

УДК 674.048

Н. В. Мазаник, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)**СОВРЕМЕННЫЕ БИОЗАЩИТНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ**

Приведен обзор нового поколения защитных средств для древесины. Проанализированы изменения законодательства, регулирующего использование биоцидных средств, а также технологические и экологические аспекты применения антисептиков различных типов. Рассмотрены перспективные направления развития рецептур защитных средств на основе микрочастиц меди, а также экологически безопасных натуральных биоцидов.

The review of new generation of protective means for wood is resulted. Changes of the legislation regulating placing of biocidal means in the market of the European Union countries, and also technological and ecological aspects of application of antiseptic tanks of various types are analysed. Perspective directions of development of formulations of protective means on a basis of micronaised copper systems, and also ecologically safe natural biocides are considered.

Введение. Биологическая деструкция древесины является одной из наиболее распространенных причин преждевременного выхода деревянных изделий из эксплуатации. По различным оценкам, от 20 до 50% древесины в той или иной степени подвергается негативному воздействию деструктивных и дереворазрушающих грибов, микроорганизмов, водорослей и насекомых.

Большое разнообразие агентов биологического разрушения, а также обширный диапазон технологических и экологических требований к средствам химической защиты древесины приводят к колоссальному разнообразию рецептур биоцидных препаратов. Вместе с тем в последнее время наблюдается четкая тенденция к неразглашению компонентных составов новых антисептиков, появляющихся на рынке, что связано со вполне понятным стремлением производителей защитить свои разработки от незаконного использования. Это приводит к тому, что потребителю крайне сложно разобраться в многообразии предлагаемых антисептиков. В результате при выборе средства для защиты древесины представители деревообрабатывающих предприятий вынуждены ориентироваться по рекламным текстам, которые во многом повторяют друг друга. Ситуация усугубляется необязательностью сертификации защитных средств, а также отсутствием доступной информации о результатах лабораторных и полевых испытаний их эффективности по отношению к различным типам биодеструкторов.

Данный обзор посвящен анализу фунгицидов, которые являются основой современных средств защиты древесины, и особенностям их применения в составе биоцидных композиций.

Основная часть. Последние десятилетия 20-го и начало 21-го века характеризуются резким ростом интереса к поиску и изучению свойств новых биоцидов для древесины во всем мире. Это в первую очередь связано с существенным ужесточением требований к безопасно-

сти защитных средств. Многочисленные исследования, посвященные анализу влияния антисептиков на здоровье человека и окружающую среду, привели к отказу от использования наиболее эффективных групп консервантов, которые долгое время лидировали на рынке защитных средств для древесины. Наиболее ярким примером является судьба хром- и мышьяксодержащих фунгицидов. До самого недавнего времени эти вещества являлись одними из наиболее часто применяемых в мире для долговременной защиты древесины. Так, например, в США вплоть до конца 90-х годов более 80% строительной древесины подвергалось обработке консервантами ССА (chromated copper arsenate) группы. Это связано с широчайшим спектром биоцидного действия мышьяка. ССА препараты высокоэффективны в отношении самых различных групп грибов, бактерий, водорослей и насекомых. Они надежно фиксируются в древесине за счет способности шестивалентного хрома при контакте с лигнином восстанавливаться, подщелачивать среду и вызывать осаждение на волокнах труднорастворимого и токсичного хромата. Вообще нужно отметить, что подавляющее большинство средств, использовавшихся в 20-м веке для защиты древесины, эксплуатируемой в условиях повышенного вымывания, наряду с основным фунгицидным компонентом (фтором, мышьяком, медью или цинком) содержали в своем составе хром. К таким хромсодержащим препаратам, помимо ССА-солей, относятся соли на основе фтор/хром (соли типа Волманит), медь/хром (СС-соли), медь/цинк/хром/бор (СВЗ-соли) и др.

В настоящее время, согласно Директиве 98/8/ЕС, хром разрешен к использованию только в качестве фиксирующей добавки в виде трехоксида CrO_3 , однако не может применяться в качестве самостоятельного фунгицида. Директива также резко ограничила область применения мышьяксодержащих средств. Использование же других высокоэффективных кон-

сервантов – ртути, фтора, пентахлорфенола и его солей, органоцинов (например, трибутилтиноксида), а также антисептических масел, содержащих канцероген бензо- α -пирен, было приостановлено уже в конце 20-го века ввиду опасности, которую они представляют для здоровья людей и экологии.

Оральная летальная доза (LD_{50}) антисептиков, разрешенных к применению, превышает 500 мг/кг, причем данные вещества не должны оказывать канцерогенного и мутагенного эффекта. Современным жестким экологическим требованиям в наибольшей степени отвечают следующие группы антисептиков: борсодержащие вещества, карбаматы, неорганические соединения меди, нафтенаты и цитраты меди, модифицированные креазотные масла, не содержащее в своем составе бензо- α -пирен, изотиазолы, N-органодиазениум-диоксиды металлов, четвертичные аммониевые соединения, сульфамиды, триазолы [1]. Перечисленные биоциды являются наиболее частыми компонентами в составе средств для защиты древесины, используемых в настоящее время в странах ЕС, США, Японии и Австралии.

Борсодержащие неорганические фунгициды, к которым относятся борная кислота, тетраборат натрия, октаборат натрия, бораты цинка и некоторые другие, традиционно используются для защиты древесины, эксплуатируемой внутри помещений. Они обеспечивают защиту от повреждения дереворазрушающими грибами и насекомыми, а также существенно снижают горючесть древесины. Как правило, бораты применяются в виде водных растворов. Для достижения эффективной защиты поглощение антисептика по сухим веществам должно составлять от 3 до 20 кг/м³. Основным достоинством неорганических борсодержащих средств является их низкая токсичность по отношению к человеку и относительная безвредность для окружающей среды. Недостаток заключается в их легкой вымываемости из древесины, а также в недостаточной высокой эффективности по отношению к плесневым грибам. Неорганические бораты, применяющиеся для защиты древесины вне помещений, модифицируются путем введения в их состав фиксативов, водоотталкивающих добавок либо способных полимеризоваться мономеров, которые снижают вымываемость антисептика. Наиболее известным фиксативом, образующим устойчивый комплекс с ионами бора, является поливиниловый спирт. Также для этой цели могут использоваться танины, силиконовый гель и животные протеины.

Органические борсодержащие средства, например тетраметиламмоний-бис-салицилбораты и аммоний-борат-олеат (АВО), более ус-

тойчивы к вымыванию по сравнению с неорганическими составами. Весьма перспективным веществом, фунгицидные свойства которого только начинают исследоваться, является дидецилдиметиламмоний тетрафлуороборат (DBF). Этот новый антисептик демонстрирует высокую эффективность как по отношению к целлюлозо- и лигнинразрушающим грибам, так и к грибам мягкой гнили, а также низкую вымываемость даже без использования фиксирующих акрилсиликоновых добавок.

Наиболее эффективным представителем класса фунгицидных карбонатов является 3-йодо-2-пропинил-бутил-карбамат (IPBC). Этот органический фунгицид может применяться в виде растворов в органических растворителях (ацетоне, ксилене), а также в виде водных эмульсий. IPBC имеет широкий спектр действия и эффективен против самых различных групп грибов, однако наибольшую эффективность он показывает при защите сырой древесины от поражения плесневыми и деревокрашающими грибами. В присутствии боратов ингибирующий эффект IPBC резко возрастает. Также имеются данные о практически 50%-ном увеличении эффективности IPBC по отношению к целлюлозоразрушающим грибам при добавлении в раствор антисептика α -амино-изомасляной кислоты. IPBC умеренно токсичен, не канцерогенен, не оказывает генномодифицирующего воздействия. Он входит в состав многих антисептиков, выпускаемых ведущими производителями защитных средств для древесины, например Aidol Holzschutz от Remmers, Omacide от Arch Chemicals или Mergal 758 от Troy Corporation.

Изотиазолы, такие как DCOIT (4,5-дихлоро-2-п-октил-4-изотиазол-3-он) и Kathon (5-хлоро-2-метил-4-изотиазол-3-он), используются в виде растворов в органических растворителях либо в виде эмульсий в воде для профилактической обработки древесины в поглощениях от 0,15 до 1,28 кг/м³. При глубокой пропитке с целью защиты от дереворазрушающих базидиомицетов в процессе эксплуатации рекомендуемое поглощение должно быть увеличено до 1,5–2,0 кг/м³, причем необходимо использовать двухкомпонентные составы, включающие фиксирующий полимер.

Четвертичные аммониевые соединения (QAC) используются для защиты древесины в течение последних 30 лет. Как правило, QAC показывают максимальную эффективность по отношению к деревокрашающим и плесневым грибам и значительно меньшую – по отношению к грибам дереворазрушающим. Исключение составляет дидецилдиметиламмония хлорид (DDAC), который имеет достаточно высо-

кую ингибирующую способность по отношению к микро- и макромицетам. QAC растворимы в воде и способны смешиваться со спиртом. В древесине они фиксируются путем ионной реакции с карбонильными группами лигнина и гемицеллюлоз. QAC не рекомендуется использовать для защиты сортиментов, которые будут эксплуатироваться в контакте с грунтом, что связано с их низкой стабильностью, быстрой фиксацией вблизи от поверхности древесины и способностью повышать ее водопоглощение. В настоящее время основная область применения QAC – обработка древесины, эксплуатируемой как внутри, так и вне помещений, однако без контакта с грунтом. Как правило, используются комбинированные защитные средства, в состав которых, наряду с QAC, входят различные со-биоциды – медь-, борсодержащие вещества, триазолы и др.

Наиболее известными фунгицидными сульфамидами являются дихлофлуанид (N,N-диметил-N'-фенил-N'-флуоридхлорометилтио сульфамид) и толилфлуанид (N,N-диметил-N'-p-толил-N'-флуоридхлоро-метилтио-сульфамид). Как и QAC, сульфамиды наиболее эффективны при защите от плесневых и деревоокрашивающих грибов, однако в высоких концентрациях способны достаточно активно ингибировать и рост грибов дереворазрушающих. Сульфамиды применяют в виде органических растворов и водных эмульсий. Чаще всего они используются в качестве добавок для защитно-декоративных покрытий, предназначенных для защиты конструктивных деревянных элементов, не контактирующих с почвой.

Еще одним классом органических фунгицидов, получивших широчайшее распространение в составе современных антисептиков, являются триазолы. К ним относятся, например, пропиконазол ((±)-4-пропил-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-1,3-диоксолан-2-илметил]-1H-1,2,4-триазол), тебуконазол (альфа-[2-(4-хлоро-фенил)-этил]-альфа-(1,1-диметилэтил)-1H-1,2,4-триазол-1-этанол), азаконазол (1-[[2-(2,4-дихлорфенил)-1,3-диоксолан-2-ил]метил]-1H-1,2,4-триазол) и др. 1,2,4-триазолы стабильны в окружающей среде и малотоксичны для теплокровных. Их применяют в виде растворов в полярных и неполярных органических растворителях, в виде водных эмульсий. Эти вещества ингибируют рост всех типов деревоповреждающих грибов, однако в качестве самостоятельных антисептиков не обладают достаточной эффективностью против базидиомицетов. Ингибирующий эффект триазолов по отношению к базидиомицетам может быть существенно повышен путем введения в состав антисептика антиоксидантов или хелаторов металлов. Примером натурального антиоксиданта

является кофеин (1,3,7-триметилксантин), который и сам обладает фунгицидными свойствами благодаря способности вызывать изменения в структуре клеточных стенок грибов. Комбинированные составы на основе пропиконазола с кофеином имеют ярко выраженный синергетический эффект и способны эффективно ингибировать развитие базидиальных дереворазрушающих грибов.

Для консервирования древесины в наиболее тяжелых условиях эксплуатации широко используются металл-азольные комплексы. Препараты, состоящие из пропиконазола или тебуконазола в сочетании с ацетатом меди, например $\text{Cu}(\text{tebuconazole})_2(\text{OAc})_2$, демонстрируют значительно более высокую ингибирующую способность по сравнению с исходными компонентами поотдельности. Древесина, пропитанная антисептиком медь-азольного ряда, окрашивается в коричневато-зеленый цвет.

Несмотря на то, что антисептики группы триазолов являются одними из наименее опасных для окружающей среды, их широкое применение ограничивается возможностью снижения защитных свойств ввиду биодеструкции в процессе эксплуатации пропитанной древесины. Это связано со способностью отдельных разновидностей протеобактерий (*Alcaligenes*, *Enterobacter*, *Pseudomonas*, *Ralstonia* и др.) разлагать некоторые органические фунгицидные соединения, такие, например, как IPBC, пропиконазол и хлороталонил. Пропиконазол и тебуконазол также частично деградируют грибом *Episcium purpurascens*. С другой стороны, биоразложение антисептиков открывает возможности для экологически чистой утилизации пропитанной древесины по истечении срока службы.

В целом консерванты на основе меди являются бесспорным лидером среди средств, предназначенных для долгосрочной защиты древесины в процессе ее эксплуатации. Высокая эффективность медьсодержащих защитных средств против грибов-деструкторов древесины известна давно, однако в последние десятилетия связаны с пересмотром традиционных рецептур. Если в прошлом веке наиболее часто использовались неорганические медьсодержащие соединения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuO , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, соли типов Cu/Cr , $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{B}$, $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{As}$, $\text{Ammonia}/\text{Cu}/\text{As}$, $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{B}/\text{Zn}$), то в настоящее время наибольший интерес представляют органические медьсодержащие средства, такие как бис/N-циклогексил-диациениум-оксид меди (Cu-HDO), 8-хинолинолат меди, различные нафтенаты и аммонийные карбоксилаты (например, аммиачный цитрат меди).

Основной проблемой применения защитных средств на основе меди является существо-

вание достаточно обширной группы медь-толерантных грибов. К ним относятся в основном целлюлозуразрушающие макромицеты, использующие для деполимеризации целлюлозы реакцию Фентона. Это связано с их способностью выделять щавелевую кислоту, под воздействием которой образуется кристаллический оксалат меди. Оксалат нерастворим в воде, и ингибирующий эффект меди в данной форме существенно снижается [2]. Поэтому для обеспечения комплексной защиты древесины от всего спектра поражающих ее грибов практикуется использование медьсодержащих защитных средств совместно с введенными в их состав со-биоцидами. Поглощения медьсодержащих защитных средств, рекомендованные Американской ассоциацией защиты древесины, приведены в таблице.

Рекомендованные поглощения медьсодержащих антисептиков в древесине

Медь-содержащий антисептик	Со-биоцид	Рекомендуемое поглощение, кг/м ³ , при эксплуатации древесины	
		без контакта с грунтом	в контакте с грунтом
ACC	–	4,0	8,0
ACQ-A, B, D	DDAC	4,0	6,4–9,6
ACQ-C	ADBAC	4,0	6,4–9,6
ACZA	Zn, As	4,0	6,4–9,6
CCA-C	As	4,0	6,4–9,6
CA-B	триазол	1,7	3,3–5,0
CX-A	HDO, H ₃ BO ₃	3,3	–
Нафтенат меди водный	–	1,1	1,8
Нафтенат меди масл.	–	0,6	1,0–2,4

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям возможностей использования нанотехнологий в сфере защитной обработки древесины. В настоящее время изучаются противогрибковые свойства композиций на основе наночастиц серебра, алюминия, меди, цинка. Экспериментально доказано, что фунгицидные свойства нанобиоцидов со средним размером частиц 100–200 нм существенно отличаются от свойств соответствующих металлов. Такие средства легко проникают в древесину через поры клеточных стенок, что позволяет обеспечить сквозную пропитку, а также высокую равномерность распределения антисептика по объему сортифта. Особенно перспективным выглядит применение составов на основе микрочастиц меди размером от 10 до 700 нм (так называемые MCQ-антисептики). Карбонат меди в MCQ форме фиксируется в

древесине, образуя октаэдральный комплекс с шестью атомами кислорода и атомом меди в центре. При этом происходит окисление ионами меди Cu²⁺ структурных элементов как целлюлозы и гемицеллюлоз, так и лигнина. В результате медь оказывается устойчиво связанной со всеми компонентами древесины [3].

Микрочастицы получают химическим делением либо путем тонкого механического измельчения и используют в виде водных дисперсий. Таким образом, отпадает необходимость в применении аммиака (аммония), который в традиционных медных консервантах используется для образования растворимых медных комплексов. В результате у древесины, пропитанной MCQ-антисептиком, отсутствует характерный аммиачный запах, снижается ее коррозионная агрессивность, уменьшается вымываемость меди в процессе эксплуатации. Лидером в производстве MCQ-антисептиков является компания Osmose, которая уже начала выпуск данного продукта под маркой MicroPro.

Помимо антисептиков на основе микрочастиц, особого внимания заслуживают натуральные фунгициды, в частности хитозан и эфирные масла. Ежегодный объем выработки хитозана живыми организмами оценивается в (100–200)10⁹ т, а использование этого сырья не превышает 1%. Хитозан эффективен и экологичен, однако его применение ограничивается легкой вымываемостью из древесины [4].

Заключение. Ужесточение требований к экологической безопасности средств химической защиты древесины оказало существенное влияние на рынок антисептиков и послужило толчком для поиска новых высокоэффективных и безопасных биоцидных веществ и композиций.

Литература

1. Reinprecht, L. Fungicides for Wood Protection – World Viewpoint and Evaluation / L. Reinprecht // Faculty of Wood Sciences and Technology. Technical University of Zvolen. – 2001. – 28 p.
2. Green, F. Copper tolerance of brown-rot fungi: oxalic acid production in southern pine treated with arsenic-free preservatives / F. Green, C. A. Clausen // International biodeterioration and biodegradation. – 2005. – Vol. 56. – P. 75–79.
3. Freeman, M. H. A comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronised or dispersed copper systems / M. H. Freeman, C. R. McIntyre // Forest products journal. – 2008. – Vol. 58 (11). – P. 6–27.
4. Mohareb, A. Antifungal activity of different molecular weights of biopolymer chitosan / A. Mohareb // The International Research Group on Wood Protection. – 2008. – 10 p.

Поступила 14.03.2011