网络出版时间:2019-07-22　13:51　　DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2020.02.012
网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20190722.1350.024.html

热处理含铜马尾松防霉变木材的制备

谢桂军,李腊梅,马红霞,曹永建
(广东省林业科学研究院 广东省森林培育与保护利用重点实验室,广东 广州 510520)

[摘　要] 【目的】制备热处理含铜马尾松防霉变木材,并探讨其防霉变机理,为防止热处理马尾松木材霉变及提高其使用寿命和扩展其应用领域提供技术支持。【方法】采用单因素试验设计方案,用含铜浸渍液(含铜量分别为 4.38%,5.35%,6.35%,7.70%,8.70%)加压预处理马尾松木材,运用液相还原反应原理,结合常规木材热处理技术,在木材内原位生成纳米单质铜,制得热处理含铜马尾松材。以蓝变菌(*Botryodiplodia theobromae* Pat.)、黑曲霉菌(*Aspergillus niger* V. Tiegh)、桔青霉菌(*Penicillam citrinum* Thom)和绿色木霉(*Trichoderma viride* Pers.)为靶标菌,测定热处理含铜马尾松材的霉变防治效力,并采用 X 射线光电子能谱分析(XPS)、X 射线衍射分析(XRD)表征热处理含铜马尾松材的防霉变机制。【结果】热处理含铜马尾松防霉变木材的最佳制备工艺为:含铜量 6.35%浸渍液处理马尾松材,高温 220 ℃热处理 3 h。热处理含铜马尾松防霉变木材对蓝变菌、黑曲霉菌和桔青霉菌的霉变防治效力较强,其中对蓝变菌和黑曲霉菌的霉变防治效力高达 100%,对桔青霉菌的霉变防治效力达 75%,但对绿色木霉无霉变防治效力。XPS 和 XRD 分析结果表明,热处理含铜马尾松防霉变木材内生成了纳米铜。【结论】获得了霉变防治效力较强的热处理含铜马尾松木材,其霉变防治机理是木材中生成了纳米铜。

[关键词] 热处理木材;防霉变;纳米铜;含铜马尾松
[中图分类号] S781.72;S781.43　　[文献标志码] A　　[文章编号] 1671-9387(2020)02-0095-07

Preparation of heat-treated copper-bearing Masson pine wood with anti-mildew property

XIE Guijun, LI Lamei, MA Hongxia, CAO Yongjian
(*Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture Protection and Utilization, Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong* 510520, *China*)

Abstract:【Objective】This study prepared heat-treated copper-containing Masson pine mildew resistant wood and explored its mold proof mechanism to provide support for preventing heat-treated Masson pine wood from mold, improving its service life and expanding its application field.【Method】A single-factor experimental design scheme was adopted to pretreat Masson pine wood under pressure with copper-containing impregnating solution (copper contents were 4.38%, 5.35%, 6.35%, 7.70%, and 8.70%). The heat-treated Masson pine wood containing copper was prepared by *in-situ* generation of nano elemental copper in the wood based on the principle of liquid phase reduction reaction and conventional wood heat treatment technology. *Botryodiplodia theobromae* Pat., *Aspergillus niger* V. Tiegh, *Penicillam citrinum* Thom and *Trichoderma viride* Pers. were targeted bacterial. The mildew control effect of heat-treated copper-containing Masson pine wood was determined, and the mildew control mechanism was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD).【Result】The best preparation process

[收稿日期] 2018-12-11
[基金项目] 广东省科技计划项目(2016B020203002,2014A040401043);广东省林业科技创新项目(2015KJCX031);"十三五"国家重点研发计划项目(2017YFD0600203)
[作者简介] 谢桂军(1980—),男,江西分宜人,高级工程师,博士,主要从事木材保护与改性研究。E-mail:xgj80@126.com

for heat treatment of copper-containing Masson pine mildew proof wood was soaking solution containing 6.35% copper and heat treatment at 220 ℃ for 3 h. The heat-treated copper-containing Masson pine mold proof wood had the best anti-mildew effect on *Botryodiplodia theobromae* Pat., *Aspergillus niger* V. Tiegh and *Penicillam citrinum* Thom. The anti-mildew effect on *Botryodiplodia theobromae* Pat. and *Aspergillus niger* was 100%, the effect on *Penicillam citrinum* was 75%, while but there was no effect on *Trichoderma viride* Pers. XPS and XRD analysis results showed that nano-copper was generated in heat-treated copper-containing Masson pine mold proof wood. 【Conclusion】 Heat-treated copper-containing Masson pine wood with strong mildew prevention effect was obtained, and the mildew prevention was caused by the generation of nano-copper in wood.

Key words: heat-treated wood; anti-mold; nano-copper; copper-bearing Masson pine wood

热处理木材是一种环保无化学添加剂的木材产品,具有良好的尺寸稳定性、耐腐性[1-2]和视觉品质[3],广泛用作室内建筑装饰品、室外园林建筑装饰外墙板等[4-5]。随着应用范围的不断扩大,热处理木材逐渐暴露出在相对湿度较大的南方地区易发霉的缺陷[6-10],对人体健康存在潜在的风险,而且不美观。

目前,在木材的防霉变方面前人已经开展了不少研究。顾炼百等[11]研究表明,欧洲赤松(*Pinus sylvestris* var. *mongolica*)和柞木(*Quercusmongolica* fisch)分别在185和205 ℃热处理1.5 h,可有效减轻蓝变菌(*Botryodiplodia theobromae* Pat.)对木材的侵害,但不能防止或减轻木材表面的霉变。Sivonen等[12]研究发现,220 ℃以上高温处理的松类木材才有较高的耐霉腐性能。Theander等[13]研究发现,热处理造成樟子松(*Pinus sylvestris*)木材、云杉(*Picea asperata*)木材低聚糖与碳水化合物中的氮在木材表面累积,导致木材黄变。虽然短密青霉菌(*Penicillium brevicompactum*)的生长与氮含量、低分子量多糖含量密切相关,但热处理引发的化学反应也会产生抑菌成分,如抑制曲霉(*Aspergillus* spp.)的生长。Tang等[14]研究发现,10%丙酸浸渍能有效防止马来甜龙竹(*Dendrocalamus asper*)竹材霉变,但丙酸不耐久,在重复使用过程中易氧化成醋酸、二氧化碳和水,并且也不易固定在竹材上[15]。Salem等[16]采用蒸汽熏蒸法研究了刚松(*Pinus rigida*)萃取物对黑曲霉(*Aspergillus niger*)、绿色木霉(*Trichoderma viride*)、互隔交链孢霉(*Alternaria alternata*)、镰刀菌(*Fusarium subglutinans*)和球毛壳菌(*Chaetomium globosum*)等5种霉菌的防治情况,取得了不错的霉变防治效果。上述研究都未能很好地解决木材的霉变问题。

纳米材料尺寸小,比表面积大,具有量子尺寸效应和量子隧道效应,这些特点使其具有防霉抗菌性能,成为新一代无机环保抗菌防霉材料[17]。将纳米材料导入到木材中或在木材中原位生成纳米材料是实现木材防霉变的有效措施。铜在地球上的含量比较丰富,价格较低廉且毒性小,所以纳米铜成为木材防霉变纳米材料的最佳选择[18-19]。本试验以液相化学反应原理[20]为基础,高温热处理含铜药剂加压浸渍马尾松木材,在马尾松木材中获得原位纳米铜,充分发挥热处理和纳米材料各自的优势,制得热处理含铜马尾松防霉变木材,并对其防霉变效果及机理进行考察,旨在为防霉变木材的制备提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材 料

供试木材为采自广东省信宜市广东省林业科学研究所栽培了25年的新鲜马尾松(*Pinus massoniana* Lamb)木材(平均胸径约24 cm,平均树高16 m),无腐朽、霉变。测试用边材取自胸以上边材部位,参照国家标准GB/T 1928-2009木材物理力学试验方法总则,加工试样,试样尺寸为50 mm(纵向)×20 mm×5 mm。

含铜化合物浸渍液主要由氢氧化铜、二乙醇胺、聚乙二醇200和水构成。二乙醇胺与氢氧化铜的物质的量比为2∶1,注水搅拌调节含铜量,形成铜氨溶液,之后再添加聚乙二醇200,形成含铜浸渍液(简称"CuG")。

蓝变菌(*Botryodiplodia theobromae* Pat.)、黑曲霉(*Aspergillus niger* V. Tiegh)、桔青霉(*Penicillium citrinum* Thom)和绿色木霉(*Trichoderma viride* Pers.),均购自中国林业微生物菌种保藏管理中心。

1.2 试验方法

1.2.1 含铜木材样品处理 先将木材试样放置在

60 ℃烘箱内烘干至质量恒定，然后将其放置于铜含量不同的 CuG 中，在真空度为－0.09 MPa 条件下处理 30 min，再以 1.5 MPa 保压 40 min，取出放置在 60 ℃烘箱内烘干至质量恒定。

1.2.2　木材热处理　热处理主要过程：(1)将马尾松木材放入热处理罐内，搁置在铁丝网上。(2)关闭热处理罐罐门，并检查其他阀门的关闭状况，保证其他阀门也处于闭合状态。(3)设定蒸汽发生器的压力 200 kPa，水蒸气热处理压力 100 kPa(大气压下)，处理时间 20 min，排掉热处理罐内的氧气。(4)停止蒸汽热处理，开启电热热处理，设定热处理温度为 220 ℃，处理时间为 3 h。(5)达到试验时间后，开启蒸汽发生器，往罐内通入蒸汽降温，罐内温度低于 140 ℃后，关闭热处理罐电源及蒸汽发生器电源，打开出气阀门，开启热处理罐进料门，取出热处理木材。

1.2.3　热处理含铜马尾松木材试验设计　热处理马尾松木材试验设计方案如表 1 所示。

表 1　热处理含铜马尾松防霉变木材的试验设计方案

Table 1　Experimental design scheme for heat-treated copper-bearing Masson pine mildew resistant wood

处理 Treatment	处理方式 Treatment method			铜在木材内的载药量/(kg·m^{-3}) Copper loading in wood
	浸渍液含铜量/% Copper-contained solution concentration	处理温度/℃ Temperature	处理时间/h Time	
CK	—	—	—	—
N	—	220	3	—
P1	4.38	220	3	28.9
P2	5.35	220	3	34.1
P3	6.35	220	3	40.2
P4	7.70	220	3	48.3
P5	8.70	220	3	53.2

注：－表示无。下同。

Note: — indicates none. The same below.

1.2.4　防霉测试与评价　依据 GB/T 18261－2013 对测试样品进行防霉测试，供试霉变菌种为蓝变菌、黑曲霉、桔青霉和绿色木霉，每组样品重复 6 次。向已灭菌的玻璃培养皿里倒入霉菌培养基(质量分数 2%麦芽糖和 1.5%琼脂)，待冷却后接种供试霉变菌种，在 28 ℃和相对湿度 85%条件下培养 7 d，在培养基上放置 2 根已灭菌的玻璃棒，上面再放置待测已灭菌的木材样品，1 个月后检查木材样品的感染值(变色等级的平均值)。变色等级分布为0～4 级：0 级，没有霉菌生长；1 级，霉变面积＜25%；2 级，霉变面积为 25%～50%；3 级，霉变面积为 50%～75%；4 级，霉变面积＞75%。计算霉变防治效力(E)：

$$E=(1-\frac{D_1}{D_0})\times 100\%。$$

式中：D_1 为热处理试样的平均感染值；D_0 为对照试样的平均感染值。

1.2.5　X 射线光电子能谱(XPS)分析　从每处理组样品中随机取 2 块样品碾制成粉末，取 20 mg 粉末样品采用 XPS(Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi)对木材中的金属元素及其价态进行测试与分析。

1.2.6　X 射线衍射分析(XRD)　取上述粉末样品 100 mg，采用 XRD(Bruker D8)对其中的金属晶型和粒径大小进行测试与分析。

2　结果与分析

2.1　热处理含铜马尾松材的霉变防治效力

CK 处理主要用于衡量该批次测试结果的有效性，如果所有 CK 处理木材完全霉变，即防治效力为 0，说明该批测试结果有效。由图 1 可知，CK 木材对 4 种霉菌的防治效力均为 0，说明本批次的测试结果有效。N 处理木材对 4 种霉菌的防治效力也均为 0，说明热处理木材的防霉抗菌性能极差[21]。P1～P5 处理木材对绿色木霉菌的防治效力均为 0，说明绿色木霉在木材防霉中是比较难防治的[16]；对蓝变菌、黑曲霉菌和桔青霉菌都有一定的防治效力，且随着浸渍液含铜量的增加，木材对蓝变菌和黑曲霉菌的防治效力达到 100%，这可能是含铜马尾松木材中的聚乙二醇 200、还原糖等受热还原了铜离子，生成了纳米铜及氧化物[20,22]，而纳米铜具有防霉作用[19]。

2.2　热处理含铜马尾松材的防霉变机制

防霉测试发现，P1～P5 处理木材的霉变防治效力比 CK 和 N 处理马尾松材有较大提高，因此有必要对热处理含铜马尾松材的防霉变机制进行研究。

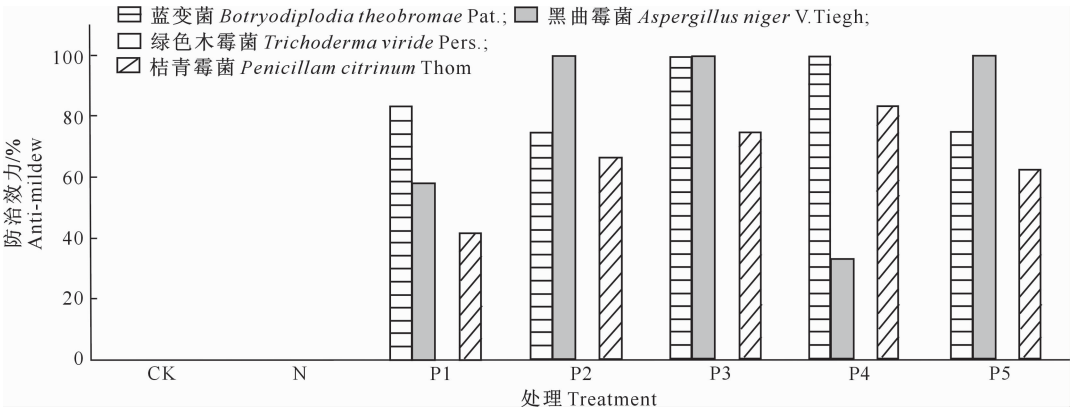

图 1 热处理含铜马尾松木材的霉变防治效力

Fig. 1 Anti-mildew efficacy of heat-treated copper-bearing Masson pine wood

2.2.1 XPS 分析 在 XPS 分析中,通常对木质纤维素材料 C1s 做卷积分分析,C1s 峰分为 C_1、C_2、C_3、C_4 4 种分峰,具体见表 2。C_1 峰由纤维表面的木素和抽提物形成;C_2 由纤维素分子中的各个碳原子和木素中的羟基或醚键相连的碳形成;C_3 峰由木素分子中的酮基、醛基或纤维素分子的氧化产物形成;C_4 由木材中的抽提物形成[23-24]。O1s 峰分为 O_1、O_2 2 种峰,具体见表 2。O_1 与木质素有关,O_2 与纤维素和半纤维素相关[23-24]。

对热处理含铜马尾松材进行 XPS 分析,结果见图 2。

表 2 木质材料中 C1s 和 O1s 峰的归属[23]

Table 2 Peak assignments of C1s and O1s in wood materials

峰组 Group		结合能/eV Chemical change energy	结合形式 Chemical bonding type
C1s	C_1	0.0±0.4	C—C 或 C—H C—C or C—H
	C_2	1.5±0.4	C—O
	C_3	3.0±0.4	C=O 或 O—C—O C=O or O—C—O
	C_4	4.5±0.4	O—C=O
O1s	O_1	0.0±0.4	O—C=O
	O_2	1.5±0.4	C—O

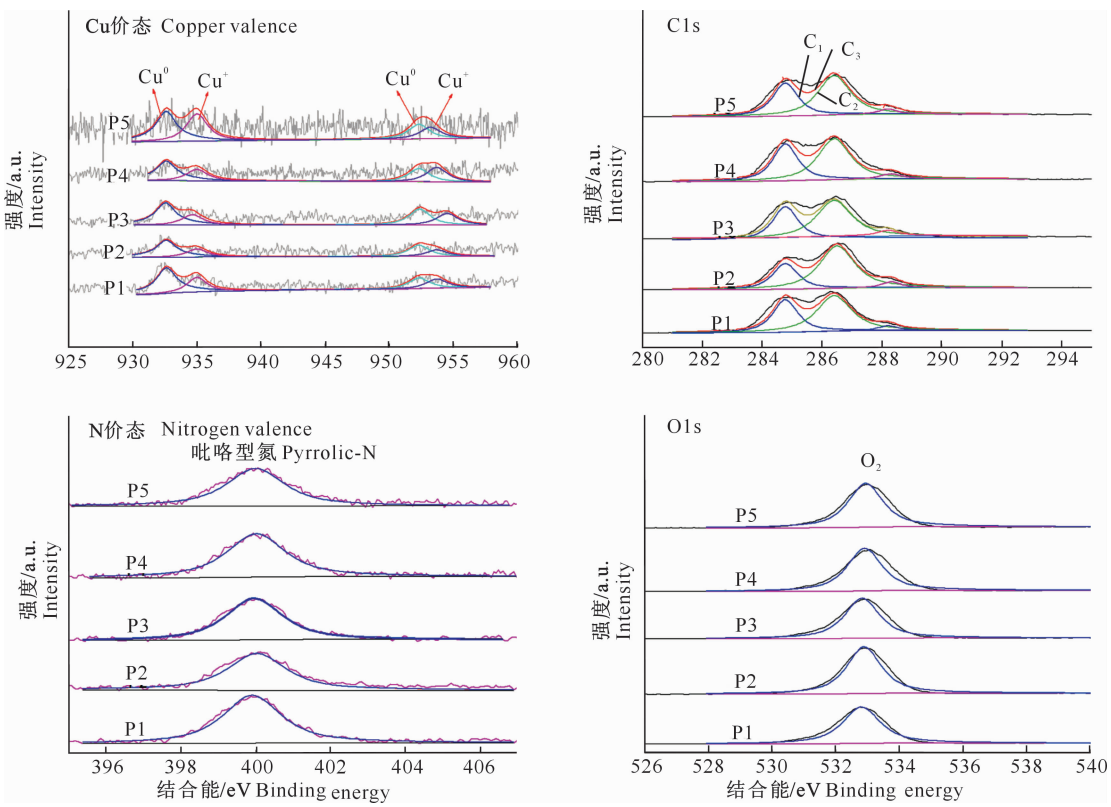

图 2 热处理含铜马尾松防霉变木材的 XPS 分析

Fig. 2 XPS analysis of heat-treated copper-bearing Masson pine anti-mildew wood

由图 2 可知，P1～P5 处理样品在 934.9 和 954.4 eV 出现 Cu^{+} 峰，在 932.9 和 952.6 eV 出现 Cu^{0} 峰，表明测试木材中存在纳米铜和纳米氧化亚铜，即含铜化合物在木材原位受热生成了纳米铜和纳米氧化亚铜。O1s 的分峰图只有 1 个峰，表明主要为 C－O 指纹区，未参与 Cu^{2+} 氧化还原作用[23,25]。C1s 分为 C_1、C_2 和 C_3 3 个峰，C_1 是 C－C 或 C－H 峰，C_2 是 C－O 峰，C_3 是 C＝O 或 O－C－O 峰。N 价态峰也只有 1 个峰，为吡咯型氮，不与木材细胞壁成分发生反应。

根据相关资料，纯纤维素 O/C 为 0.83，纯木质素 O/C 为 0.33[25]。本试验 CK 处理样品 O/C 为 0.86（表 3），比纯纤维素的高，表明马尾松木材氧含量较高，碳含量较低，是比较复杂的材料[26]。一般认为，热处理木材因降解而造成 O/C 减少，但由表 3 可知，P1～P5 处理样品的 O/C 为 1.18～1.35，远超过 CK 的 O/C 值，表明热处理马尾松木材表面氧含量较高，碳含量较低，与文献[27-28]的结果不相符。在聚乙二醇 200 和木材内还原糖等的作用下，P1～P5 处理样品的金属盐在木材表面发生氧化还原，生成纳米铜和 Cu_2O[20,22]，提高了 O/C 值。

表 3　热处理含铜马尾松防霉变木材的表面成分

Table 3　Surface composition of heat-treated copper-bearing Masson pine anti-mildew wood measured by XPS

处理 Treatment	C/%	O/%	O/C	Cu/%
CK	53.71	46.29	0.86	
P1	19.94	23.85	1.20	56.21
P2	18.48	24.94	1.35	56.58
P3	20.04	23.69	1.18	56.27
P4	20.15	23.70	1.18	56.15
P5	19.17	24.83	1.29	56.00

由表 4 可知，P1～P5 处理将 C_1 强度从 CK 的 55.8%降低为 28.8%～39.0%，C_2 从 CK 的 32.2%升高为 56.1%～66.0%，C_3 从 CK 的 6.5%降低为 4.5%～5.2%，C_4 则消失。C_1 强度降低而 C_2 强度增加，表明羟基增加[23]，更易吸收空气中的水汽而发生霉变，但 P1～P5 的霉变防治效力较 CK 明显提高，表明木材中原位生成的 Cu^{0} 和 Cu^{+} 发挥了防霉变作用。

2.2.2　XRD 分析　由图 3 可见，P1～P5 处理样品在 43.3°，50.4°和 74.1°出峰，分别对应于 Cu(111)、Cu(200)、Cu(220)，与 PDF＃85-1326 相符合，说明 Cu 是立方晶型[29]，由此可知单质 Cu 在热处理含铜马尾松木材中有结晶，但未见到 Cu_2O 晶体，可能是生成的 Cu_2O 量少，未形成晶体。Ding 等[30]选取 10 和 50 nm 铜及 ACQ 处理木材做抗流失方面的研究，结果表明 50 nm 的铜处理材抗流失性能最好。由 XRD 仪器设备内置的谢乐（Scherrer）公式计算粒径，结果表明在木材中原位生成的纳米铜粒径为 100 nm，因而具有较好的抗流失性。

由 XPS 和 XRD 分析可知，含铜马尾松木材经热处理主要生成了纳米铜，在木材中生成的纳米 Cu_2O 含量极低，因而可以认为热处理含铜马尾松材的极好防霉效力主要是由单质铜所致[31]。

表 4　热处理含铜马尾松防霉变木材中 C1s 成分强度的相对百分比

Table 4　Relative percentages of C1s component intensities and peak calculated from XPS spectra of heat-treated Masson pine anti-mildew wood

处理 Treatment	C_1/%	C_2/%	C_3/%	C_4/%
CK	55.8	32.2	6.5	5.5
P1	37.7	57.8	4.5	
P2	28.8	66.0	5.2	
P3	37.4	57.9	4.7	
P4	39.0	56.1	4.9	
P5	37.4	57.9	4.7	

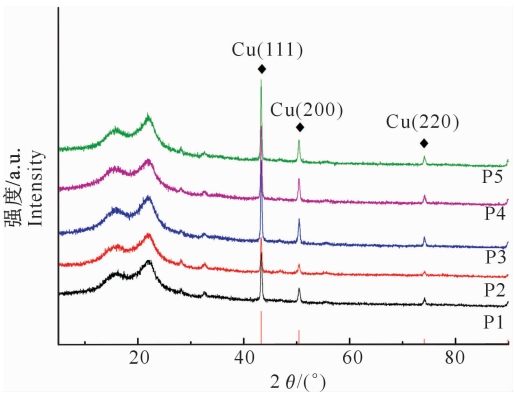

图 3　热处理含铜马尾松防霉变木材的 XRD 分析

Fig. 3　XRD of heat-treated copper-contained Masson pine anti-mildew wood

3　结　论

6.35%含铜浸渍液处理马尾松材经过 220 ℃热处理 3 h 后，对蓝变菌和黑曲霉菌的霉变防治效力高达 100%，对桔青霉菌的霉变防治效力达 75%，但对绿色木霉菌无防治效力。

XPS 和 XRD 表征结果表明，在热处理含铜马尾松木材内生成了纳米铜，由单质铜发挥防霉变作用。用含铜浸渍液加压预处理后，结合常规热处理技术制得的马尾松木材，在木材内原位生成了纳米单质铜，减少了铜的流失，是一种经济实惠的木材防霉变方法，该方法能够使人体不直接接触纳米材料，避免了其对人体健康的危害。

[参考文献]

[1] Dubey M K, Pang S, Walker J. Oil uptake by wood during heat-treatment and post-treatment cooling, and effects on wood dimensional stability [J]. European Journal of Wood & Wood Products, 2012, 70(1/2/3): 183-190.

[2] Priadi T, Hiziroglu S. Characterization of heat treated wood species [J]. Materials & Design, 2013, 49: 575-582.

[3] Johansson D, Morén T. The potential of colour measurement for strength prediction of thermally treated wood [J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2006, 64(2): 104-110.

[4] 丁 涛,蔡家斌,耿 君. 欧洲木材热处理产业和标准化 [J]. 木材工业, 2015, 29(3): 26-30, 42.
Ding T, Cai J B, Geng J. Review on thermally modified timber industry and standardization in Europe [J]. China Wood Industry, 2015, 29(3): 26-30, 42.

[5] Callum Aidan Stephen Hill Fiaws Fiwsc. Wood modification: an update [J]. BiResources, 2011, 6(2): 918-919.

[6] Yilgör 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.

[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] 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, 2013, 85(7): 284-288.

[9] Viitanen H. Factors affecting mould growth on kiln dried wood [J/OL]. (2014-06-06)[2018-12-08]. https://www.researchgate.net/publication/228853884_Factors_affecting_mould_growth_on_kiln_dried_wood.

[10] Ahmed S A, Morén T, Sehlstedt-presson M, et al. Effect of oil impregnation on water repellency, dimensional stability and mold susceptibility of thermally modified European aspen and downy birch wood [J]. Journal of Wood Science, 2016, 63(1): 1-9.

[11] 顾炼百,丁 涛,吕 斌,等. 压力蒸汽热处理木材生物耐久性的研究 [J]. 林产工业, 2010, 37(5): 6-9.
Gu L B, Ding T, Lü B, et al. Study on biological durability of pressurized steam-treated wood [J]. China Forest Products Industry, 2010, 37(5): 6-9.

[12] Sivonen H, Nuopponen M, Maunu S L, et al. Carbon-thirteen cross-polarization magic angle spinning nuclear magnetic resonance and fourier transform infrared studies of thermally modified wood exposed to brown and soft rot fungi [J]. Applied Spectroscopy, 2003, 57(3): 266-273.

[13] 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.

[14] Tang T, Schmidt O, Liesf W. Protection of bamboo against mould using environment-friendly chemicals [J]. Journal of Tropical Forest Science, 2012, 24(2): 285-290.

[15] Bahmani M, Schmidt O, Fathi L, et al. Environment-friendly short-term protection of palm wood against mould and rot fungi [J]. Wood Material Science & Engineering, 2014, 11(4): 239-247.

[16] Salem M Z M, Zidan Y E, Mansour M M A, et al. Antifungal activities of two essential oils used in the treatment of three commercial woods deteriorated by five common mold fungi [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 106(1): 88-96.

[17] Kartal S N, Green F, Clausen C A. Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites? [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63(4): 490-495.

[18] 于洪枫,孙 芳,王学文,等. 低温液相法制备铜及氧化亚铜 [J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2015, 31(5): 73-75.
Yu H F, Sun F, Wang X W, et al. Copper and cuprous oxide nanomaterials prepared by solution-synthesis under low temperature [J]. Natural Sciences Journal of Harbin Normal University, 2015, 31(5): 73-75.

[19] 张文凤,阎玺庆,王治华,等. 花状纳米铜的制备及抗菌性能 [J]. 功能材料, 2013, 44(15): 2156-2161.
Zhang W F, Yan X Q, Wang Z H, et al. Synthesis and antimicrobial properties of flowerlike copper nanomaterials [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(15): 2156-2161.

[20] 杨瑞卿,樊金串. 聚乙二醇体系中含铜化合物液相热解法制备纳米铜粉 [J]. 材料导报: B研究篇, 2014, 28(14): 88-90.
Yang R Q, Fan J C. Synthesis of copper nanoparticles by thermal decomposition in polyethylene glycol system [J]. Materials Review: B Research Papers, 2014, 28(14): 88-90.

[21] 杜晓凤,刘 雅,连 崑. 新型纳米铜/碳复合材料抗菌性能与机理的研究 [C]//全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会, 2016年抗菌科学与技术论坛. 江苏: 全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会, 2016: 305-314.
Du X F, Liu Y, Lian K. Mechanism and properties of antibacterial activity of core/shell copper carbon nanocomposite [C]//National Health Industry Enterprise Management Association Antibacterial Industry Branch. Antibacterial Science and Technology Forum 2016. Jiangsu: National Health Industry Enterprise Management Association Antibacterial Industry Branch, 2016: 305-314.

[22] 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.

[23] Nzokou P, Kamdem D P. X-ray photoelectron spectroscopy study of red oak-(*Quercus rubra*), black cherry-(*Prunus serotina*) and red pine-(*Pinus resinosa*) extracted wood surfaces [J]. Surface & Interface Analysis, 2010, 37(8): 689-694.

[24] Kamdem D P, Riedl B, Adnot A, et al. ESCA spectroscopy of

poly(methyl methacrylate) grafted onto wood fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 43(10): 1901-1912.

[25] Inari G N, Petrissans M, Lambert J, et al. XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment [J]. Surface & Interface Analysis, 2006, 38(10): 1336-1342.

[26] Barry A O, Koran Z, Kaliaguine S. Surface analysis by ESCA of sulfite post-treated CTMP [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39(1): 31-42.

[27] 黄荣凤，吕建雄，曹永建，等. 高温热处理对毛白杨木材化学成分含量的影响 [J]. 北京林业大学学报，2010，32(3)：155-160.
Huang R F, Lü J X, Cao Y J, et al. Impact of heat treatment on chemical composition of Chinese white poplar wood [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2010, 32(3): 155-160.

[28] 黄玉莹，袁兴中，李　辉，等. 稻草的水热碳化研究 [J]. 环境工程学报，2013，7(5)：1963-1968.
Huang Y Y, Yuan X Z, Li H, et al. Study on hydrothermal carbonization of rice straw [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(5): 1963-1968.

[29] Muhammad R, Saba M, Tariq M B, et al. Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli* [J]. Ann Microbiol, 2010, 60: 75-80.

[30] Ding X, Meneses M B, Albukhari S M, et al. Comparing leaching of different copper oxide nanoparticles and ammoniacal copper salt from wood [J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2013, 298(12): 1335-1343.

[31] 许晓滨. 可得然胶/纳米铜复合材料的制备及抗菌研究 [D]. 武汉：武汉理工大学，2013.
Xu X B. Study on the preparation and antibacterial property of nano-copper and curdlan composite [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.

（上接第 94 页）

[26] 丁托娅. 世界杨柳科植物的起源、分化和地理分布 [J]. 云南植物研究，1995，17(3)：277-290.
Ding T Y. Origin, divergence and geographical distribution of Salicaceae [J]. Acta Botanica Yunnanica, 1995, 17(3): 277-290.

[27] 刘　霞. 杨属分子系统发育重建及其演化历史研究 [D]. 北京：中国林业科学研究院，2017.
Liu X. Molecular phylogenetic reconstruction and the evolution history of the genus *Populus* L. [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2017.

[28] 陈家辉，孙　航，杨永平. 柳属的分支系统学分析 [J]. 云南植物研究，2008，30(1)：1-7.
Chen J H, Sun H, Yang Y P. Cladistic analysis of the genus *Salix* (Salicaceae) [J]. Acta Botanica Yunanica, 2008, 30(1): 1-7.

[29] Wang Z S, Du S H, Dayanandan S, et al. Phylogeny reconstruction and hybrid analysis of *Populus* (Salicaceae) based on nucleotide sequences of multiple single-copy nuclear genes and plastid fragments [J]. PLoS One, 2014, 9(8): e103645.