

热处理对民族木结构建筑用材色差及防腐性能的影响

梁 哨¹,覃 斌¹,岑晓倩¹,李 权¹,林 辉^{2,3*}

(1.凯里学院,贵州 凯里 556011;2.宁德师范学院 化学与材料学院,福建 宁德 352100;
3.福建省特色生物化工材料重点实验室,福建 宁德 352100)

摘 要:以黔东南州民族木结构建筑常用的木材马尾松、杉木和枫香为研究对象,分析了在 180、200、220、240 ℃热处理温度和 2 h 热处理时间条件下试样表面颜色及防腐性能差异。结果表明,马尾松、杉木和枫香试样的明度 L^* 随热处理温度的增大而逐渐降低,各温度梯度之间的明度 L^* 差异均表现为显著。180~240 ℃,3 种试样的红绿轴色品指数 a^* 和黄蓝轴色品指数 b^* 基本表现为先增大后减小。总色差 ΔE 反映出热处理对马尾松颜色变化的影响最大。彩绒革盖菌和变色栓菌对枫香的降解要强于 2 种针叶材马尾松和杉木,而绵腐卧孔菌和密粘褶菌则正好相反。热处理温度越高,各试样耐腐效果越好,当温度达到 240 ℃时,3 种树种试样在 4 种木材腐朽菌腐朽试验后均能达到 I 级耐腐水平。扫描电镜进一步证实了 240 ℃热处理后的马尾松相比素样在被绵腐卧孔菌侵染后,其菌丝分布较少,结构保持完整,耐腐效果好。

关键词:马尾松;杉木;木材腐朽菌;色度学;耐腐

中图分类号:S781.3

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2022)01-0235-05

Influences of Heat Treatment on the Color Difference and Decay Resistance of Ethnic Wood Structure Building Materials

LIANG Shao¹, QIN Bin¹, CHEN Xiao-qian¹, LI Quan¹, LIN Hui^{2,3*}

(1. Kaili University, Kaili 556011, Guizhou, China; 2. College of Chemistry and Materials, Ningde Normal University, Ningde 352100, Fujian, China; 3. Fujian Provincial Key Laboratory of Featured Materials in Biochemical Industry, Ningde 352100, Fujian, China)

Abstract: Woods of *Pinus massoniana*, *Cunninghamia lanceolata* and *Liquidambar formosana*, which are commonly used in ethnic wood structure buildings in Qiandongnan Prefecture, were selected as the research objects. Differences in surface color and decay resistance of the samples that were subjected to 2 h heat treatment with the temperatures of 180, 200, 220, and 240 ℃ were tested. The results showed that the values of lightness L^* of the three woods tested gradually decreased with temperature, and the lightness L^* difference between temperature gradients were all significant. From 180 ℃ to 240 ℃, the red-green axis chromaticity index a^* and yellow-blue axis chromaticity index b^* of the three woods basically increased first and then decreased. The total color difference ΔE demonstrated that the heat treatment had the greatest effect on the color changes of *P. massoniana*. *Coriolus versicolor* and *Trametes versicolor* had stronger degradation effects on *L. formosana* wood than *P. massoniana* and *C. lanceolata*. While the degradation effects of *Poria vaporaria* and *Gloeophyllum trabeum* were opposite. The higher the heat treatment temperature, the better the rotten resistance of the samples. When the temperature reached 240 ℃, the samples of the three woods reached the class I rotten resistance after tested by four fungi. SEM further confirmed

收稿日期:2021-01-04 修回日期:2021-02-04

基金项目:黔东南州科技计划项目(黔东南科合 J 字[2020]043 号);贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2018]365);宁德师范学院服务地方行动专项计划项目(2018ZX406);宁德师范学院重大科研项目培育计划项目(2017ZDK11)。

第一作者:梁 哨,副教授。研究方向:工程造价。E-mail:529961194@qq.com

* 通信作者:林 辉,博士。研究方向:林业工程。E-mail:linhui@ndnu.edu.cn

that the wood of *P. massoniana* treated by 240 °C had less hypha distribution, maintained intact structure, and had the best rotten resistance performance after being infected by *P. vaporaria*.

Key words: *Pinus massoniana*; *Cunninghamia lanceolata*; wood rotten fungus; colorimetry; rotten resistance

贵州省黔东南州有 8 个林业重点县,是我国南方重点集体林区之一,境内森林资源丰富,有“杉乡”、“林海”之称。州内保存有很多以马尾松、杉木和枫香为原材料的苗族和侗族干栏式木结构建筑和家具等,整体风貌完整,极具科学和文化价值^[1]。黔东南州传统木结构建筑是当地历史发展的产物,随着科学技术的发展,传统民居的需求也在发生改变,比如对阻燃、防腐、隔音降噪、保温隔热、低碳环保、舒适性的需求等。因此,改造黔东南州本地传统木结构建筑,应在保持传统建筑风格的前提下,结合新技术和新材料,以最大限度满足当地居民的生活需求^[2-3]。

木材热处理是指在保护性气体环境中,以 160~250 °C 温度对木材进行短期热解处理的一种环保型木材物理保护技术。通常将热处理木材称为深度炭化,以区别于普通干燥材、表面炭化木或进出口检疫中热处理除虫后的木材。研究表明,热处理材的热传导性可降低 10%~30%,弯曲强度和握钉力降低 10%~30%,而压缩强度、冲击强度、表面硬度则变化不大,可适用桑拿间、浴室等场合。热处理能导致木材组分发生改变,从而切断真菌生存所需的营养物质来源^[4],提高了木材的防腐性能。热处理还能降解半纤维素、木质素及抽提物,从而导致木材颜色发生改变^[5-6]。热处理后木材性质的改变状况,很大程度上取决于木材树种的不同和工艺条件的差异^[7]。本研究结果对提高地方民族木结构建筑防腐性能、尺寸稳定性和充分发扬少数民族建筑文化,推进绿色建筑的发展具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

选用产自贵州省凯里市下司镇的马尾松(*Pinus massoniana*)、杉木(*Cunninghamia lanceolata*)和枫香(*Liquidambar formosana*)的边材为试验材料。将马尾松、杉木和枫香试材放入电热鼓风干燥箱中烘干至含水率为 12% 后,参照国家标准 GB/T 13942.1—2009《木材耐久性性能第 1 部分:天然耐腐性实验室试验方法》用锯机锯切成 20 mm×20 mm×10 mm 的试样。

褐腐菌[绵腐卧孔菌(*Poria vaporaria*)、密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*)]和白腐菌[彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)、变色栓菌(*Trametes versi-*

color)]均由黔东南民族医药研究发展中心提供。

1.2 主要试验设备

管式炉:型号 TF1200-300,栖渺新材料科技(上海)有限公司生产,使用温度范围为 180~240 °C,温度控制精度±1 °C,管径 φ150 mm。生化培养箱型号 Herocell 180,上海润度生物科技有限公司生产。自动色差计,型号 NR10QC,8°/d(8°照明漫反射度接收),深圳 3nh 科技有限公司生产。

1.3 热处理工艺

开启管式炉加热程序,充入氮气,升温速率 10 °C·min⁻¹,当温度升高至 100 °C 时保持 20 min,再升温至设定温度后开始计时,至设定的热处理时间保持 2 h 后关闭加热开关。CK 试样则是未经热处理的素样。

1.4 色差检测

将自动色差计用于测定全干条件下马尾松、杉木和枫香试样的相关色度学指标。采用 CIE(1976) $L^*a^*b^*$ 颜色系统的表征颜色,其中 L^* 为明度, a^* 为红绿轴色品指数, b^* 为黄蓝轴色品指数。

总色差的计算公式:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

式中: $\Delta L^* = L_{t*} - L_{0*}$; $\Delta a^* = a_{t*} - a_{0*}$; $\Delta b^* = b_{t*} - b_{0*}$; L_0 、 a_0 、 b_0 为腐朽测试之前的试样; L_t 、 a_t 、 b_t 代表腐朽测试之后的试样。

色度值 C 的计算公式:

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

1.5 耐腐测试

根据国家标准 GB/T 13942.1—2009 的相关要求对马尾松、杉木和枫香试样进行耐腐测试^[8]。将各试样在高压灭菌器中灭菌 20 min,然后在无菌条件下放入培养瓶中已长满菌丝的饲木上(纹理方向垂直于菌丝生长方向)。将培养瓶置于培养箱(温度 (28 ± 2) °C,空气相对湿度 75%~85%)受菌侵染 12 周。培育结束后从培养瓶中取出试样,除去试样表面的菌丝和杂质,并在 40 °C 条件下干燥至绝干后称重(精确至 0.001 g)。使用以下公式计算由真菌引起的每个试样的质量损失:

$$\text{试样质量损失率} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_1 是试样试验前的全干质量; m_2 是试样试验后的全干质量。

耐腐等级分类:失重率 0~10% 时为 I 级强耐

腐,11%~24%时为Ⅱ级耐腐,25%~44%时为Ⅲ级稍耐腐,大于 45%时为Ⅳ级不耐腐。

1.6 统计分析

采用 Excel 2003 软件进行数据处理和制表,并采用 SPSS21.0 进行数据的方差分析。

2 结果与分析

2.1 试样表面色度学参数分布特征

表 1 中可解析各试样具体的颜色变化情况。3 种试样经 180、200、220、240 ℃和 2 h 热处理后表面呈现浅棕色至深褐色,颜色均匀柔和,色差较天然木材小且表面光滑。温度逐步升高的热处理对 3 种试样各色度学参数的变化有不同的波动表现,马尾松、杉木和枫香试样的明度逐渐降低,各温度梯度之间降低均表现为显著。马尾松和枫香试样在 180~220 ℃时红绿轴色品指数 a^* 和黄蓝轴色品指数 b^*

逐渐增大,而到了 240 ℃时突然出现显著降低,说明这 2 种木材试样在 240 ℃的热处理条件下,含有显色基团和助色基团的半纤维素和抽提物等物质发生了热解。而杉木从 180~240 ℃时红绿轴色品指数 a^* 逐渐升高,而黄蓝轴色品指数 b^* 则先升高后降低。马尾松和杉木的色度值 C 从 180~240 ℃热处理温度均表现为先增大后减小的趋势,两种木材的色度值 C 的峰值分别在 200、180 ℃热处理条件处。从总色差 ΔE 来看,马尾松在 4 个热处理温度比对应热处理温度时的杉木和枫香更大,说明热处理对马尾松颜色变化的影响最大,表面材色热稳定性最差。3 种树种试样热处理变色的原因主要是木材中存在着大量碳—氧($C=O$)、碳—碳($C=C$)共轭双键结构、羟基($-OH$)和甲氧基($-OCH_3$)等发色基团或助色基团,在热处理条件下,极易发生化学键的断裂与重组,导致木材色调发生变化^[9-10]。

表 1 不同温度处理马尾松、杉木和枫香试样的颜色差异

Table 1 Color difference of *P. massoniana*, *C. lanceolata* and *L. formosana* before and after heat treatment

样品	明度(L^*)	红绿轴色品指数(a^*)	黄蓝轴色品指数(b^*)	色度值(C)	总色差(ΔE)
马尾松(CK)	80.43±1.97a	6.40±1.38c	18.86±1.71b	19.92±2.07b	
马尾松(180 ℃)	60.88±0.32b	10.64±0.21b	28.14±0.47a	30.08±0.48a	22.06±0.51d
马尾松(200 ℃)	50.07±1.77c	12.48±0.17a	28.74±0.38a	31.33±0.39a	30.97±1.62c
马尾松(220 ℃)	43.80±0.08d	12.92±0.3a	27.51±0.48a	30.39±0.35a	38.20±0.01b
马尾松(240 ℃)	29.86±1.91e	7.05±0.58c	13.96±1.95c	15.64±2c	50.81±2.07a
杉木(CK)	66.65±1.75a	7.36±0.89c	19.83±1.05c	21.15±1.27b	
杉木(180 ℃)	59.95±0.47b	9.60±0.3b	25.00±0.11a	26.78±0.17a	8.75±0.48d
杉木(200 ℃)	57.42±1.05c	10.10±0.22ab	24.40±0.55a	26.41±0.59a	9.62±0.65c
杉木(220 ℃)	54.95±0.8d	10.78±0.47a	23.03±0.23b	25.43±0.39a	12.60±0.91b
杉木(240 ℃)	44.83±0.24e	11.24±0.87a	19.78±1.16c	22.75±1.43b	22.16±0.2a
枫香(CK)	68.26±1.12a	9.05±0.68c	23.78±0.45a	25.45±0.66b	
枫香(180 ℃)	63.72±0.26b	8.73±0.28c	20.69±0.58b	22.45±0.65c	5.50±0.28d
枫香(200 ℃)	54.38±0.63c	10.00±0.33b	20.96±0.26b	23.23±0.38c	13.91±0.59c
枫香(220 ℃)	46.00±2.44d	14.55±0.67a	23.23±1.03a	27.42±1.08a	22.93±2.21b
枫香(240 ℃)	34.76±0.06e	10.60±0.33b	17.58±0.67c	20.53±0.75d	34.10±0.09a

注:CK 表示未经热处理的试样。180、200、220、240 ℃表示对应温度在 2 h 时间的高温热处理。不同小写字母表示同列中不同试样不同处理间存在显著差异($P<0.05$)。

2.2 耐腐试验结果分析

白腐菌具有降解木质素的功能,白腐菌通过侵入木质细胞腔内,释放降解木质素和其他木质组分(纤维素、半纤维素、果胶质)的酶,可最终导致木材腐朽成白色海绵状^[11]。从图 1 可看出,3 种未经热处理的 CK 试样在 2 种白腐菌(变色栓菌和彩绒革盖菌)侵染 12 周后,其对照样质量损失率由大到小均表现为:枫香、马尾松、杉木。主要是由于白腐菌对阔叶材的降解要好于针叶材。另外,杉木抽提物中含有大量的柏木脑、杉木醇、桉叶醇、 α -柏木烯、杉木烯和萜类等具有抑菌防腐功效的化学物质^[12],因此针叶材中的杉木耐白腐效果要强于马尾松。4 种

温度热处理后的试样对 2 种白腐菌的耐腐效果表现为:随着热处理温度的升高,各试样耐腐效果越好,当热处理温度达到 240 ℃时可导致木材中半纤维素特别是多糖醛苷发生化学变化,3 种树种试样均能达到Ⅰ级强耐腐水平。热处理同时还能让木材中的纤维素分子链内羟基相互结合而构成氢键,从而除去或缓释木材的内应力并改善其尺寸稳定性^[13]。

通常来说,热处理后的木材具有防腐防虫的功效,使用寿命延长,性能提高(如吸水性、吸湿膨胀性下降,尺寸稳定性提高,其制品几乎不变形、不开裂),适用于制造木构件、地板和门等产品。从图 2 可看出,在相同热处理试验条件下,2 种褐腐菌对 3

种试样纤维素和半纤维素的降解效果有较大差异,总体表现为绵腐卧孔菌比密粘褶菌的降解能力强,以及褐腐菌对 2 种针叶材马尾松和杉木的腐朽能力要强于阔叶材枫香。经 180 ℃ 热处理的各个试样褐腐后的失重率显著低于没有经过热处理的对照 CK,说明在此温度条件下的热处理就能降解部分半

纤维素以及氨基酸、果糖等营养物质,从而产生了一定的耐腐效果。240 ℃ 热处理的 3 种试样耐腐效果能达到 I 级强耐腐水平,其失重率相比 220 ℃ 时均出现显著降低,这主要是由于试样中的半纤维素等物质大幅度热解以及产生了对木材腐朽菌有毒性的一些焦油等物质。

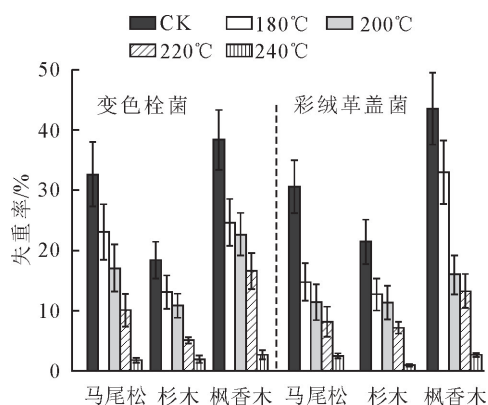


图 1 白腐朽菌侵染 12 周后马尾松、杉木和枫香试样的质量损失

Fig. 1 Mass loss of *P. massoniana*, *C. lanceolata* and *L. formosana* invaded by white-rot fungus for 12 weeks

2.3 扫描电镜分析

通过 SEM 了解木材腐朽菌菌丝穿透细胞壁的机理对解析木材的腐朽过程十分重要。由图 3—图 5 可知,马尾松素样被绵腐卧孔菌侵染后其内部出现大量菌丝,细胞结构遭到破坏。无论是白腐菌还是褐腐菌侵染枫香时,其菌丝首先从导管和木射线细胞进入,而侵染马尾松和杉木则是从树脂道和木射线细胞进入^[14]。经过热处理的 3 种木材试样是一种多孔材料,它是由各种形状和大小不一的各类细胞构成。木材腐朽菌菌丝容易从阻力最小的通道,即两端开口细胞的细胞壁或纹孔膜进入木材内部。在菌丝穿透细胞壁时还会分泌各种酶与木材化学成分发生反应,从而降解试样中的纤维素、半纤维素和木质素,最终形成穿孔^[15]。240 ℃ 热处理后的

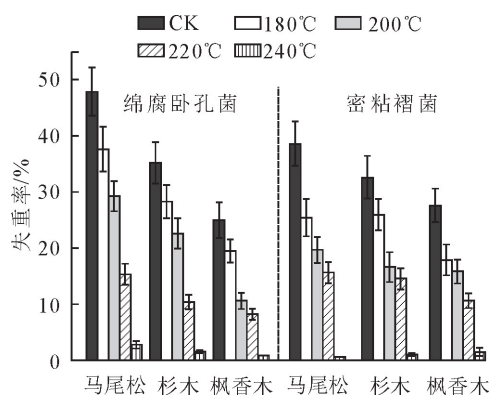


图 2 褐腐朽菌侵染 12 周后马尾松、杉木和枫香试样的质量损失

Fig. 2 Mass loss of *P. massoniana*, *C. lanceolata* and *L. formosana* invaded by brown-rot fungi for 12 weeks

马尾松被绵腐卧孔菌侵染后的试样表面菌丝明显比未经热处理的试样要少,说明其耐腐效果好。

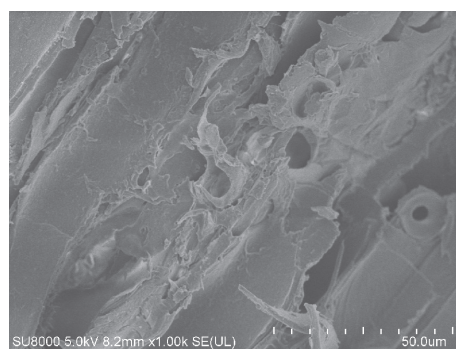


图 3 马尾松素样(×2 000)

Fig. 3 Control sample of *P. massoniana* (×2 000)

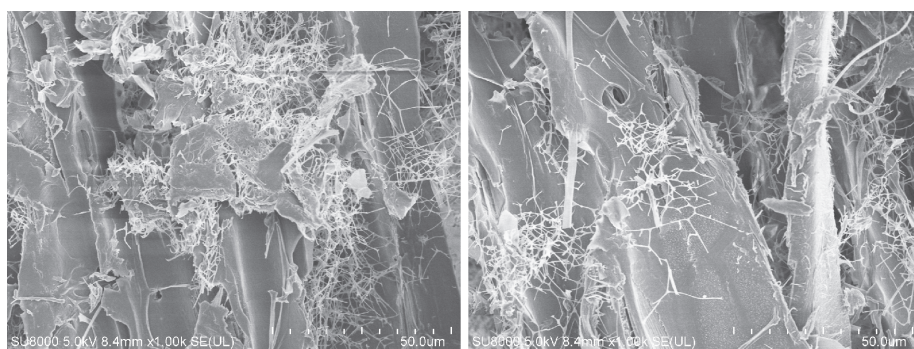


图 4 褐腐试验(绵腐卧孔菌)后的马尾松试样(×2 000)

Fig. 4 Sample of *P. massoniana* after brown-rot test (*P. vaporaria*) (×2 000)

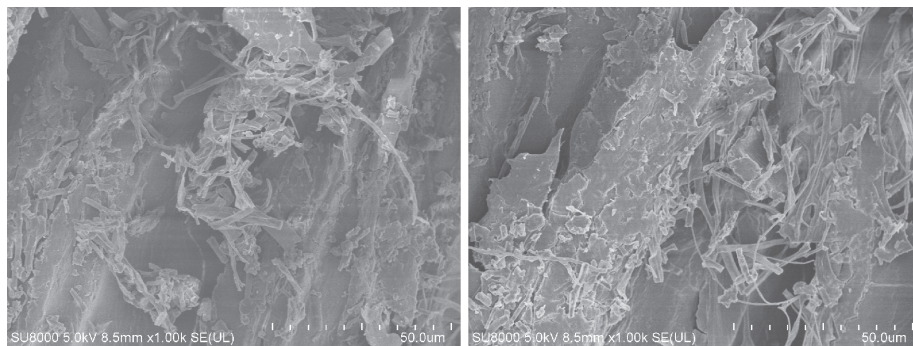


图5 褐腐试验(绵腐卧孔菌)后的240℃热处理马尾松试样(×2 000)

Fig.5 240 °C carbonized *P. massoniana* sample after brown-rot test (*P. vaporaria*) (×2 000)

3 结论

热处理能够破坏马尾松、杉木和枫香中的一些助色基团和发色基团的组织和结构,从而导致其颜色发生变化。马尾松在4个热处理条件的总色差 ΔE 比对应热处理条件的杉木和枫香更大,说明热处理对马尾松颜色变化的影响最大。

180、200、220、240℃热处理后的试样对绵腐卧孔菌、密粘褶菌、彩绒革盖菌、变色栓菌的耐腐效果表现为:随着热处理温度的升高,各试样耐腐效果越好。当热处理温度达到240℃时,各试样均能达到Ⅰ级强耐腐水平。

对马尾松腐朽前后的微观结构进行扫描电镜的比较和分析表明:马尾松素样被绵腐卧孔菌侵染后其内部出现大量菌丝,细胞结构遭到破坏,而240℃热处理后的试样表面菌丝较少,结构保持完整,耐腐效果好。

参考文献:

- [1] 李权,彭开起,王学普,等.贵州黔东南州传统木结构建筑改造的思考[J].木材工业,2018,32(2):38-41.
LI Q, PENG K Q, WANG X P, *et al.* Renovation of Chinese ethnic structural wooden buildings in Qiandongnan Miao and Dong autonomous prefectures in Guizhou Province[J]. China Wood Industry, 2018, 32(2): 38-41. (in Chinese)
- [2] MENEZZI C, SOUZA R Q D, THOMPSON R M, *et al.* Properties after weathering and decay resistance of a thermally modified wood structural board[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2008, 62(4): 448-454.
- [3] GUO F, HUANG R, LU J, *et al.* Evaluating the effect of heat treating temperature and duration on selected wood properties using comprehensive cluster analysis[J]. Journal of Wood Science, 2014, 60(4): 255-262.
- [4] 顾炼百,丁涛,江宁.木材热处理研究及产业化进展[J].林业工程学报,2019,22(4):9-19.
GU L B, DING T, JIANG N. Development of wood heat treatment research and industrialization[J]. China Forestry Science and Technology, 2019, 22(4): 9-19. (in Chinese)
- [5] 朱晓冬,刘玉,王巍聪,等.透明涂饰对家具用温致变色饰面材料材色的影响[J].西北林学院学报,2019,34(4):223-229.
ZHU X D, LIU Y, WANG W C, *et al.* Effect of clear painting on surface color change of thermochromic wood veneers[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2019, 34(4): 223-229. (in Chinese)
- [6] 曹永建,李兴伟,王颂,等.高温热处理对尾叶桉木材颜色的影响[J].林业与环境科学,2018,34(1):18-20.
CAO Y J, LI X W, WANG S, *et al.* Effects of thermal treatment on color in *Eucalyptus urophylla* wood[J]. Forestry and Environmental Science, 2018, 34(1): 18-20. (in Chinese)
- [7] ESTEVES B M, PEREIRA H M. Wood modification by heat treatment: a review[J]. Bioresources, 2009, 4(1): 370-404.
- [8] 鲍敏振,陈玉和,李能,等.竹材防腐技术的研究现状及发展趋势[J].西北林学院学报,2019,34(6):197-201.
BAO M Z, CHEN Y H, LI N, *et al.* Review on the antimould research and development trend of bamboo wood[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2019, 34(6): 197-201. (in Chinese)
- [9] MATSUO M, UMEMURA K, KAWAI S. Kinetic analysis of color changes in keyaki (*Zelkova serrata*) and sugi (*Cryptomeria japonica*) wood during heat treatment[J]. Journal of Wood Science, 2014, 60(1): 12-20.
- [10] GUO F, HUANG R, LU J, *et al.* Evaluating the effect of heat treating temperature and duration on selected wood properties using comprehensive cluster analysis[J]. Journal of Wood Science, 2014, 60(4): 255-262.
- [11] CELIMENEL C C, MICALES J A, FERRE L. Efficacy of pinosylvin against white-rot and brown-rot fungi[J]. Holzforchung, 1999, 53(5): p. 491-497.
- [12] XIN H L, ZHAI X F. Anti-inflammatory and analgesic activity of total flavone of *Cunninghamia lanceolata* [J]. Molecules, 2012, 17(8): 8842-8850.
- [13] BYRNE C E, NAGLE D C. Carbonization of wood for advanced materials applications[J]. Carbon, 1997, 35(2): 259-266.
- [14] NGUYEN T D, NISHIMURA H, IMAI T, *et al.* Natural durability of the culturally and historically important timber: *Erythrophloeum fordii* wood against white-rot fungi[J]. Journal of Wood Science, 2018, 64: 301-310.
- [15] STANISLAVA VOBĚRKOVÁ, VERONIKA SOLÁNY, MARTINA VRANSKÁ, *et al.* Immobilization of ligninolytic enzymes from white-rot fungi in cross-linked aggregates[J]. Chemosphere, 2018, 202: 694-707.