

谢桂军, 周永东. 高温热处理木材中纳米铜的原位制备及防霉变性能研究[J]. 华南农业大学学报, 2018, 39(3): 96-101.

高温热处理木材中纳米铜的原位制备及防霉变性能研究

谢桂军^{1,2}, 周永东¹

(1 中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091;

2 广东省森林培育与保护利用重点实验室/广东省林业科学研究院, 广东 广州 510520)

摘要:【目的】提高热处理木材的防霉变性能, 为扩大高温热处理木材的使用范围提供技术支撑。【方法】依据液相还原反应原理, 以含铜浸渍液加压处理马尾松 *Pinus massoniana* 木材, 运用木材热处理技术, 获得热处理木材, 依据改良的霉变箱法测试该材料的防霉变效力。【结果】对照组马尾松经高温 220 ℃、3 h 以上热处理之后, 木材的防霉效力为 20% 以下; 同等条件下, 含铜马尾松热处理材防霉效力达 90% 以上。扫描电镜 (SEM) 与能谱 (EDS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线衍射 (XRD) 表征含铜马尾松热处理木材内生成了纳米铜。【结论】含铜热处理木材受热原位生成的 100 nm 铜能够极大地提高木材的防霉变效力。

关键词: 木材; 热处理; 防霉; 纳米铜; 含铜化合物
中图分类号: S781.72; S781.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-411X(2018)03-0096-06

In-situ synthesis and anti-mold property of nano-copper of the heat-treated wood

XIE Guijun^{1,2}, ZHOU Yongdong¹

(1 Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 2 Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture Protection and Utilization/Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou 510520, China)

Abstract: 【Objective】To improve the anti-mold property of heat-treated wood and provide a technical support for expanding the use range of heat-treated wood. 【Method】The *Pinus massoniana* wood was dipped in copper impregnated liquid with pressure according to liquid reduction reaction principle. The heat-treated wood was obtained by heat treatment technics, and anti-mold property of the wood was tested by modified mold culture box test method. 【Result】The control group of *P. massoniana* wood was treated more than 3 hours at 220 ℃ and the mold-resistance effectiveness was lower than 20%. Under the same heat treatment condition, the mold-resistance effectiveness of *P. massoniana* wood which was impregnated in copper solution was more than 90%. The data of scanning electron microscope (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) showed that nano-copper was generated in copper-contained *P. massoniana* heat-treated wood. 【Conclusion】The 100 nm copper produced in situ by heat treatment of copper-contained wood can greatly improve anti-mold property of wood.

Key words: wood; heat treatment; anti-mold; nano-copper; copper-contained compound

热处理木材是指在 160~260 ℃ 范围内以缺氧方式改性处理素材而获得的材料, 是一种新型环保材料, 广泛应用于墙板装饰等场合。热处理木材根据处理介质不同大体可以分为氮气、水蒸汽和油 3 种方式^[1-6], 热处理改善了木材的视觉性能, 提高了木材的尺寸稳定性和耐腐蚀性, 但热处理木材也易霉变^[7], 防止霉变可以提升材料的品质及商品价值。

许多专家对热处理木材的防霉变性能进行了研究。顾炼百等^[8]对欧洲赤松 *Pinus sylvestris* var. *mongolica* 和柞木 *Quercus mongolica* 进行 185 和 205 ℃ 热处理 1.5 h, 可以有效减轻蓝变菌 *Botryodiplodia theobromae* 对木材的侵害, 但不能防止或减轻木材表面的霉变。Sivonen 等^[9]分析褐腐菌 *Coriolus versicolor* 对热处理松木 *Pinus* spp. 的破坏情况, 认为只有 220 ℃ 以上的高温处理获得的松类木材才能获得较高的耐霉腐性能。Theander 等^[10]研究发现热处理造成樟子松 *P. sylvestris* 木材、云杉 *Picea asperata* 木材的低聚糖与碳水化合物中的氮含量在木材表面的累积并相关联, 引发木材黄变, 虽然短密青霉菌 *Penicillium brevicompactum* 的生长与氮含量、低分子量的多糖含量密切相关, 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。然而, 这些研究都未能很好地解决热处理木材的霉变问题。

纳米材料由于尺寸小、比表面积大, 具有量子尺寸效应和量子隧道效应等特点, 使之具有防霉抗菌性能, 成为新一代无机环保抗菌防霉材料^[11]。将纳米材料导入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。因地球上铜含量比较丰富, 价格较低廉且毒性小, 纳米铜因具有抗菌性而成为最佳选择^[12-13]。早期纳米铜的制备需采用高能方式及用高毒的化学品制备, 并且一般在非水溶液及外加保护气下反应制得, 存在高成本、低产量的现象^[14-15], 随着技术的发展, 现在纳米铜的制备方法主要有液相化学还原法^[16]、模板法^[17]等, 其中液相化学还原法制备的纳米铜材料经济实惠^[18]。Khanna 等^[19]以柠檬酸钠或肉豆蔻酸与甲醛次硫酸氢钠的复合形成液相化学还原法条件, 制备得到纯纳米铜颗粒。本文以液相化学反应法原理^[20]为基础, 高温热处理含铜药剂加压浸渍木材, 在木材中原位获得纳米铜, 充分发挥热处理木材和纳米材料的各自优势, 从而制得防霉热处理木材, 对提升热处理木材使用寿命及扩展应用领域具有重要意义。

<http://xuebao.scau.edu.cn>

1 材料与方法

1.1 材料

马尾松 *Pinus massoniana* 木材, 取自广东省信宜市林业科学研究所栽培了 25 年生的新鲜木材, 无腐朽, 无霉变。

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。用 755.2 g 二乙醇胺溶解 349.2 g 氢氧化铜, 放入 537.4 g 水后形成铜氨溶液, 之后再混入 358.2 g 聚乙二醇 200, 形成含铜化合物浸渍液 (简称 CuG)。

1.2 试验设备

1.2.1 热处理罐 由浙江东洲锅炉有限公司定制生产, 规格: Φ 500 mm×1 000 mm×10 mm, 约 250 L, 可用蒸汽加热, 也可以用电热丝加热, 干湿一体化。

1.2.2 霉变箱 模拟墙板在适宜环境温湿度条件下的霉变情况, 参考 GB/T 18261—2013^[21]规定的户外试验方法并进行改良, 制成专用的霉变测试箱。霉变测试箱体部分如图 1 所示, 由整理箱和密封观察窗构成。测试箱底部用带温控的加热棒加热水, 形成水蒸气; 在水的上部有托盘, 不与水接触, 但装有土壤, 上面喷洒各种霉菌孢子悬浮液; 中上部有横杆, 用于悬挂霉变测试木材样品, 不与水和土壤相接触; 最上部为对坡型的顶盖, 一面开口进行观察; 整个装置保持密闭, 放置在环境温度 25~28 ℃ 的房间内。

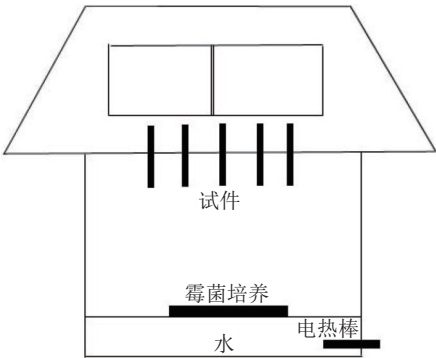


图 1 霉变测试箱示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mold culture test box

1.3 方法

1.3.1 木材样品处理 在真空加压处理前, 木材试样放置在 60 ℃ 的烘箱内烘至恒质量。木材样品的尺寸为 50 mm(纵向)×20 mm×5 mm, 木材试样浸渍到含铜溶液中, 保持真空状态下的表压力为-0.09

MPa 30 min, 再以 1.5 MPa 保压 40 min 后取出。继续放置在 60 ℃ 的烘箱内烘至恒质量。

1.3.2 木材热处理 热处理罐为定制设备, 主要热处理过程: 1) 将铜氨溶液浸渍材料和马尾松素材放入热处理罐内, 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, 水蒸气炭化压力 100 kPa, 处理时间 20 min, 排掉热处理罐内的氧气; 4) 关闭蒸汽热处理, 开启电热处理, 设定热处理温度 220 ℃, 处理时间分别设定为 3、5 和 7 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, 戴石棉手套开启热处理罐进料门, 取出热处理木材。

1.3.3 防霉测试 测试防霉的木材样品尺寸为 50 mm (顺纹长) × 20 mm × 5 mm, 每组重复 12 块。依据 GB/T 18261—2013^[21]的变色分级统计防治效力, 变色等级分布为 0~4。0: 没有霉菌生长; 1: 霉变面积 < 25%; 2: 霉变面积为 25%~50%; 3: 霉变面积为 50%~75%; 4: 霉变面积 > 75%。

防霉效力 (E) 计算公式为:

$$E = 1 - D_1/D_0 \times 100\%,$$

(1)

式中: D_1 为药剂处理试样的平均变色等级; D_0 为未处理对照试样的平均变色等级。

1.3.4 扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 分析 取 2 块含铜木材样品碾磨成粉末, 用 SEM(ZEISS SUPRA 40) 和 EDS(ZEISS SUPRA 40) 对其进行形貌和能谱分析。

1.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 用 XPS (Thermo fisher scientific escalab 250Xi) 对木材样品进行分析。将 2 块含铜马尾松热处理材碾制成粉末, 取 20 mg 木粉对木材中的金属进行元素及价态测试与分析。

1.3.6 X 射线衍射 (XRD) 分析 用 XRD(Bruker D8) 对木材样品进行分析。将 2 块含铜马尾松热处理材碾制成粉末, 取 100 mg 木粉对木材中的金属晶型和粒径大小测试与分析。

谢乐 (Scherrer) 公式表达式为:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta,$$

(2)

式中, D 为晶粒尺寸, K 为常数; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角。常数 K 的取值与 β 的定义有关, 当 β 为半高宽时, K 取 0.89。当 β 为积分宽度时, K 取 1.00。

2 结果与分析

2.1 马尾松热处理材的防霉变效力

未处理材作为对照材 (CK), 随机分布在霉变箱内, 主要衡量该批次测试结果的有效性, 如果所有对照材都完全霉变, 即防霉效力为 0, 则说明该批次测试结果有效。由表 1 可知, 对照材防霉效力为 0, 说明本批次的测试结果有效。未处理材以 220 ℃ 分别经 3、5 和 7 h 热处理后 (样品编号为 N-3、N-5 和 N-7), 经防霉测试, 虽然表明有一定的防霉效力, 但其值低于 20%, 认为不具备防霉性能。未处理材以 220 ℃ 处理 3 和 5 h 获得了 6.25% 和 16.75% 的防霉变效力, 应主要归结于热处理引发木材的化学反应产生抑菌成分, 随着高温热处理时间的延长, 抑菌成分有可能降解, 造成未处理材以 220 ℃ 处理 7 h 获得了 8.25% 的防霉变效力, 较之前又有所降低^[10]。

含铜浸渍液处理材以 220 ℃ 分别经 3、5 和 7 h 处理后 (样品编号分别为 CuG2203、CuG2205 和 CuG2207), 防霉效力高达 90% 以上, 认为该类型木材具有良好的防霉性能。表 1 显示: 不含铜的热处理材及对照素材的防霉效果差, 甚至不防霉, 表明单独的木基碳材料的防霉抗菌性能极差^[22]; 含铜的热处理材能够高效防霉, 因为经过热处理后, 木材中的聚乙二醇 200 还原了铜离子, 生成了纳米铜及氧化物^[20], 而铜起到了防霉作用^[13]。

表 1 不同处理方式的马尾松材的防霉变效力

Tab. 1 Mold-resistance effectiveness of *Pinus massoniana* wood processed in different methods

样品 编号 ¹⁾	处理方式			平均霉 变等级	防霉效 力/%
	CuG浸渍 ²⁾	$\theta_{\text{热处理}}/^\circ\text{C}$	t/h		
CK	—			4.00	0
N-3	—	220	3	3.75	6.25
N-5	—	220	5	3.33	16.75
N-7	—	220	7	3.67	8.25
CuG2203	+	220	3	0.25	93.75
CuG2205	+	220	5	0.08	97.92
CuG2207	+	220	7	0.33	91.67

1) CK 为对照材, N 为经热处理的对照材, CuG 为经热处理
的浸渍材; 2) + 表示经过 CuG 浸渍处理, — 表示未处理

2.2 含铜马尾松热处理木材的防霉变机制

经防霉测试后, 发现含铜浸渍液马尾松处理材以 220 ℃ 条件分别经 3、5 和 7 h 处理后, 防霉效力高达 90% 以上, 而不含铜马尾松热处理材和对照材

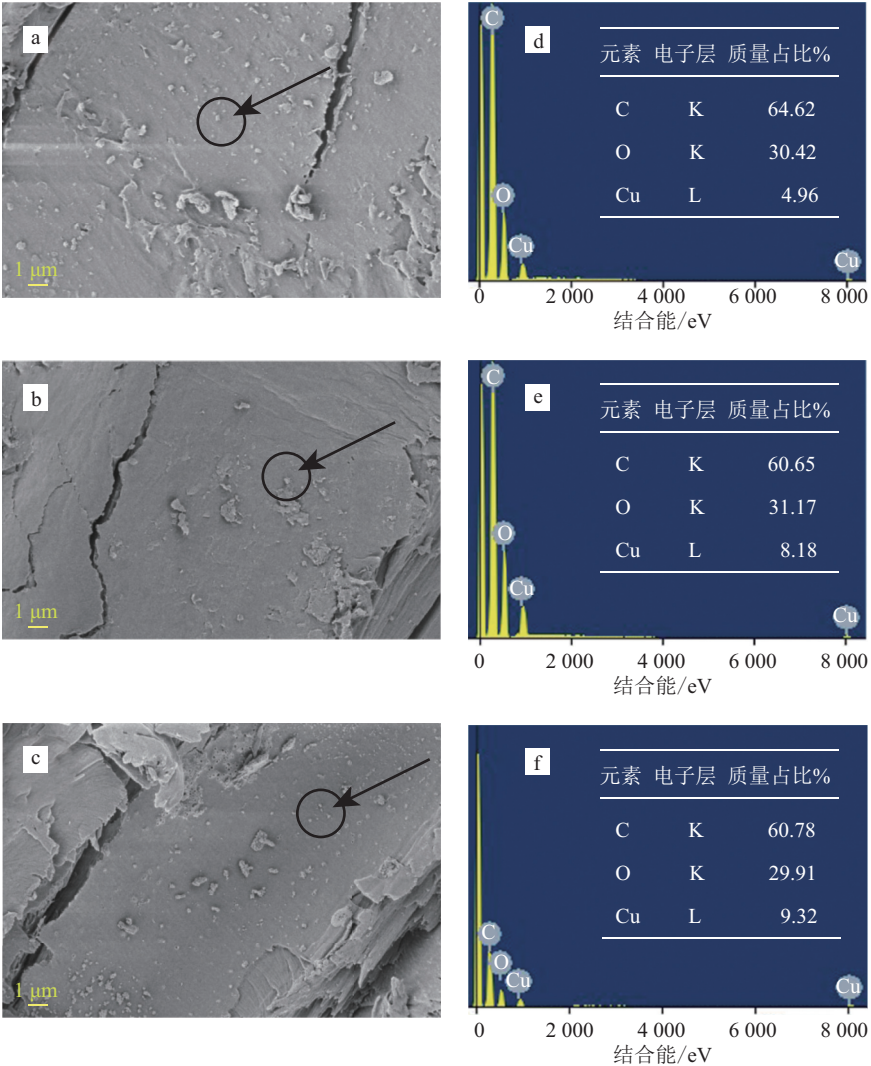
不防霉, 因而非常有必要对含铜马尾松热处理木材的防霉变机制进行研究。

2.2.1 含铜马尾松热处理材的 SEM 与 EDS 对具有防霉性能的含铜马尾松热处理材进行 SEM 和 EDS 分析, 图 2 为含铜浸渍液处理材经 220 °C 条件处理 3、5 和 7 h 的 SEM 和 EDS, 从 SEM 图上可以看到有颗粒附着在木材上, EDS 元素分析中表面有 Cu 元素存在, 因而可以初步表明有铜颗粒附着在木材上。

实验罐内含有水蒸气, 因而可以认为木材在热处理罐内发生水热碳化反应。在 220 °C 条件时, 木材中的半纤维素发生剧烈降解, 尤其是长时间条件下的脱羧基作用更加明显, 转换为气体 CO₂ 和液相产物, 造成固体含碳量降低^[23-24]。图 2 中的 EDS 分析表明, 在同一浓度、温度处理条件下, O/C 比由

0.47 (图 2d) 升至 0.51 (图 2e), 然后又降至 0.49 (图 2f), 整体呈上升趋势, 随着 O/C 比的增加, 相应的铜的质量占比也相应地增加, 因此图 2 中的 EDS 分析显示铜元素的质量占比呈增加趋势。

2.2.2 含铜马尾松热处理材的 XPS 测试 用 XPS 对含铜热处理木材颗粒表面进行分析, 图 3 展示了 XPS 扫描全图和不同价态铜的分峰图。由图 3 可见, 含铜马尾松热处理材经 220 °C 条件热处理 3、5 和 7 h 后, 在 934.9 和 954.4 eV 是 Cu⁺ 峰, 在 932.9 和 952.6 eV 是 Cu⁰ 峰, 因而 XPS 测试表明, 木材中存在纳米铜和纳米氧化铜, 即含铜化合物受热生成了纳米铜和纳米氧化铜。由表 1 可知, 含铜马尾松热处理材的木材霉变防治效力随热处理时间的增加而先增加后降低, 与图 3 中 XPS 中的 Cu⁰ 趋势相一致。



a 为 CuG2203 的 SEM, b 为 CuG2205 的 SEM, c 为 CuG2207 的 SEM, 图中箭头所指为附着在木材上的铜颗粒; d 为 CuG2203 的 EDS, e 为 CuG2205 的 EDS, f 为 CuG2207 的 EDS

图 2 含铜马尾松热处理材的扫描电镜 (SEM) 与能谱 (EDS) 分析

Fig. 2 Scanning electron microscope (SEM) and energy disperse spectroscopy (EDS) analyses of copper-contained *Pinus massoniana* heat-treated wood

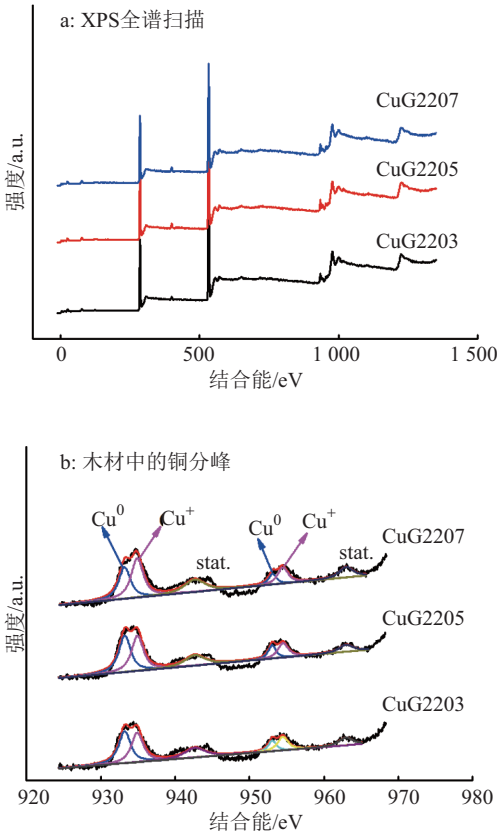


图 3 含铜马尾松热处理材的 X 射线光电子能谱 (XPS)
Fig. 3 X-ray photoelectron spectroscopy test of copper-containing *Pinus massoniana* heat-treated wood

2.2.3 含铜马尾松热处理木材的 XRD 测试 由图 4 可见, XRD 在 43.3°、50.4°和 74.1°出峰, 分别对应于晶面指数 (111)、(200)、(220), 与铜晶体卡号 PDF#70-3039 相符合, 是立方晶型^[25], 由此可知单质 Cu 在木材中有结晶, 但未见到 Cu₂O 在木材中的晶体, 可能是生成的氧化亚铜含量少, 未生成晶型。Ding 等^[26]选取了 10 和 50 nm 的铜及季铵铜盐 (ACQ) 处理木材做了抗流失方面的研究, 表明 50 nm

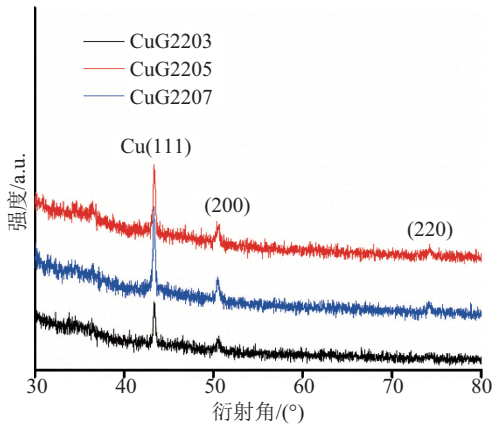


图 4 含铜热处理材的 X 射线衍射 (XRD) 测试
Fig. 4 X-ray diffraction test of copper-containing *Pinus massoniana* heat-treated wood

的铜处理材最能抗流失。由 XRD 测试结果, 根据谢乐 (Scherrer) 公式, 表明在木材中原位生成的纳米铜粒径为 100 nm, 因而具备较好的抗流失性。由 XPS 和 XRD 测试可知, 含铜木材经热处理之后, 在木材中生成的纳米 Cu₂O 含量极低, 主要是生成纳米铜。因而可以认为含铜热处理木材具备极好防霉效果也是因为产生了单质铜^[27]。

3 讨论与结论

含铜浸渍液马尾松处理材经过高温 220 °C、3 h 以上热处理后, 经 XPS、XRD 表征木材内生成纳米铜, 其获得的木材防霉变效力高达 90% 以上。有学者研究了纳米氧化锌、纳米氧化铜、纳米三氧化二硼、纳米二氧化钛、纳米铈和纳米硼酸锌溶液浸渍处理欧洲赤松 *Pinus sylvestris* 木材、黑松 *P. nigra* 木材之后的防霉性能, 发现唯有纳米硼酸锌能稍微抑制霉菌在木材表面上的生长, 其他纳米材料都不具备防霉变效力^[28-29]。因而可以认为含铜热处理木材受热原位生成的纳米铜材料能够极好地提高木材的防霉变效力。纳米铜颗粒与细胞壁之间由于电荷相互作用, 吸附于霉菌细胞壁表面, 溶出 Cu²⁺, 导致霉菌细胞壁发生还原反应, 达到抑制霉菌的目的^[30-31]。结合传统的木材热处理方法, 在木材中原位获得纳米铜, 是一种经济实惠的方法^[32-33], 该方法能够避免人体直接接触纳米材料, 避免因呼吸吸入而引发对人体的危害^[34]。

参考文献:

[1] MILITZ H. Heat treatment technologies in Europe: Scientific background and technological state-of-art[C]//International Research Group on Wood Preservation. Enhancing the durability of lumber and engineered wood products. Kissimmee, FL, USA: Forest Products Society, 2002: 11-13.

[2] MILITZ H, TJEERDSMA B. Heat treatment of wood by the PLATO-process[C]//Northwest Regional Educational Laboratory. Proceedings of special seminar of COST action E22. France: Antibes, 2001.

[3] XIE Y J, LIU Y X, SUN Y X. Heat-treated wood and its development in Europe[J]. J Forest Res, 2002, 13(3): 224-230.

[4] VERNON M. Heat treatment of wood in France-state of the art[C]//Northwest Regional Educational Laboratory. Proceedings of special seminar of COST action E22. France: Antibes, 2001.

[5] RAPP A O, SAILER M. Oil heat treatment of wood in Germany-state of the art[C]//Northwest Regional Educational Laboratory. Proceedings of special seminar of COST action E22. France: Antibes, 2001.

- [6] VIITANIEMI P, JÄMSÄ S. Puun modifiointi lämpökäsittelyllä (Modification of wood with heat-treatment)[M]. Espoo: VTT Julkaisuja—Publikationer, 1996: 814.
- [7] 朱昆,程康华,李慧明,等. 热处理改性木材的性能分析 III: 热处理材的防霉性能[J]. 木材工业, 2010, 24(1): 42-44.
- [8] 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.
- [9] 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]. Appl Spectrosc, 2003, 57(3): 266-273.
- [10] 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 Sci Technol, 1993, 27(5): 381-389.
- [11] KARTAL S N, GREEN III F, CLAUSEN C A. Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites?[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2009, 63(4): 490-495.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] SASTRY A B S, AMANCHI R B K, PRASAD C S R L, et al. Large-scale green synthesis of Cu nanoparticles[J]. Environ Chem Lett, 2013, 11(2): 183-187.
- [15] WU C W, MOSHER B P, ZENG T F. One-step green route to narrowly dispersed copper nanocrystals[J]. J Nanopart Res, 2006, 8(6): 965-969.
- [16] JAIN S, JAIN A, KACHHAWAH P, et al. Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application[J]. Frans Nonferrous Met Soc China, 2015, 25(12): 3995-4000.
- [17] YU Y, DU F P, YU J C, et al. One-dimensional shape-controlled preparation of porous Cu₂O nano-whiskers by using CTAB as a template[J]. J Solid State Chem, 2004, 177(12): 4640-4647.
- [18] LIU Q M, ZHOU D B, YAMAMORO Y Y, et al. Effects of reaction parameters on preparation of Cu nanoparticles via aqueous solution reduction method with NaBH₄[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2012, 22(2): 2991-2996.
- [19] KHANNA P K, GAIKWAD S, ADHYAPAK P V, et al. Synthesis and characterization of copper nanoparticles[J]. Mater Lett, 2007, 61(25): 4711-4714.
- [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, 2014, 28(14): 88-90.
- [21] 全国木材标准化技术委员会. 防霉剂对木材霉菌及变色菌防治效力的试验方法: GB/T 18261—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [22] 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论文集. 苏州: 全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会, 2016.
- [23] 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.
- [24] 黄玉莹. 稻草的水热碳化研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [25] USMAN M S, EI ZOWALATY M E, SHAMELI K, et al. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles[J]. Int J Nanomed, 2013, 8: 4467-4479.
- [26] DING X C, MENESES M B, ALBUKHARI S M, et al. Comparing leaching of different copper oxide nanoparticles and ammoniacal copper salt from wood[J]. Macromol Mater Eng, 2013, 298(12): 1335-1343.
- [27] 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.
- [28] MUHCU D, TERZI E, KARTAL S N, et al. Biological performance, water absorption, and swelling of wood treated with nano-particles combined with the application of Paraloid B72®[J]. J Forest Res, 2017, 28(2): 381-394.
- [29] MANTANIS G, TERZI E, KARTAL S N, et al. Evaluation of mold, decay and termite resistance of pine wood treated with zinc- and copper-based nanocompounds[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2014, 90(4): 140-144.
- [30] CIVARDIC, SCHWARZE F W M R, WICK P. Micronized copper wood preservatives: An efficiency and potential health risk assessment for copper-based nanoparticles[J]. Environ Pollut, 2015, 200: 126-132.
- [31] MONDAL K K, MANI C. Investigation of the antibacterial properties of nanocopper against *Xanthomonas axonopodis* pv. *punicae*, the incitant of pomegranate bacterial blight[J]. Ann Microbiol, 2012, 62(2): 889-893.
- [32] SEDIGHI A, MONTAZER M, HEMMATINEJAD N. Copper nanoparticles on bleached cotton fabric: In situ synthesis and characterization[J]. Cellulose, 2014, 21(3): 2119-2132.
- [33] KRYŠTOF D, PAVEL U, MARIE Š, et al. Affordable, green, and facile synthesis of copper nanoparticles stabilized by environmentally friendly surfactants[J]. Metall Mater Trans : B, 2015, 46(4): 2529-2533.
- [34] RAFFI M, MEHRWAN S, BHATTI T M, et al. Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli*[J]. Ann Microbiol, 2010, 60(1): 75-80.