第 40 卷 第 6 期
2004 年 11 月

林 业 科 学
SCIENTIA SILVAE SINICAE

Vol. 40, No. 6
Nov., 2004

壳聚糖金属配合物的防腐性能*

段新芳
(中国林业科学研究院木材工业研究所 北京 100091)

孙芳利
(浙江林学院 临安 311300)

朱 玮 赵 砺
(西北农林科技大学 杨凌 712100)

摘 要: 壳聚糖金属聚合物[如壳聚糖铜聚合物(CCC)和壳聚糖锌配合物(CZC)]是壳聚糖和金属盐类反应生成的一种新型有机高分子聚合物。用 CCC 和 CZC 与铜铬砷(CCA)分别处理马尾松和毛白杨边材,进行木材防腐试验,结果表明:CCC 和 CZC 对褐腐菌棉腐卧孔菌的防腐性能与 CCA 相比,CZC 达到最耐腐等级,防腐效果接近 CCA,其锌离子临界保持量为 0.780 kg·m^{-3}(腐朽后质量损失 1.18%),但 CCC 防褐腐效果明显不如 CZC;CCC 对白腐菌彩绒革盖菌的防腐性能达到最耐腐等级,防腐效果接近 CCA,其铜离子临界保持量为 0.824 kg·m^{-3}(腐朽后质量损失 2.45%);CZC 和氯化锌对白腐菌的防腐效果不明显。

关键词: 壳聚糖金属配合物, 毛白杨, 马尾松, 防腐性能
中图分类号:S782.33 文献标识码:A 文章编号:1001-7488(2004)06-0138-06

Decay Resistance of Wood Treated with Chitosan Metal Complex

Duan Xinfang
(*Research Institute of Wood Industry, CAF Beijing* 100091)

Sun Fangli
(*Zhejiang Forestry College Lin'an* 311300)

Zhu Wei Zhao Li
(*Northwest University of Agriculture and Forestry Yangling* 712100)

Abstract: Chitosan, a natural and renewable polymer without toxic and pollution to human beings and environment and the deacetylated derivative of chitin that mainly exist in the crusts of crabs and shrimps, has many good characteristics and used into many fields such as agriculture, medicine, chemistry, etc. Chitosan metal complex (CMC), one new potential wood preservative, which produce from the chemical reaction between chitosan and some metal salts such as copper or zinc salts are shown to be effective but low-toxicity preservatives for wood. This paper reported the decay resistance of *Pinus massoniana* and *Populus tomentosa* treated with chitosan copper/zinc complex (CCC and CZC) against the brown and white rot fungi. The results showed that the decay resistance of CZC against brown rot fungi (*Poria placenta*) treated to *P. massoniana* wood were equivalent with CCA, and remarkably better than that of only treated by relevant metal salts and chitosan, but CCC had little effectiveness against brown rot fungus. The threshold retention of zinc ion in CZC treating solution was 0.780 kg·m^{-3} (mass loss 1.18%); also decay resistance of CCC against white rot fungi (*Coriolous versicolor*) was equivalent with CCA, and remarkably better than that of only treated by relevant metal salts and chitosan, while the CZC against white rot fungi was not good. The threshold retention of copper ion in CCC treating solution was 0.824 kg·m^{-3} (mass loss 2.45%).

Key words: Chitosan metal complex, *Populus tomentosa*, *Pinus massoniana*, Decay resistance

我国是一个森林资源贫乏而木材消费量巨大的国家,特别是随着我国天然林保护工程的实施,加强木材资源保护和高效利用,开展木材保护与资源利用新技术、新方法的研究,具有非常重要的现实和理论意义。

目前最常用的水溶性木材防腐剂铜铬砷(CCA)是国际公认效果较佳、应用很广的木材防腐剂;但由于砷盐和铬盐是致癌物质,其毒性威胁人类健康,还带来环境污染,特别是经其处理的废弃材还会带来二次污染,

收稿日期:2003-09-12。

基金项目:国家自然科学基金项目"壳聚糖金属配合物的合成及其木、竹材防腐防霉机理的研究"(30170750)以及国际科学基金(International Foundation for Science)和禁止化学武器国际组织(The Organization for the Prohibition of Chemical Weapons)基金项目资助。

* This research was also supported by the International Foundation for Science, Stockholm, Sweden, and the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, The Hague, The Netherlands, through a grant to Fangli Sun. No.D/3284-1.

因此欧盟和美国已经禁止和限制使用 CCA 处理木材及其产品的使用(蒋明亮等,2002)。开发新型、高效、低毒、绿色木材防腐剂已经迫在眉睫。

壳聚糖(chitosan)是一种可再生的天然高分子材料,不溶于水,无毒无害,并拥有许多优异的特点,在农业、食品工业、环境保护、化学分析、轻纺工业等很多领域得到了应用1)(蒋挺大,1996;2001;段新芳,1996)。壳聚糖金属配位聚合物(chitosan metal complex)(以下简称壳聚糖金属配合物或 CMC)是利用壳聚糖易和重金属离子(如 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{3+} 等)发生螯合反应形成壳聚糖金属螯合物的原理,采用壳聚糖和金属盐类反应生产出来的一种新型有机高分子聚合物,也称作壳聚糖金属盐(关怀民,1996)。小林智纪等(1995)用壳聚糖金属配合物对日本柳杉(*Cryptomeria japonica*)进行防腐性试验,结果表明其防腐性能优于相应的金属盐,但国内尚无这方面的报道。本试验选用壳聚糖金属配合物、CCA 及相应的金属盐对马尾松(*Pinus massoniana*)和毛白杨(*Populus tomentosa*)边材进行防腐性试验,比较它们与 CCA 处理的防腐效果,为探索高效、低毒、无污染的新型木材防腐剂提供新的思路。

1　材料与方法

1.1　材料

1.1.1　试材与试样　马尾松和毛白杨边材,尺寸为 2.0 cm × 2.0 cm × 1.0 cm(纹理方向)。其中马尾松用于褐腐试验,毛白杨用于白腐试验。

1.1.2　饲木　马尾松和毛白杨边材,尺寸为 0.3 cm × 2.0 cm × 2.0 cm,木材的纹理应与尺寸长的一边相平行。其中褐腐试验用马尾松做饲木,白腐试验用毛白杨做饲木。

1.1.3　菌种　褐色腐朽菌为棉腐卧孔菌(*Poria placenta*),白腐菌为彩绒革盖菌(*Coriolous versicolor*)。

1.1.4　防腐剂　壳聚糖铜配合物(CCC)和壳聚糖锌配合物(CZC)自制(其中原子吸收分光光度法测得 CCC 中 Cu^{2+} 含量为 10.4 %,CZC 中 Zn^{2+} 含量为 7.36 %);氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)和氯化锌($ZnCl_2$)分别购自北京试剂厂与天津试剂厂,均为分析纯;铜铬砷(CCA)自制。

1.2　方法

壳聚糖金属配合物木材防腐性能的试样准备和处理、接种、耐腐性试验等均按照《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》(LY/T 1283 - 1998)的相关规定进行。

1.2.1　防腐剂溶液配制　(1)壳聚糖金属配合物溶液的配制　根据壳聚糖金属配合物中金属离子含量和所要配制的防腐剂溶液中金属离子的目标质量分数,称取适量的壳聚糖金属配合物,加入质量分数为 1 %乙酸水溶液,并不断搅拌使之溶解。各种质量分数如表 1 所示。(2)金属盐溶液的配制　配制金属盐溶液时,应保持其中的金属离子含量与壳聚糖金属盐溶液中的金属离子含量一致。铜盐用 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$,锌盐用 $ZnCl_2$。质量分数选择见表 2。(3)CCA 溶液的配制　按美国材料试验学会标准(ASTM D1625 - 71)提供的 CCA 标准中配方,选择砷含量低的 A 型 CCA,其 CrO_3、CuO、As_2O_5 含量见表 3 标准 CCA。用 K_2CrO_7,$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和

表 1　壳聚糖金属配合物溶液质量分数

Tab.1　Concentration of chitosan-metal complex solution

防腐剂 Wood preservative	防腐剂质量分数 Concentration/ %	Cu^{2+} 质量分数 Concentration of Cu^{2+}/ %	防腐剂 Wood preservative	防腐剂质量分数 Concentration/ %	Zn^{2+} 质量分数 Concentration of Zn^{2+}/ %
CCC	0.480 8	0.050	CZC	0.339 7	0.025
	0.721 2	0.075		0.679 3	0.050
	0.961 5	0.100		1.019 0	0.075
	1.201 9	0.125		1.358 7	0.100
	1.442 3	0.150		1.698 4	0.125
	1.682 7	0.175		2.038 0	0.150
	1.923 1	0.200		2.377 7	0.175
	2.163 5	0.225		2.717 4	0.200

1)孙芳利.壳聚糖前处理木材染色及壳聚糖金属盐防腐性质的研究.西北农林科技大学硕士论文,2000

表 2 氯化铜和氯化锌溶液质量分数

Tab.2 Concentration of copper salt and zinc salt solution

防腐剂 Wood preservative	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 质量分数 Concentration of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$/ %	Cu^{2+} 质量分数 Concentration of Cu^{2+}/ %	防腐剂 Wood preservative	$ZnCl_2$ 质量分数 Concentration of $ZnCl_2$/ %	Zn^{2+} 质量分数 Concentration of Zn^{2+}/ %
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0.134	0.050	$ZnCl_2$	0.052	0.025
	0.201	0.075		0.104	0.050
	0.268	0.100		0.156	0.075
	0.335	0.125		0.208	0.100
	0.402	0.150		0.261	0.125
	0.470	0.175		0.313	0.150
	0.537	0.200		0.365	0.175
	0.604	0.225		0.417	0.200

$Na_3AsO_4 \cdot 7H_2O$ 为试剂,按 A 型 CCA 中各氧化物的含量换算成相应的盐含量(表 3 实用 CCA)。参照张厚培等[1)]的方法配制 CCA 溶液,并选择 0.75 %、1.50 %和 3.00 % 3 个质量分数梯度作为防腐剂溶液处理试块,与壳聚糖金属盐处理试块的耐腐性能作对比。

1.2.2 饲料木片的处理 将 2 种饲料木片分别浸泡于水中,待下沉后捞出,沥干,备用。

表 3 CCA 系列防腐剂配制

Tab.3 Specification and preparation of CCA

标准 CCA Standard CCA		实用 CCA Preparation for CCA	
组分 Component	含量 Contents/ %	组分 Component	含量 Contents/ %
CrO_3	65.5	$K_2Cr_2O_7$	45.1
CuO	18.1	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	26.6
As_2O_5	16.4	$Na_3AsO_4 \cdot 7H_2O$	28.3

1.2.3 培养基的准备和接种 (1) 麦芽糖琼脂培养基 取自制的麦芽糖溶液加入蒸馏水,稀释至波梅氏比重为 1.03,量取 500 mL 倒入 1 000 mL 烧杯中,加琼脂 8.75 g,置于电炉上加热,待琼脂溶化后,趁热将此溶液倒入 3 个 250 mL 锥形瓶中,瓶口塞棉塞并包防水纸,置于蒸气灭菌锅中(0.1 MPa、121 ℃) 灭菌 20 min,备用。(2) 河沙锯屑培养基 将红糖、玉米粉、木材边材锯屑(20 ~ 30 目)、洗净干河沙(20 ~ 30 目) 按 1∶8.5∶15∶150(质量比) 比例拌匀。将配备好的 180 g 河沙锯屑培养基分别倒入 500 mL 锥型瓶中,用玻棒将其表面刮平,在其表面分别放入 3 块饲料木片(呈三角形状,各自分开放置),接着向瓶内徐徐加入波梅氏比重为 1.03 的 100 mL 麦芽糖溶液,然后用封口膜封口,在蒸气灭菌锅(0.1 MPa、121 ℃) 中灭菌 1 h,取出,置于超净工作台,待用。

1.2.4 试块准备和浸渍处理 将加工好的马尾松和毛白杨防腐木块,用细砂纸磨去表面毛刺,测量长、宽和高,计算体积。试块先在 60 ℃下烘 2 h,再在 80 ℃下烘 2 h,然后在(105 ±2) ℃下烘至恒重,称重,得试块绝干质量 T_1。选择质量相近的 6 块试块作为一组(试块之间质量差不大于 0.5 g),用防水墨水编号。取同一组的 6 块试块,放入烧杯中,试块间保持一定空隙,上面压一惰性重物,放入真空干燥器中,在 0.1 kPa 下抽真空 2 h。慢慢打开真空干燥器活塞,在真空状态下将配好的防腐剂溶液、壳聚糖乙酸溶液(对照用蒸馏水) 吸入烧杯中,当防腐剂吸入量高出木块平面 2 ~ 3 cm 左右时停止加液,在常压下浸渍处理 4 h。取出试块,轻轻擦去表面防腐剂溶液,并立即用电子天平称重,得试块浸注后的质量 T_2。按式(1) 计算防腐剂中金属离子保持量,称重后的试块先风干,再烘至绝干,称重,得浸渍后试块绝干质量 T_3。试块保存于干燥器中备用。

$$W_1 = 1\ 000(T_2 - T_1)C_1/V \tag{1}$$

式中: W_1 为金属离子保持量,$kg \cdot m^{-3}$; T_2 为试块处理后湿质量,g; T_1 为试块处理前绝干质量,g; C_1 为防腐剂溶液中金属离子含量,%; V 为处理试块的气干材体积,cm^3。

1.2.5 防腐试验 (1) 菌体培养 将棉腐卧孔菌和彩绒革盖菌分别接种于麦芽糖琼脂培养基上,培养 5 ~ 9 d [温度:(27 ±2) ℃,相对湿度:(70 ±5) %]。(2) 试块灭菌 取 9 cm 培养皿若干个,每个皿内放一张与皿底大小相当的滤纸,分别加入 5 mL 蒸馏水,然后将上述经过流失试验后的同一组试块放入,盖好,并用防水墨水做记号,6 块一组用报纸包好,置于蒸气灭菌锅中灭菌 20 min(0.1 MPa,121 ℃)。(3) 接种 在上述麦芽糖琼脂培养基上培养 5 ~ 9 d 的 2 种腐朽菌菌落边缘,用打孔器分别打取 1 cm 的菌饼,接种到装有河沙锯屑

1) 张厚培,全先志,王 平等. CCA 不同配方抗流失性的实验研究. 中国林科院木材工业研究所资料,1989

培养基的 500 mL 锥形瓶内 3 块饲料木片中央,封口,在培养室培养[温度:(27±2) ℃,相对湿度:(70±5)%],直到饲料木片完全被菌丝覆盖(彩绒革盖菌需 10 d,棉腐卧孔菌需 12~14 d)。然后将灭菌后的试块放在锥形瓶内饲料木片上(试块的横截面与被菌丝覆盖的饲料木片相接触),在培养室中继续培养(温湿度同上)。12 周后,取出试块,仔细刮去表面的菌丝和杂质,风干后烘至绝干,称重,得腐朽后绝干质量 T_4。按式(2)计算腐朽后质量损失率:

$$WL = (T_3 - T_4)/T_3 \times 100\% \qquad (2)$$

式中:WL 为防腐试样质量损失率,%;T_3 为腐朽前试块绝干质量,即流失后绝干质量,g;T_4 为腐朽后试块绝干质量,g。

2　结果与分析

木材的耐腐性能用试块腐朽前后质量损失百分率(即腐朽后质量损失率)来衡量。木材天然耐腐性等级如表 4 所示。本文 CMC 的防腐效果分级参照该分类等级进行。

2.1　CMC 的防褐腐性能

2.1.1　CCC 及氯化铜的防褐腐性能　从表 5 可知,尽管 CCC 处理的 Cu^{2+} 保持量高于同质量分数的氯化铜处理,但这 2 种防腐剂处理的马尾松试材对棉腐卧孔菌的耐腐性差别不大,比对照有明显提高。除 Cu^{2+} 质量分数为 0.175 %的 CCC 处理试材属最耐腐等级外,其余均属耐腐等级。而 3 种质量分数的 CCA 处理材,均达到最耐腐等级,这表明 CCC 的防褐腐效果明显不如 CCA。此外,从表 5 还可以看出,不含 Cu^{2+} 的壳聚糖处理马尾松试材的腐朽失重也属于耐腐等级,这表明壳聚糖对棉腐卧孔菌有一定的防腐效果。

表 4　木材天然耐腐性等级表

Tab.4　Grades of wood decay resistance

等级 Grade	针叶树材质量损失率 Mass loss for softwoods/ %	阔叶树材质量损失率 Mass loss for hardwoods/ %
Ⅰ 最耐腐性 Best	0~10	0~10
Ⅱ 耐腐 Better	11~20	11~30
Ⅲ 稍耐腐 Good	21~30	31~50
Ⅳ 不耐腐 Not good	>30	>50

表 5　CCC、CZC、CCA 等防腐剂处理马尾松试材的耐腐试验结果

Tab.5　Decay resistance for *P. massoniana* blocks treated with wood preservatives

防腐剂 Wood preservative	Cu^{2+} 保持量 Retention of Cu^{2+}/(kg·m^{-3})	腐朽后质量损失率 Mass loss / %	耐腐等级 Grade of decay resistance	防腐剂 Wood preservative	Zn^{2+} 保持量 Retention of Zn^{2+}/(kg·m^{-3})	腐朽后质量损失率 Mass loss / %	耐腐等级 Grade of decay resistance
对照 Control	0	35.65	Ⅳ	对照 Control	0	54.00	Ⅳ
CCC	0.381	11.88	Ⅱ	CZC	0.192	4.58	Ⅰ
	0.596	14.88	Ⅱ		0.388	4.25	Ⅰ
	0.782	13.86	Ⅱ		0.598	3.30	Ⅰ
	0.987	13.69	Ⅱ		0.780	1.18	Ⅰ
	1.190	12.99	Ⅱ		0.978	3.94	Ⅰ
	1.387	9.07	Ⅰ		1.195	4.23	Ⅰ
	1.573	10.67	Ⅱ		1.308	4.42	Ⅰ
	1.804	14.69	Ⅱ		1.485	4.85	Ⅰ
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0.381	12.70	Ⅱ	$ZnCl_2$	0.195	12.82	Ⅱ
	0.578	11.35	Ⅱ		0.377	10.06	Ⅱ
	0.793	9.96	Ⅰ		0.567	10.05	Ⅱ
	0.971	14.56	Ⅱ		0.748	8.55	Ⅰ
	1.184	12.03	Ⅱ		0.927	7.57	Ⅰ
	1.357	14.07	Ⅱ		1.167	8.06	Ⅰ
	1.578	15.38	Ⅱ		1.375	8.17	Ⅰ
	1.715	11.85	Ⅱ		1.502	10.01	Ⅱ
CCA	0.381	4.71	Ⅰ	CCA	0.381	4.71	Ⅰ
	0.768	4.61	Ⅰ		0.768	4.61	Ⅰ
	1.589	5.58	Ⅰ		1.589	5.58	Ⅰ

2.1.2 CZC 及氯化锌的防褐腐性能 从表 5 可见,在 Zn^{2+} 保持量相近的情况下,CZC 处理马尾松试材的耐腐效果与 CCA 处理效果相当,各种质量分数处理材均达到最耐腐等级,且明显高于氯化锌处理材。而后者只有当氯化锌质量分数达到 0.1 %(保持量 1.57 kg·m^{-3},固着量 0.41 kg·m^{-3})时才开始达到最耐腐等级,质量损失为 8.55 %。

参照美国标准(ASTM D1413 - 76),以马尾松处理材质量损失(%)对 CZC 防腐剂的 Zn^{2+} 质量分数作图(图1)。从图中可以看出,CZC 处理马尾松试材对棉腐卧孔菌的耐腐能力最佳的 Zn^{2+} 质量分数临界保持量(腐朽质量损失最小值所对应的金属离子含量)为 0.780 kg·m^{-3}(腐朽质量损失 1.18 %,处理液中 Zn^{2+} 质量分数为 0.100 %,流失后 Zn^{2+} 固着量为 0.693 kg·m^{-3})。CZC 处理达临界值所需的 Zn^{2+} 质量分数低,保持量小,流失后固着量大,腐朽质量损失小,即用 CZC 处理马尾松试材对棉腐卧孔菌防腐效果与 CCA 相等,但远远超过氯化锌。

此外,从表 5 还可见,CZC 和氯化锌处理马尾松试材的耐腐性能优于 CCC 和氯化铜处理材,尤其是 CZC 效果更佳。由于棉腐卧孔菌对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 均有抗性,所以氯化锌处理马尾松试材的耐腐能力虽有所提高,但劣于 CCA。至于 CZC 处理马尾松试材的耐腐性能明显提高(即棉腐卧孔菌失去抗性)的原因可能是由于 Zn^{2+} 与壳聚糖协同作用的结果。不含 Zn^{2+} 的壳聚糖单独处理马尾松试材(其各质量分数对应于壳聚糖锌配合物处理时各种 Zn^{2+} 质量分数溶液中壳聚糖含量)耐腐性能有一定的耐腐性,二者之间可能的协同作用机理有待进一步研究。

2.2 CMC 的防白腐性能

2.2.1 CCC 及氯化铜的防白腐性能 表 6 表明经壳聚糖铜配合物和氯化铜处理的毛白杨试材均已达到最耐腐等级,与 CCA 处理相近,而对照则属于不耐腐材。

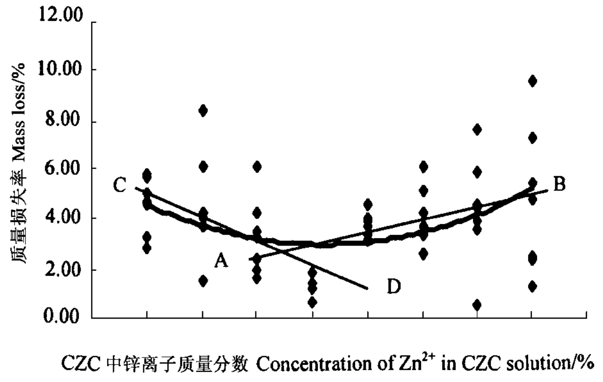

图1 CZC 处理材的重量损失百分率

Fig.1 Mass loss of *P. massoniana* wood blocks treated with CZC

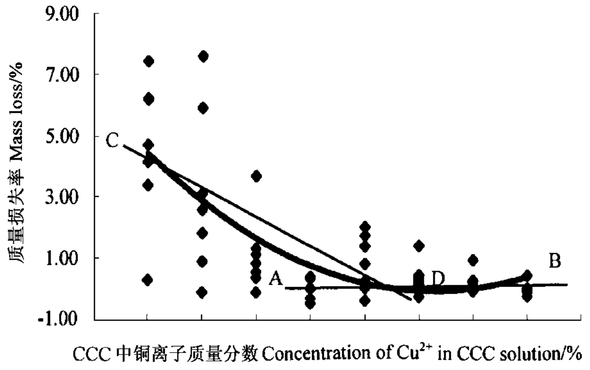

图 2 CCC 处理材的重量损失百分率

Fig.2 Mass loss of *P. tomentosa* wood blocks treated with CCC

AB:操作质量损失 Mass loss by operation;CD:腐朽质量损失与操作质量损失之和 Total Mass loss by eperation and decay.

参照美国标准(ASTM D1413 - 76),以毛白杨处理材质量损失率(%)对 CCC 中的 Cu^{2+} 质量分数作图(图2)。从图 2 中可以看出,CCC 处理毛白杨试材对彩绒革盖菌的耐腐能力最佳的 Cu^{2+} 质量分数临界保持量(腐朽质量损失最小值所对应的金属离子含量)为 0.824 kg·m^{-3}(腐朽后质量损失 0.00 %,Cu^{2+} 质量分数 0.125 %,流失后固着量 0.775 kg·m^{-3})。CCC 处理达临界值所需的 Cu^{2+} 质量分数低,保持量小,流失后固着量大,腐朽质量损失小,即用 CCC 处理毛白杨试材对棉腐卧孔菌防腐效果与 CCA 相当。壳聚糖溶液处理毛白杨试材的效果则与对照相当,表明壳聚糖溶液对木材没有防腐效果。

2.2.2 CZC 及氯化锌的防白腐性能 从表 6 可见,壳聚糖锌配合物及氯化锌处理毛白杨试材对彩绒革盖菌的耐腐效果不明显,经处理后毛白杨试材的耐腐性都略有提高,前者稍大于后者,均已达到稍耐腐等级,但远比不上壳聚糖铜配合物及氯化铜的处理效果。不含 Zn^{2+} 的壳聚糖处理毛白杨试材的失重再次证实壳聚糖对彩绒革盖菌没有防腐效果。

表 6　CCC、CZC、CCA 等防腐剂处理毛白杨试材的防腐性能

Tab.6　Decay resistance for *P. tomentosa* tested blocks treated with wood preservatives

防腐剂 Wood preservative	Cu^{2+} 保持量 Retention of Cu^{2+}/(kg·m^{-3})	腐朽后质量损失率 Mass loss / %	耐腐等级 Grade of decay resistance	防腐剂 Wood preservative	Zn^{2+} 保持量 Retention of Zn^{2+}/(kg·m^{-3})	腐朽后质量损失率 Mass loss / %	耐腐等级 Grade of decay resistance
对照 Control	0	54.00	Ⅳ	对照 Control	0	54.00	Ⅳ
CCC	0.319	4.70	Ⅰ	CZC	0.163	45.68	Ⅲ
	0.514	3.11	Ⅰ		0.319	43.20	Ⅲ
	0.657	1.14	Ⅰ		0.486	36.47	Ⅲ
	0.824	0.00	Ⅰ		0.620	40.65	Ⅲ
	0.970	0.84	Ⅰ		0.814	34.56	Ⅲ
	1.075	0.41	Ⅰ		0.960	32.35	Ⅲ
	1.227	0.24	Ⅰ		0.993	40.09	Ⅲ
	1.383	0.05	Ⅰ		1.116	34.39	Ⅲ
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0.318	4.96	Ⅰ	$ZnCl_2$	0.171	50.36	Ⅳ
	0.493	2.70	Ⅰ		0.332	50.33	Ⅳ
	0.658	1.02	Ⅰ		0.494	44.50	Ⅲ
	0.822	4.17	Ⅰ		0.644	42.68	Ⅲ
	0.979	2.22	Ⅰ		0.808	40.44	Ⅲ
	1.124	1.37	Ⅰ		0.976	42.46	Ⅲ
	1.301	1.11	Ⅰ		1.121	40.10	Ⅲ
	1.388	1.06	Ⅰ		1.310	45.29	Ⅲ
CCA	0.323	11.72	Ⅱ	CCA	0.323	11.72	Ⅱ
	0.648	3.40	Ⅰ		0.648	3.40	Ⅰ
	1.274	0.13	Ⅰ		1.274	0.13	Ⅰ
	6.60	56.46	Ⅳ		7.96	57.05	Ⅳ
	7.98	52.36	Ⅳ		9.69	55.45	Ⅳ
	9.39	51.36	Ⅳ		11.24	57.99	Ⅳ
	9.94	55.66	Ⅳ		12.98	55.83	Ⅳ
	10.92	51.58	Ⅳ		13.97	53.32	Ⅳ

3　结论

CZC 对褐腐棉腐卧孔菌类的防腐效果 CCA 相当,其 Zn^{2+} 临界保持量为 0.780 kg·m^{-3}(腐朽后质量损失 1.18 %),而 CCC 对褐腐菌防治效果不良;CCC 对白腐菌彩绒革盖菌防腐效果与 CCA 相当,其 Cu^{2+} 临界保持量为 0.824 kg·m^{-3}(腐朽后质量损失 2.45 %),但 CZC 对白腐菌的防治效果不佳。

壳聚糖铜/锌配合物的制备和试材处理工艺简单,可望应用于马尾松的防腐处理,以代替对人类和环境污染严重的传统重金属盐防腐剂 CCA,从而达到高效、低毒、低污染的目的。

参　考　文　献

蒋明亮,费本华.木材防腐的现状及研究开发方向.世界林业研究,2002,(3):44 - 48

段新芳.甲壳素和壳聚糖的研究及其在农林业中的应用.世界林业研究,1998,10(3):9 - 14

蒋挺大编著.甲壳素.北京:中国环境科学出版社,1996

蒋挺大编著.壳聚糖.北京:化学工业出版社,2001

关怀民.壳聚糖 - Cu(Ⅱ)配位聚合物的合成、表征及催化性能研究.福建师范大学学报,1996,12(11):75 - 80

小林智纪,古川郁夫.キトサン金属盐の木材防腐效力.防菌防尘志,1995,23(6):15 - 20