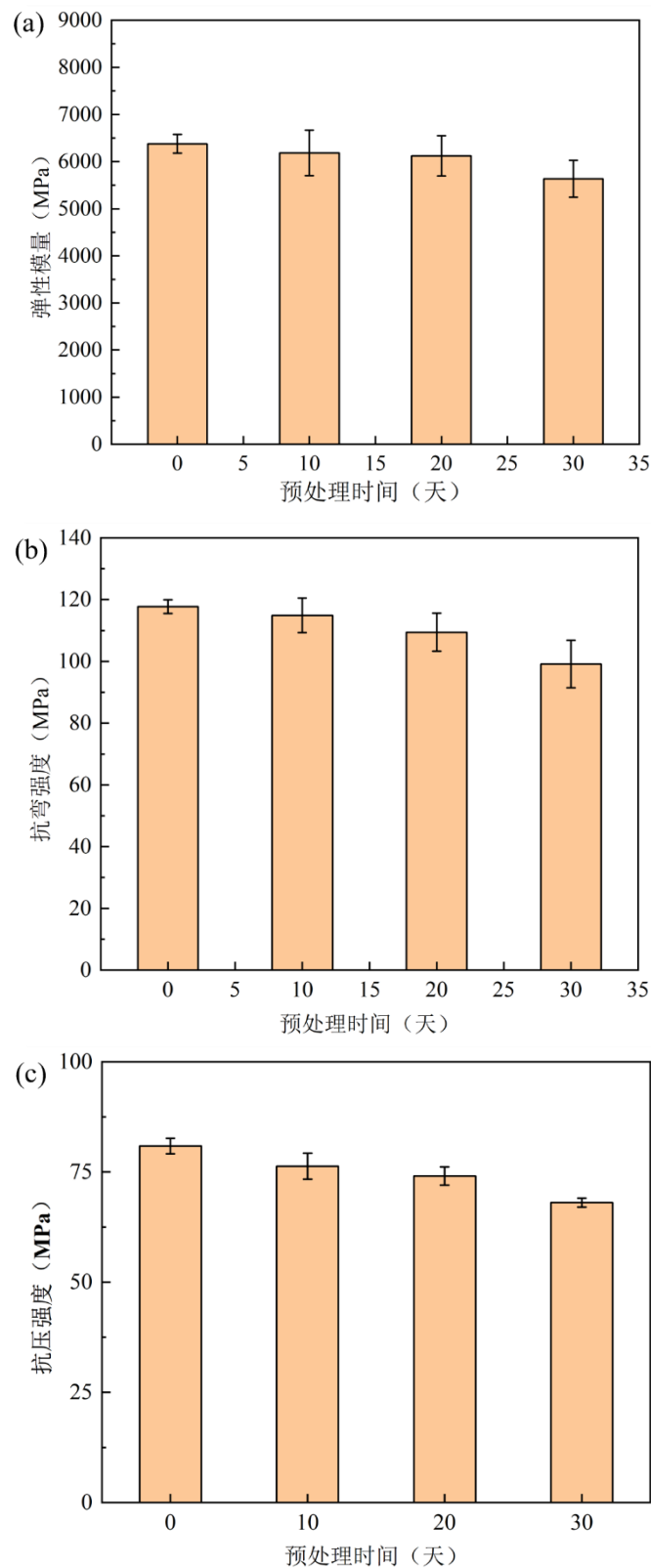


图4 不同预处理时间竹材力学性能变化 (a) 弹性模量; (b) 抗弯强度; (c) 抗压强度

Fig. 4 (a) elastic modulus, (b) bending strength and (c) compressive strength of bamboo incubated with *T. versicolor*

2.5 白腐菌预处理联合杀菌剂浸渍处理材的室内防霉性能测试

防霉测试一周后，未处理竹材表面布满黑曲霉，被害值为4，表明竹材给黑曲霉提供了丰富的营养物

质，从而不具备防治黑曲霉的能力。与未经处理的竹材相比，改性处理竹材的被害值均减小，且随着白腐菌预处理时间的增加，被害值下降更为明显。随着白腐菌预处理时间的增加，竹材中营养物质消耗增加，溶液渗透性增加（图 2）。

T.v-0d-IC、*T.v*-10d-IC 和 *T.v*-20d-IC 组随着时间的增加，被害值变大，表明改性竹材防霉效率的能力随着暴露时间的增加而下降。防霉效率的下降可能是由于随着时间的推移 IC 活性成分被降解。*T.v*-30d-IC 组表现出显著的长期抗霉菌能力，暴露 20 周后对黑曲霉的防霉效率为 100%，这是由于预处理过程中营养物质的高消耗和对有机杀菌剂的吸收增强。

最近，化学处理已被广泛应用于保护竹子免受霉菌侵害，用 3-碘-2-丙炔基-丁基氨基甲酸酯 (IPBC) 处理的竹材在 4 周霉菌测试中的被害值为 0.33，柠檬醛处理竹在暴露 4 周后表现出的感染值为 0。但是，大部分研究主要集中在 30 天左右的短期竹材防霉效率，这可能无法准确反映其在实际和持续使用下的防霉能力。在本研究中，*T.v*-30d-IC 组在 20 周内保持了 100% 的防霉效率，这表明经过复合改性处理竹材表现出持久的防霉性能。

表 3 改性竹材的平均被害值
Tab. 3 The averaged damage values of modified bamboo

组别	被害值			
	1 week	4 weeks	15 weeks	20 weeks
C	4	4	4	4
<i>T.v</i> -0d-IC	0	1	1	2
<i>T.v</i> -10d-IC	0	0	1	2
<i>T.v</i> -20d-IC	0	0	1	1.5
<i>T.v</i> -30d-IC	0	0	0	0

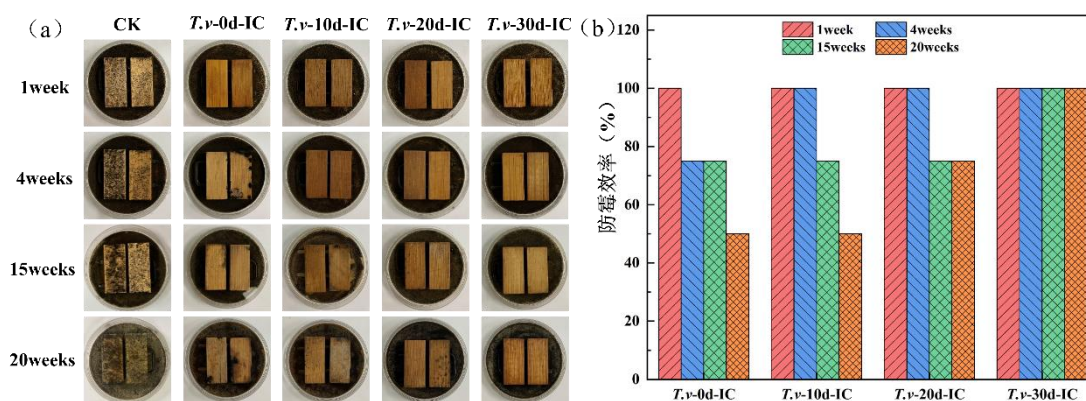


图 5 (a) 改性竹材防霉外观图, (b) 改性竹材的防霉效力

Fig. 5 Long-term mold resistance of bamboo specimens against *A. niger*: (a) appearance of modified bamboo during the mold test, and (b) anti-mold efficiency of modified bamboo

2. 6 白腐菌预处理联合杀菌剂浸渍处理材的户外防霉性能测试

户外防霉试验是评价防霉效果最直接、最可靠的方法，同时也是一种评估竹子防霉性能比较实用的方法。图 6 显示了户外条件下暴露 3 个月后，所有竹条的外观及其防霉效率，与未经处理的竹子相比，单独浸渍 0.5% IC 的竹条的防霉性得到提升，但是仍有一些霉变迹象，表明仅用杀菌剂浸渍无法实现户外竹材的长期防霉效果。在 *T.v*-20d-0.5% IC 组中，改性的竹材表面未观察到霉菌生长，对常见霉菌的防治效力达到 100%，证实了白腐菌预处理和杀菌剂浸渍联合改性方法可为户外竹材提供长期保护。

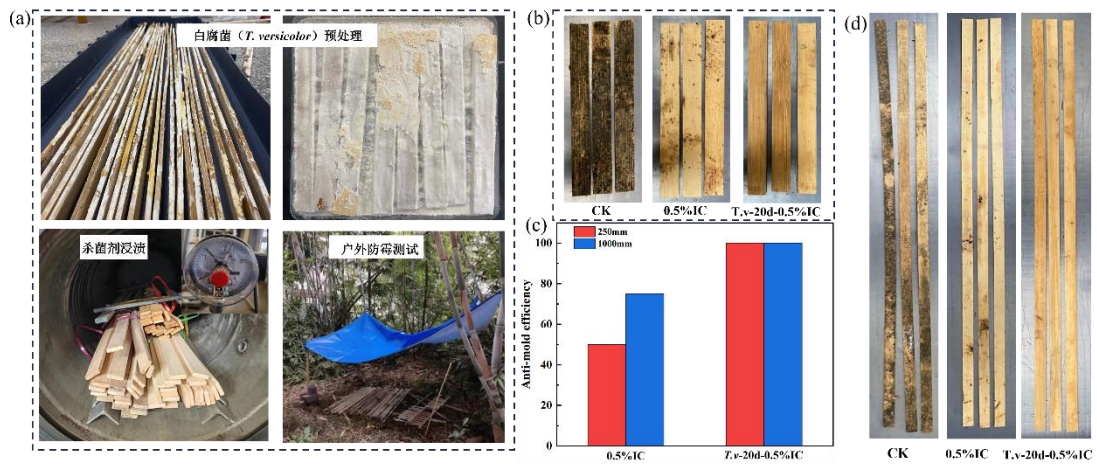


图6 (a) 竹条户外防霉测试流程图, (b) 250 mm (长), (d) 1000 mm (长) 竹条户外防霉测试3个月外观图, (c) 户外竹条防霉效率

Fig. 6 (a) The flow chart of outdoor mold resistance test of bamboo strips, Appearance of (b) lengths of 250 mm and (d) 1000 mm bamboo strips after 3 months of outdoor mold test, (c) Anti-mold efficiency of bamboo strips in outdoor mold test