

DOI:10.12171/j.1000-1522.20200150

灰黄青霉生物染色对毛竹性能影响的研究

王皓炜 于志明 张 扬 唐睿琳 刘源松 王晓倩 黄思琪 赵博识

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要:【目的】竹材变色现象普遍发生,但针对其这一特质的功能性开发仍然不足。利用竹材易发生生物变色的特性,可以诱导灰黄青霉感染毛竹来实现竹材的生物染色。【方法】通过真菌培养、接种与感染、灭菌干燥等步骤制备得到灰黄青霉感染后的毛竹;通过 SEM、ATR-FTIR、表面色差测试、表面接触角测试、表面粗糙度测试、质量损失率测试、24 h 吸水率测试和力学强度测试来分析灰黄青霉感染行为对毛竹的微观形貌、化学组分、表面性能和物理力学性能的影响。【结果】灰黄青霉分泌的红褐色渗出液累积并渗透附着于竹材表层;灰黄青霉菌丝由维管束中的导管进入毛竹内部蔓延生长,并在毛竹内部产生色素;纤维素、木质素的降解和半纤维素的轻微降解主要发生在感染前期;感染行为使毛竹表面色差值不断增大,色调逐渐转变为暗红,形成独特的装饰效果,同时表面接触角变小,表面粗糙度无明显变化;感染行为对毛竹的物理力学性能影响较小,质量损失率略有升高,24 h 吸水率下降,力学性能的下降主要发生在感染的 10~20 d。【结论】证明了竹材生物染色在不严重影响竹材性能的同时能取得较好的染色效果,为竹材生物染色技术进一步的研究提供了基础和理论依据。

关键词: 毛竹;灰黄青霉;生物染色;微观形貌;化学组分;表面性能;物理力学性能

中图分类号: S785 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2020)06-0149-08

引文格式: 王皓炜,于志明,张扬,等.灰黄青霉生物染色对毛竹性能影响的研究[J].北京林业大学学报,2020,42(6):149-156. Wang Haowei, Yu Zhiming, Zhang Yang, et al. Effects of *Penicillium griseofulvum*'s biological dyeing on the properties of *Phyllostachys heterocycla*[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2020, 42(6): 149-156.

Effects of *Penicillium griseofulvum*'s biological dyeing on the properties of *Phyllostachys heterocycla*

Wang Haowei Yu Zhiming Zhang Yang Tang Ruilin Liu Yuansong
Wang Xiaoqian Huang Siqi Zhao Boshi

(School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: [Objective] Discoloration of bamboo is common. However, the functional development for this feature is still insufficient. The discoloration of bamboo affects the use value and economic value of bamboo and its products. At present, the research on biological discoloration of bamboo is mainly aimed at prevention and control. In this study, the biological dyeing of bamboo was realized by inducing *Penicillium griseofulvum* to infect bamboo, which is easy to change color. [Method] The bamboo infected by *P. griseofulvum* was prepared by fungal culture, inoculation, infection, sterilization and drying; the effects of *P. griseofulvum* infection on the micromorphology, chemical components, surface properties, physical and mechanical properties of *Phyllostachys heterocycla* were analyzed by SEM, ATR-FTIR, surface color difference test, surface contact angle test, surface roughness test, mass loss rate and 24 hours water absorption, mechanical strength test. [Result] The red exudate secreted by *P. griseofulvum* accumulated and

收稿日期: 2020-05-14 修回日期: 2020-05-23

基金项目: 北京市优秀人才培养资助(2017000020124G092)。

第一作者: 王皓炜。主要研究方向: 木质复合材料。Email: 2247760528@qq.com 地址: 100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 于志明, 教授, 博士生导师。主要研究方向: 新型人造板及高性能生物质复合材料。Email: yuzhiming@bjfu.edu.cn 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

permeated to the surface of *Phyllostachys heterocyclus*. *P. griseofulvum* entered, spread, grew and produced pigment in the interior of bamboo through vessel cells in bamboo vascular bundles. The degradation of cellulose, lignin and hemicellulose mainly occurred in the early stage of infection. The infection behavior made the surface color difference value of *Phyllostachys heterocyclus* increased continuously, the color changed to dark red gradually, forming a unique decorative effect. At the same time, the surface contact angle became smaller, and the surface roughness had no obvious change. The influence of infection behavior on the physical and mechanical properties of *Phyllostachys heterocyclus* was small, the mass loss rate was slightly increased, the water absorption rate decreased in 24 hours, and the decrease of mechanical properties mainly occurred in 10–20 days of infection. [Conclusion] This study proves that the biological dyeing of bamboo can achieve better dyeing effect and has no serious adverse effects to bamboo properties, which provides the theoretical basis for further research of biological dyeing technology of bamboo.

Key words: *Phyllostachys heterocyclus*; *Penicillium griseofulvum*; biological dyeing; micromorphology; chemical component; surface property; physical and mechanical property

我国是世界竹类资源第一大国,竹材资源丰富。目前我国竹材共有40余属,500余种,竹林面积达673万 hm^2 ,占世界竹类资源的1/3,竹材产业年总产值已达到2000亿元^[1-2]。竹类植物因其具有可再生、周期短、产量大和强度高等优点^[3],被公认为巨大的、绿色的、可再生的资源库和能源库。目前我国市场上主要的竹产品的颜色过于单调,仅有本色、漂白色和炭化色3种^[4]。竹材的染色工艺多借鉴木材染色工艺,以物理和化学方法为主^[5]。然而与木材相比,竹材结构导致竹材的染色难度远高于木材染色;另一方面,高温高热的物理方法对能源的消耗较大^[6],药剂浸渍的化学方法又对环境 and 人体健康有着不同程度的危害^[7]。

近年来,国内外学者开始将木材的生物变色由防治转为利用^[8],对生物染色技术逐步展开了研究。何海珊等^[9]研究发现真菌能通过纹孔改善木材的渗透性,改变木材的冲击韧性。美国学者Tudor等^[10-11]初步制订了花斑木的物理力学性能评价体系,并利用塞恩图片软件智能测定花斑木的颜色。赵博识等^[12-13]利用可可球二孢菌(*Lasiodiplodia theobromae*)对橡胶木(*Hevea brasiliensis*)进行染色,得到的橡胶木的颜色变深且颜色更加均匀。Liu等^[14-15]发现生物染色杨木(*Populus spp.*)的亮度值和反射率随染色时间的延长而逐渐降低,利用真菌色素直接作为染料染色可以实现良好的染色效果。

竹材与木材相比,淀粉、蛋白质、糖类与脂肪含量较高,客观上提供了真菌生长繁殖的营养物质,更容易被真菌侵染^[16]。然而目前对竹材生物变色现象的研究主要以防治为目的。本研究利用竹材易于被真菌侵染这一特性,选用毛竹(*Phyllostachys heterocyclus*)和能引起竹材变色,且对人体和环境都无害^[17]的灰黄青霉(*Penicillium griseofulvum*)为试验

材料,通过对灰黄青霉侵染毛竹进行调控,利用SEM对毛竹内部的微观形貌进行观察,利用ATR-FTIR表征毛竹的化学组分变化,结合色差、接触角、粗糙度、质量损失率、24 h吸水率、顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量等指标变化,综合分析灰黄青霉的侵染对毛竹性能产生的影响,为竹材生物染色技术进一步的研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

选用3~4年生毛竹,购于杭州之江度假区邦博竹木制品商行,从离地约1.5 m的整竹节处,向上截取约1.0 m作为试材,每段竹材取中间的3~4节,加工成长、宽、厚分别为20 mm × 20 mm × 6 mm和160 mm × 10 mm × 6 mm两种规格的试样。灰黄青霉购于中国林业微生物保藏管理中心,其生物安全等级为1级。马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)购于北京奥博星生物技术有限责任公司。

1.2 研究方法

1.2.1 灰黄青霉对毛竹的侵染过程

称取37.5 g PDA粉末于1000 mL蒸馏水中,在100 ℃水浴条件下充分搅拌,在0.1 MPa和121 ℃的条件下灭菌处理30 min,在紫外灯灭菌后的超净工作台(SW-CJ-1D,北京华圣科仪实验设备有限公司)上将其倒入若干直径90 mm的培养皿内,紫外线消毒,直到介质冷却凝固。用直径8 mm的打孔器切取灰黄青霉菌丝块,置于PDA培养基中央,用Parafilm封口膜进行密封处理,在温湿度分别为28 ℃和90%的恒温恒湿培养箱(HWS-80B,北京华圣科仪实验设备有限公司)中扩大培养7 d。

在0.1 MPa和121 ℃的条件下对毛竹试材进行灭菌处理30 min,在紫外灯灭菌后的超净工作台上,

将毛竹试材置于扩大培养后的灰黄青霉培养基内,并用 Parafilm 封口膜进行密封处理,在温湿度为 28 ℃ 和 90% 的恒温恒湿培养箱中分别侵染 0、10、20、30 和 40 d。

在侵染 0、10、20、30 和 40 d 时,取出等量毛竹试材,获得 5 组染色毛竹,在 0.1 MPa 和 121 ℃ 的条件下对毛竹试材进行灭菌处理 30 min,清除其表面菌丝和分泌物。

1.2.2 SEM

利用一次性病理刀片(R35,常州市飞勒斯仪器有限公司)分别沿横向和纵向将竹块切割成 5 mm × 5 mm × 1 mm 的试样,喷金处理后用扫描电子显微镜(JSM-6700F, JEOL)对毛竹内部微观形貌的变化进行观察。

1.2.3 ATR-FTIR 分析

利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(Nicolet-6700,美国瓦里安技术中国有限公司)对弦切面砂光处理后的绝干竹块试样进行 ATR-FTIR 分析,分辨率 4 cm⁻¹,扫描范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹,扫描次数 120 次。

1.2.4 表面色差测试

利用光谱光度仪(Dataflash 110,上海鼎正仪器设备有限公司)对竹块试样进行表面色差测试,光源为 D65,相关色温为 6 504 K,照明和观测几何条件为垂直照明/漫反射,10°大视野。在每组毛竹试样中随机选取弦切面上的 10 个点进行测定,记录颜色指数明度 L^* 、红绿轴色品指数 a^* 和黄蓝轴色品指数 b^* ,计算得到染色前后试样的明度差值 ΔL^* 、红绿轴色品指数差值 Δa^* 和黄蓝轴色品指数差值 Δb^* ,代入公式 $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$,求得色差值 ΔE^* 。

1.2.5 表面接触角测试

利用全自动接触角测定仪(OCA20,德国 Dataphysics)对竹块试样进行表面接触角测试,滴液为蒸馏水,水滴量为 3 μL,测量 30 s 内接触角的变化情况,测试间隔时间为 1/12 s。每组试样测量

10 次,结果取平均值,下同。

1.2.6 表面粗糙度测试

利用表面粗糙度测量仪(TR200,北京吉泰科仪检测设备有限公司)对竹块试样进行表面粗糙度测试,测定段长度 8 mm,评定面积 8 mm × 5 mm,沿垂直纤维的方向测量,记录轮廓算术平均值偏差 R_a 和轮廓最大高度 R_z ,每组试样测量 10 次。

1.2.7 质量损失率测试

将试样分别在侵染前后放入温度为(103 ± 2)℃ 的电热恒温干燥箱(DHG-9075a,北京汇安明科技发展有限公司)中干燥至恒质量,称量得到侵染前后的试样质量 m_0 与 m_1 ,质量损失率 $m_L = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\%$ 。每组试样测试 10 次。

1.2.8 24 h 吸水率测试

将试样放入温度为(103 ± 2)℃ 的电热恒温干燥箱中干燥至恒重,称量并记录试样质量 m_0 ,将试样浸于蒸馏水中 24 h,从水中取出并擦去表面附水,在 10 min 以内完成称量,得到吸水后质量 m_2 ,24 h 吸水率 $H = (m_2 - m_0) / m_0 \times 100\%$,得到 24 h 吸水率,每组试样测试 10 次。

1.2.9 顺纹抗压强度测试

顺纹抗压强度依据 GB/T 15780—1995《竹材物理力学性质试验方法》,利用电子万能试验机(WDW-E,济南耐而试验机有限公司)进行测定,试样尺寸大小与载荷加载方向如图 1a 所示,试样尺寸为 20 mm × 20 mm × 6 mm,试验时以均匀速度加荷,在(1 ± 0.5)min 内使试样破坏,记录顺纹抗压强度,每组试样测试 10 次。

1.2.10 抗弯强度与抗弯弹性模量测试

抗弯强度与抗弯弹性模量依据 GB/T 15780—1995《竹材物理力学性质试验方法》,利用电子万能试验机进行测定,试样尺寸大小与载荷加载方向如图 1b 所示,试样尺寸为 160 mm × 10 mm × 6 mm,支座跨距为 120 mm,沿试样弦向以均匀速度加荷,在(1 ± 0.5)min 内使试样破坏,记录抗弯强度与抗弯

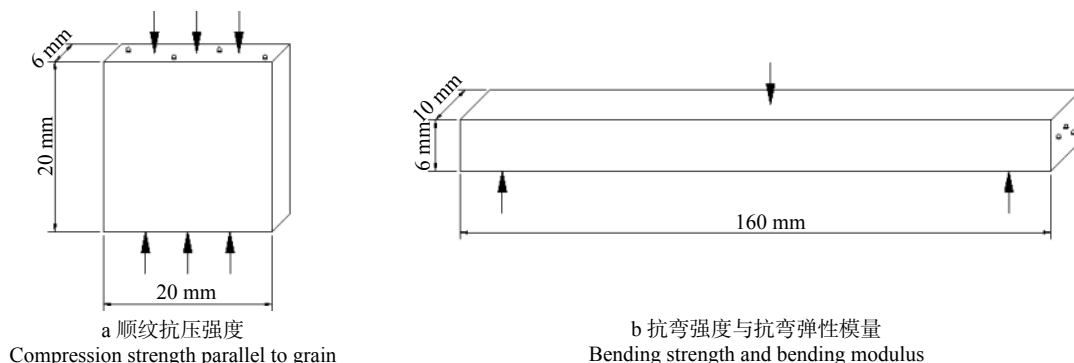


图1 试样力学性能试验方法

Fig. 1 Test method for mechanical properties of samples

弹性模量, 每组试样测试 10 次。

2 结果与分析

2.1 扫描电镜分析

随着侵染时间的增长, 灰黄青霉对毛竹的侵染程度不断加深。由图 2a 可以发现: 侵染 10 d 的毛竹表面灰黄青霉菌丝密布, 红色箭头所指处的菌体的渗出液转化形成色素颗粒附在菌丝外壁; 在菌丝密集分布的红线区域内, 渗出液甚至由于菌丝紧密的缠绕产生挤压作用而彼此接触并团聚形成含有色素的凝胶状物质, 并伴随着大量孢子的产生。这些现象符合加拿大学者 Colotelo^[18-19] 提出的真菌渗出液形成理论, 也和韩建荣等^[20] 对青霉菌渗出液研究中的描述基本一致。菌丝上的颗粒状色素和孢子之间的含色素凝胶物质构成了染色毛竹颜色变化的基础。

竹材内部缺少横向通道, 但具有纵向分布的维管束结构, 这导致灰黄青霉对毛竹的染色过程也分为表面和内部两条途径。图 2a~f 分别为距毛竹试样横切面与径切面面 5 mm、距弦切面 1 mm 处不同侵染时间的内部微观形貌。由图 2b 可以看到: 侵染 10 d 时在红线区域内, 即靠近弦切面一侧的薄壁细胞中未发现菌丝。这说明菌丝难以从弦切面和径切面侵入毛竹内部, 灰黄青霉在毛竹表层的染色是通过菌丝分泌的渗出液不断累积并进入表层的薄壁细

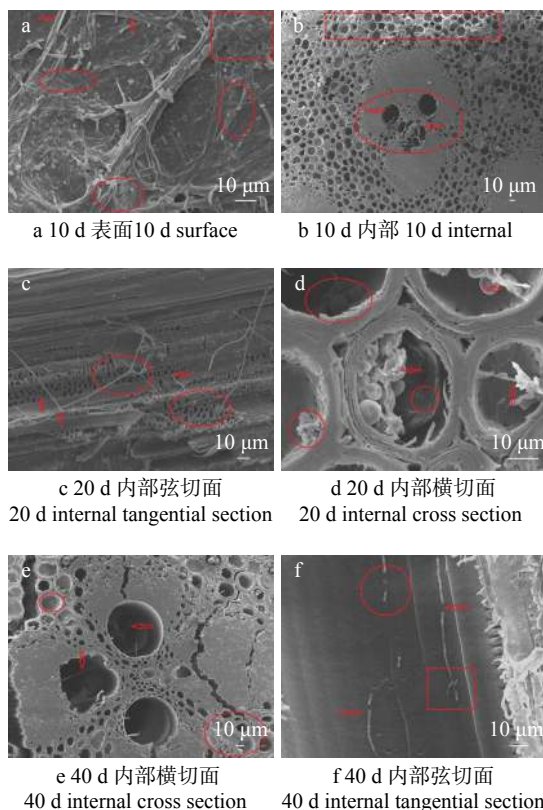


图 2 不同侵染时间的毛竹微观形貌

Fig. 2 SEM of *Phyllostachys heterocycla* with different infection time

胞实现的。由图 2b 椭圆红线区域内箭头所指处还可以发现: 菌丝在毛竹导管内蔓延生长。这说明灰黄青霉在毛竹内部侵染的前期主要是通过竹材维管束中纵向的导管进行的, 这与前人的研究结果相一致^[21]。侵染时间 20 d 时, 菌丝在毛竹内部进一步蔓延, 并进行一系列的降解与繁殖。由图 2c 红色箭头和框线所示区域内可以发现: 导管内菌丝穿过导管壁纹孔到临近的薄壁细胞, 并对导管壁产生了轻微的降解。由图 2d 箭头所指处可以发现: 菌丝进入薄壁细胞内产孢, 对淀粉颗粒进行降解, 在红线区域发现包含色素的菌丝渗出液与降解产生的絮状淀粉糊的混合物^[22]。侵染时间 30、40 d 时, 灰黄青霉继续对毛竹进行侵染, 但侵染进程逐渐缓慢。图 2e 为侵染 40 d 后的微观变化, 与侵染 20 d 相比没有明显差异; 但在图 2f 中红色箭头和框线所示区域内观测到导管有部分菌丝出现老化、断裂的现象。

2.2 ATR-FTIR 分析

不同侵染时间的毛竹红外光谱图如图 3 所示。综纤维素和木质素在 $3\ 349\ \text{cm}^{-1}$ 处的 -OH 伸缩振动峰, $1\ 033\ \text{cm}^{-1}$ 处的伯醇 C-O 伸缩振动峰, 以及 $1\ 323\ \text{cm}^{-1}$ 附近的芳香环 C-O、-OH 面内弯曲振动峰^[23] 的强度不断减弱, 其中 0~20 d, 尤其 10~20 d 变化较大, 而 20~40 d 变化微弱。这证明随着灰黄青霉对毛竹进行侵染, 毛竹的主要组分综纤维素(包括纤维素与半纤维素)和木质素逐渐受到破坏, 且这种破坏主要发生在侵染的前 20 d。在 $1\ 372$ 、 $1\ 423$ 、 $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的纤维素特征吸收峰强度在 0~20 d 降低趋势明显, 说明灰黄青霉的侵染行为对纤维素具有一定的降解作用。表征半纤维素的 $895\ \text{cm}^{-1}$ 处的异头碳(C1)振动频率吸收峰和 $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 处的酮、羧基和酯的 C=O 伸缩振动峰^[24] 随着侵染天数的增加, 其强度只有极其微弱的下降, 这说明灰黄青霉难以有效地降解半纤维素。 $1\ 238\ \text{cm}^{-1}$ 处烷基芳香醚 C-O-C 伸缩振动峰强度逐渐降低, 说明木质素在

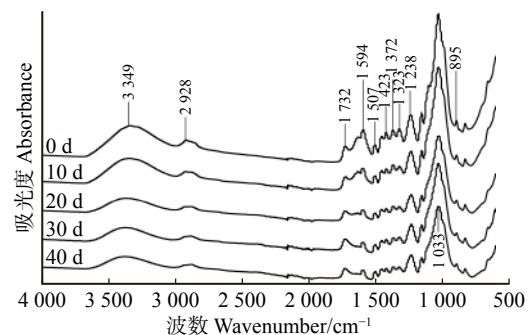


图 3 不同侵染时间的毛竹红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrogram of *Phyllostachys heterocycla* with different infection time

灰黄青霉侵染毛竹的过程中被降解。1 507 cm^{-1} 处吸收峰和 1 594 cm^{-1} 处吸收峰分别是木质素特有的苯环骨架和芳香族骨架伸缩振动^[25], 其强度减弱主要发生在 0~20 d, 说明木质素被降解主要发生在侵染的前期。Zhao 等^[12] 的研究也得出过这样的结论—生物染色后木材部分吸收峰减弱表明其纤维素、半纤维素和木质素有一定损耗。

总体来看, 吸收峰强度均不同程度减弱说明被侵染后的毛竹各化学组分都受到了一定的降解; 各吸收峰强度变化主要集中在 0~20 d, 而 20~40 d 期间吸收峰强度无明显变化, 说明毛竹组分变化主

要集中在侵染的前半段; 灰黄青霉对纤维素和木质素的降解要强于对半纤维素的降解。

2.3 灰黄青霉侵染对毛竹表面性能的影响

2.3.1 灰黄青霉侵染对毛竹表面颜色的影响

图 4a~e 分别为灰黄青霉侵染 0、10、20、30、40 d 时毛竹表面的颜色变化。可以发现侵染前期颜色变化明显, 在第 10 d 时, 因菌落尚未完全覆盖毛竹, 表面色素多附着于毛竹边缘, 但呈现出由毛竹边缘逐渐覆盖中央的趋势; 在 20 d 时, 毛竹表面能够达到比较均匀的染色; 20 d 之后, 色素的不断积累导致毛竹表层侵染严重的区域颜色明显加深。

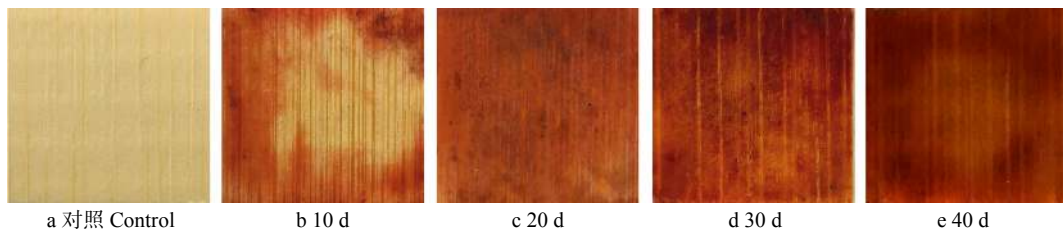


图 4 不同侵染时间的毛竹表面颜色

Fig. 4 Surface color of *Phyllostachys heterocycla* with different infection time

不同侵染时间的毛竹表面色差变化数值如表 1 所示。随着侵染时间的增长, ΔL^* 不断减小, 表面颜色的明度逐渐降低; 由于菌丝分泌的色素主要表现为红色, 所以 a^* 在前 10 d 巨大提升后缓慢增长, 毛竹表面整体上逐渐偏向红色色调; b^* 未有明显变化; 色差值 ΔE^* 不断增大, 由 10 d 的 20.98 提升到 40 d 的 37.66。

表 1 不同侵染时间的毛竹表面色差

Tab. 1 Surface color difference of *Phyllostachys heterocycla* at different infection time

时间 Time/d	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
0 (对照 control)	0	0	0	0
10	-25.17	11.88	1.99	20.98
20	-33.76	13.22	0.54	27.56
30	-40.18	15.64	0.82	33.87
40	-43.38	16.72	2.27	37.66

注: ΔL^* 为明度差, Δa^* 为红绿轴色品指数差, Δb^* 为黄蓝轴色品指数差, ΔE^* 为色差。Notes: ΔL^* is lightness difference, Δa^* is color index difference of red green axis, Δb^* is color index difference of yellow blue axis, and ΔE^* is color difference.

2.3.2 灰黄青霉侵染对毛竹表面接触角的影响

图 5 为不同侵染时间的毛竹表面接触角的变化。随着灰黄青霉侵染时间的增加, 毛竹表面的初始接触角也不断增大, 由未侵染的 89° 增长至侵染 40 d 的 108°, 提高了 21.34%, 毛竹表面由亲水表面变为疏水表面。接触角降幅随侵染时间增加不断变低, 在 30 s 的时间变化范围内, 未处理毛竹表面接触

角变为 79°, 而侵染 40 d 时毛竹表面接触角变化为 51°, 疏水性提高。毛竹经灰黄青霉侵染后表面接触角增大, 润湿性降低, 其主要原因有两方面: 一方面是疏水蛋白广泛分布于灰黄青霉的菌丝、孢子的表面与各种分泌物内, 这使得被灰黄青霉侵染后的毛竹表面具备了较强的疏水性; 另一方面, 灰黄青霉的生长和对毛竹的侵染降解了毛竹表面的化学组分, 在红外分析中发现 3 349、1 323 和 1 732 cm^{-1} 附近振动峰减弱, 这些均表征了毛竹表面的游离羟基和羰基基团数量减少, 导致毛竹表面与水分子结合的能力下降。

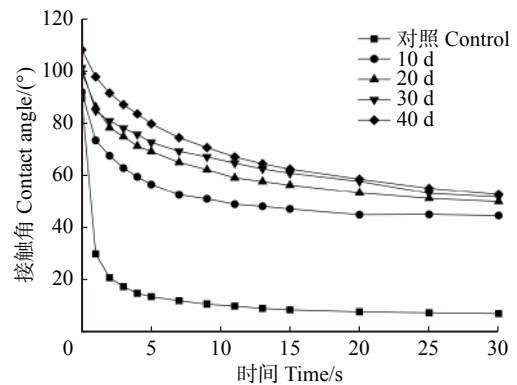


图 5 不同侵染时间的毛竹表面接触角

Fig. 5 Contact angle of *Phyllostachys heterocycla* surface with different infection time

2.3.3 灰黄青霉侵染对毛竹表面粗糙度的影响

图 6 为不同侵染时间的毛竹表面粗糙度的变

化。随着侵染时间的增加,毛竹表面粗糙度的主要参数——轮廓算术平均偏差 R_a 值和轮廓最大高度 R_z 值变化并不明显。这说明染色竹表面的粗糙度、粗糙度分布的均匀程度和结构的均匀程度在侵染之后基本没有改变^[26],说明了微生物侵染对毛竹表面材质破坏有限,对表面硬度和组织致密程度没有产生较大影响。

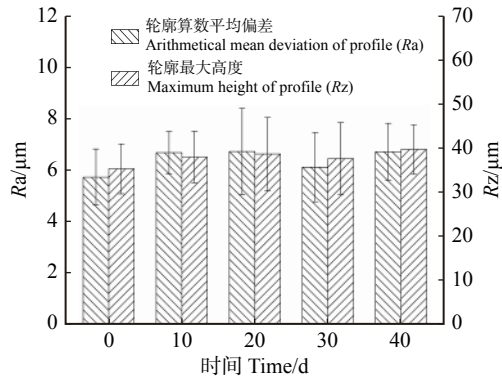


图6 不同侵染时间的毛竹表面粗糙度

Fig. 6 Surface roughness of *Phyllostachys heterocycla* with different infection time

2.4 灰黄青霉侵染对毛竹物理力学性能的影响

图7为不同侵染时间的毛竹的质量损失率和24 h吸水率。表2为不同侵染时间的毛竹的顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量。

2.4.1 灰黄青霉侵染后毛竹的质量损失率和24 h吸水率

由图7可以看出:毛竹的质量损失率随侵染时间的增加不断增大。在侵染前期,毛竹的质量损失率增大趋势明显,但在侵染20 d后的增长速度逐渐减小。这是因为侵染前期灰黄青霉生长旺盛,代谢较快;而在侵染后期,由红外光谱图可以发现此时的灰黄青霉活性逐渐下降,也表明后期灰黄青霉的降解能力大大降低。这些原因都导致在侵染后期毛竹质量损失越来越少,最终40 d时的质量损失率仅为6.02%,处于一个较低的水平。

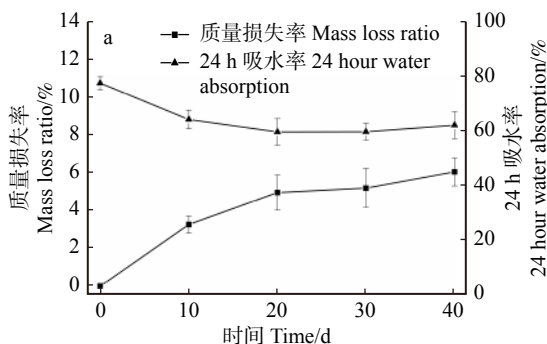


图7 不同侵染时间的毛竹的质量损失率和24 h吸水率

Fig. 7 Mass loss ratio and 24 hour water absorption of *Phyllostachys heterocycla* with different infection time

表2 不同侵染时间的毛竹的顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量

Tab. 2 Compression strength parallel to grain, bending strength and bending modulus of *Phyllostachys heterocycla* with different infection time

时间 Time/d	顺纹抗压强度 Compression strength parallel to grain/MPa	抗弯强度 Bending strength/MPa	抗弯弹性模量 Bending modulus/GPa
0 (对照 control)	62.50 ± 3.93	102.16 ± 1.84	5.10 ± 0.15
10	61.78 ± 4.84	101.62 ± 3.93	5.14 ± 0.07
20	56.73 ± 3.57	94.63 ± 3.45	4.78 ± 0.12
30	55.92 ± 5.24	90.51 ± 1.95	4.69 ± 0.18
40	52.58 ± 3.78	89.95 ± 2.63	4.74 ± 0.17

由图7还可以发现毛竹的24 h吸水率整体呈现下降的趋势。毛竹的24 h吸水率的下降集中于侵染前10 d,而在10~40 d变化不明显。24 h吸水率在侵染前10 d明显下降的原因可能是具有一定数量的疏水蛋白的菌丝、孢子和渗出液对竹材的维管束通道造成了一定的堵塞,使得毛竹渗透性大幅下降^[27];而霉变中后期菌丝对毛竹的降解使得竹材内部空隙变大,渗透性不再明显下降,甚至略微提升,故24 h吸水率呈现出先急剧下降,后逐渐平稳的变化趋势。最终40 d时的24 h吸水率达到了62.03%,比侵染前的77.31%下降了19.76%。

2.4.2 灰黄青霉侵染对毛竹的顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量的影响

由表2可以发现毛竹的顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量均略有下降。在毛竹的顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量下降的过程中,可以发现三者均在0~10 d内几乎无变化,而在10~20 d内发生了较明显的下降。结合SEM发现:菌丝在前10 d仅沿管壁蔓延生长,而在10~20 d开始活跃侵染,毛竹各组分降解主要在10~20 d。这些可以说明在0~10 d内,灰黄青霉对毛竹细胞壁几乎没有破坏和降解,在侵染10 d之后,菌丝对毛竹细胞壁产生的破坏和渗出液的降解作用影响到了毛竹的力学性能。最终灰黄青霉的侵染对毛竹的力学性能造成了少量的损失,影响程度由高到低依次为顺纹抗压强度、抗弯强度、抗弯弹性模量,40 d时分别降低了15.87%、11.95%和7.06%。

3 结 论

(1)灰黄青霉在毛竹表层的染色主要通过含色素渗出液的累积和渗透;在毛竹内部的染色主要通过菌丝由维管束进入内部不断蔓延繁殖并产生色素;菌丝活性在侵染后期有降低。

(2)被侵染后的毛竹各化学组分都受到了降解,并主要集中在侵染的前期;灰黄青霉对纤维素和木质素的降解要强于对半纤维素的降解。

(3)灰黄青霉对毛竹的侵染可使毛竹表面逐渐转变为暗红色调,形成独特的染色效果;被侵染后的毛竹表面接触角变小,疏水性得到了提高,表面粗糙度未有明显变化。

(4)灰黄青霉侵染对毛竹的物理力学性能影响较小,被侵染后的毛竹的质量损失率略有升高,24 h吸水率、顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量均轻微下降,力学性能的下降主要发生在侵染的10~20 d。

本研究证明了竹材的生物染色可以取得较好的染色效果,且并不会严重影响竹材的使用性能。今后对竹材生物染色的研究应当主要集中于在保证染色效果的同时尽量减少染色后力学性能的损失,并实现对真菌侵染程度的科学调控。

参 考 文 献

- [1] 李延军,许斌,张齐生,等.我国竹材加工产业现状与对策分析[J].林业工程学报,2016,1(1):2-7.
Li Y J, Xu B, Zhang Q S, et al. Present situation and the countermeasure analysis of bamboo timber processing industry in China[J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(1): 2-7.
- [2] 张齐生.竹类资源加工的特点及其利用途径的展望[J].中国林业产业,2004(1):19-21.
Zhang Q S. Characteristics in bamboo processing and the prospect of bamboo utilization[J]. China Forestry Industry, 2004(1): 19-21.
- [3] 杨文龙.小型竹材间伐机系统设计与仿真[D].哈尔滨:东北林业大学,2015.
Yang W L. Design and simulation of small bamboo cutting machine system[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.
- [4] 胡玉安,何梅,刘玉香,等.竹材染色机理初探[J].南方林业科学,2017,45(4):55-58.
Hu Y A, He M, Liu Y X, et al. A preliminary study on the dyeing mechanism of bamboo[J]. South China Forestry Science, 2017, 45(4): 55-58.
- [5] 王正国,段新芳.竹藤材染色研究现状及展望[J].西北林学院学报,2009,24(2):124-127.
Wang Z G, Duan X F. Advances and expectation trend of bamboo and rattan cane dyeing[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2009, 24(2): 124-127.
- [6] 王艳伟,孙伟圣,杨植辉.木材高温热处理技术的研究进展及展望[J].林业机械与木工设备,2014,15(9):8-11.
Wang Y W, Sun W S, Yang Z H. Research progress and prospects of wood high-temperature heat treatment technology[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2014, 15(9): 8-11.
- [7] 杜春贵,舒甜甜,叶斌斌.竹材染色研究概况与展望[J].竹子研究汇刊,2010,29(4):1-4.
Du C G, Shu T T, Ye B B. Advances in bamboo dyeing research[J]. Journal of Bamboo Research, 2010, 29(4): 1-4.
- [8] 赵博识,于志明,漆楚生,等.木材微生物变色与调控研究现状和展望[J].林产工业,2019,46(8):1-4.
Zhao B S, Yu Z M, Qi C S, et al. Research status and prospect of wood microorganism stain and control[J]. China Forest Products Industry, 2019, 46(8): 1-4.
- [9] 何海珊,邱坚,甘昌涛.花斑木研究现状及展望[J].西南林业大学学报,2013,33(6):94-98.
He H S, Qiu J, Gan C T. Research status and prospect on spalted wood[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2013, 33(6): 94-98.
- [10] Tudor D, Robinson S C, Cooper P A. The influence of moisture content variation on fungal pigment formation in spalted wood[J]. AMB Express, 2012, 2(1): 69.
- [11] Tudor D, Robinson S C, Cooper P A. The influence of pH on pigment formation by lignicolous fungi[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 80: 22-28.
- [12] Zhao B S, Yu Z M, Zhang Y, et al. Physical and mechanical properties of rubberwood (*Hevea brasiliensis*) dyed with *Lasiodiplodia theobromae*[J]. Journal of Wood Science, 2019, 65(1): 1-10.
- [13] 赵博识,于志明,张扬,等.可可球二孢的培养及其侵染橡胶木表面性能的研究[J].北京林业大学学报,2020,42(3):160-167.
Zhao B S, Yu Z M, Zhang Y, et al. Growth of *Lasiodiplodia theobromae* and its effect on the surface properties of rubber wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2020, 42(3): 160-167.
- [14] Liu Y, Zhang Y, Yu Z, et al. Microbial dyes: dyeing of poplar veneer with melanin secreted by *Lasiodiplodia theobromae* isolated from wood[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020, 104: 3367-3377.
- [15] Liu Y, Yu Z, Zhang Y, et al. Microbial dyeing-infection behavior and influence of *Lasiodiplodia theobromae* in poplar veneer[J]. Dyes and Pigments, 2020, 173: 1-5.
- [16] 马星霞,蒋明亮,覃道春.竹材受不同败坏真菌危害的宏观和微观变化[J].林业科学,2012,48(11):76-82.
Ma X X, Jiang M L, Qin D C. Macro- and micro-structural changes in bamboo after attack by various fungi[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2012, 48(11): 76-82.
- [17] 陈杰,郭天文,汤琳,等.灰黄青霉 CF3 对马铃薯土传病原真菌的拮抗性及其促生作用[J].植物保护学报,2013,40(4):301-308.
Chen J, Guo T W, Tang L, et al. The antagonism of *Penicillium griseofulvum* CF3 against soil-borne fungal pathogens of potato and its growthpromoting effect on the plant[J]. Journal of Plant Protection, 2013, 40(4): 301-308.
- [18] Colotelo N. Physiological and biochemical properties of the exudate associated with developing sclerotia of *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) DeBary[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1973, 19(1): 73-79.
- [19] Colotelo N. Fungal exudates[J]. Canadian Journal of

- Microbiology*, 1978, 24(10): 1173–1181.
- [20] 韩建荣, 姚鹏, 戚敬, 等. 青霉 PT95 菌株渗出液的产生及理化性质的研究 [J]. 山西大学学报(自然科学版), 2007, 30(2): 274–278.
- Han J R, Yao P, Qi J, et al. Study on the physiological and biochemical properties of exudates from *Penicillium* sp. PT95 [J]. *Journal of Shanxi University (Nature Science Edition)*, 2007, 30(2): 274–278.
- [21] 杨守禄. 竹材用硅凝胶固着铜防霉剂制备与性能研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
- Yang S L. Preparation and properties of copper anchored by silica gel anti-mold chemical used for bamboo [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2014.
- [22] 雍成, 常馨曼, 关明杰. 超声破壁效应对竹材横向渗透性能的影响 [J]. 竹子研究汇刊, 2013, 32(4): 33–36, 41.
- Yong C, Chang X M, Guan M J. Effect of ultrasonic wall-breaking on bamboo transverse permeability [J]. *Journal of Bamboo Research*, 2013, 32(4): 33–36, 41.
- [23] Wei X Y, Tao D H, Sheng X L, et al. Modification of poplar wood using polyhexahydrotriazine and its effect on hygroscopicity [J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2018, 38(3): 214–223.
- [24] Shen D K, Gu S, Bridgwater A V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2010, 87(2): 199–206.
- [25] Casas A, María V A, Oliet M, et al. FTIR analysis of lignin regenerated from *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* woods dissolved in imidazolium-based ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, 87(4): 472–480.
- [26] 江泽慧, 于文吉, 叶克林. 探针法测量与分析竹材表面粗糙度 [J]. *木材工业*, 2001, 15(5): 14–16.
- Jiang Z H, Yu W J, Ye K L. Analysis of bamboo surface roughness by stylus method [J]. *China Wood Industry*, 2001, 15(5): 14–16.
- [27] 刘培培. 不同化学改性对辐射松及毛竹的霉变性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- Liu P P. Study on the mildew resistance of chemically modified radiata pine and moso bamboo [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2017.

(责任编辑 吴娟
责任编辑 赵广杰)