

BIOLOŠKA UČINKOVITOST KOVINSKIH KARBOKSILATOV

Franci POHLEVEN, Marko PETRIČ
Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Univerza v Ljubljani,
Slovenija

IZVLEČEK

Kovinski karboksilati se že desetletja uporabljajo v zaščiti lesa. V uporabi so Cu, Zn in Fe naftenati. Delujejo predvsem kot vodoodbojna sredstva ter kot fungicidi in insekticidi.

V zadnjem času uvajamo v zaščito lesa karboksilate, pri katerih je organska komponenta maščobna kislina. Maščobne kisline s 7 do 10 ogljikovimi atomi že same po sebi delujejo fungicidno. Učinkovitost pa jim še poveča kovinska komponenta. So okolju prijazni in netoksični za ljudi.

Biološko učinkovitost smo ugotavljali po evropskih standardih (EN). Fungicidnost smo določali pri 33 bakrovih in cinkovih karboksilatih, insekticidnost in termiticidnost pa pri bakrovem oktanoatu in naftenatu ter cinkovem in železovem naftenatu. Od testiranih karboksilatov so imeli najboljši fungicidni in insekticidni učinek bakrovi in cinkovi naftenati ter bakrov oktanoat. Testirani bakrovi oktanoati so topni v lak bencinu in tudi v vodni raztopini amoniaka. Po enem dnevu impregnacije se dobro fiksirajo v les in ne povečajo gorljivosti lesa.

ABSTRACT

BIO EFFECTS OF METAL CARBOXYLATES

Metal carboxylates have been used as wood preservatives for more than fifty years. Only copper, zinc and iron naphthenates have been commercially applied so far. They have water repellent as well as fungicidal and insecticidal properties.

In the last years, metal carboxylates of saturated fatty acids were introduced. Fatty acids with 7 - 10 carbon atoms already have fungicidal activity by themselves. However, their efficacy is markedly increased in a complex with metal ion. Metal carboxylates are environmentally acceptable and almost not toxic for humans.

Biological efficacy was determined by European standard methods. We studied fungicidal activity of 33 copper and zinc carboxylates and insecticidal and termiticidal activity of copper octanoate and naphthenate and zinc naphthenate. The strongest fungicidal and insecticidal activity showed copper and zinc naphthenates

and copper octanoate. The tested copper octanoates are soluble in white spirit and, moreover in aqueous ammonia solutions. One day after treatment, the observed leaching of carboxylates from wood was very low. The flammability of treated wood was not influenced by the tested substances.

Uvod

Zaradi velike porabe lesa in propadanja gozdov postaja les vse bolj dragocen. Tega dejstva se še posebno zavedamo pri zaščiti lesa. Z lesom in lesnimi izdelki moramo ravnati tako, da jih čim dlje ohranimo v zdravem stanju. Trajnost lesa najbolj učinkovito podaljšamo s kemijsko zaščito. Pred lesnimi škodljivci varujemo les predvsem z globinsko zaščito oziroma z impregnacijo. Seveda pa zaščitna sredstva onesnažujejo okolje in škodljivo delujejo na človeka. Zato, če je le mogoče, se pri zaščiti lesa izogibamo uporabi kemijskih zaščitnih sredstev - insekticidov in fungicidov. Nekemijski ukrepi zaščite imajo prednost pred kemijskimi, kar bo v prihodnosti še bolj aktualno, ko se bodo zahteve po varstvu okolja še zaostriale. V tem smislu se je med strokovnjaki izoblikovalo geslo: "Kemijske zaščite lesa čim manj in le tam, kjer je nujno potrebna" (Willeitner, 1991).

Zaščita lesa v zadnjih letih doživlja korenite spremembe. Nekatera, še pred nedavnim množično uporabljana kemijska zaščitna sredstva, so danes zaradi varstva okolja nezaželeni ali prepovedana (pentaklorfenol, lindan, endosulfan, organske kositrove spojine ter sredstva, ki vsebujejo krom in arzen) (Henningsson, 1983; Richardson in Cox, 1985; Weissenfeld, 1988; Pohleven in Petrič, 1992; Pohleven, 1994).

Ekološka ozaveščenost zahteva razvoj in uveljavljanje naravne zaščite ter raziskave novih, naravi neškodljivih zaščitnih sredstev, ki bi delovala čim bolj selektivno na škodljivce, obenem pa bi bila biološko razgradljiva. Raziskave na področju zaščite lesa v svetu intenzivno potekajo v dveh smereh:

- razvoj in uveljavljanje biološke zaščite,
- razvijanje novih kemijskih sredstev in postopkov zaščite.

Glede na izpostavljenost lesa škodljivcem, je v mnogih primerih kemijska zaščita še vedno nujno potrebna. Klasična zaščitna sredstva se bodo uporabljala tudi v prihodnje, dokler ne bodo razviti primerni

ekološko sprejemljivejši nadomestki. Razvoj novega ekološko primernega zaščitnega sredstva je dolgotrajen proces in lahko traja več kot 10 let.

Pri razvoju novih zaščitnih komponent je zelo pomembna topnost v ustreznih topilih. Ekološko najbolj primerno topilo je voda, vendar pa se mnogo aktivnih komponent zaščitnih sredstev v vodi ne raztaplja. Zaradi tega se uporabljajo razna organska topila. Alternativno ekološko vprašljivim sintetičnim topilom predstavljajo naravna topila kot so terpentinsko olje in alkoholi (Weissenfeld, 1988; Richardson, 1993).

Naša kemijska in lesna industrija v veliki meri še vedno uporabljata nekatera klasična kemijska zaščitna sredstva, kar onesnažuje okolje in otežuje izvoz zaščitnih premazov in lesnih izdelkov na zahodnoevropska tržišča, kjer že veljajo ostrejši naravovarstveni predpisi. Prehod na okolju prijaznejšo zaščito lesa je nujen. Zato smo se odločili za raziskave razvoja zaščitnih sredstev na osnovi soli maščobnih kislin oziroma kovinskih mil.

Kovinski karboksilati se že desetletja uporabljajo v zaščiti lesa. V uporabi so Cu, Zn in Fe naftenati, kjer karboksilatno komponento predstavljajo naftenske kisline (ciklopentanske karboksilne kisline). Delujejo predvsem kot vodoodbojna sredstva ter kot fungicidi in insekticidi. So okolju prijazni in netoksični za ljudi. LD₅₀ za bakrov naftenat je 6000 mg/kg (Perkov in Ploss, 1993).

V zadnjem času pa uvajajo v zaščito lesa karboksilate, pri katerih je organska komponenta maščobna kislina. Maščobne kisline s 7 do 10 ogljikovimi atomi že same po sebi delujejo fungicidno (Schmid, 1984). Učinkovitost pa jim še poveča kovinska komponenta. Testirani bakrovi oktanoati so topni v lak bencinu in tudi v vodni raztopini amoniaka (Pohleven in sod., 1994).

Material in metode:

Nekatere kovinske karboksilate smo sintetizirali v našem laboratoriju, druge pa smo dobili na Kemijsko-tehnološki fakulteti Slovaške tehniške univerze v Bratislavi, s katero že vrsto let sodelujemo.

Za hitro oceno fungicidnega delovanja posamezne komponente smo uporabljali hitre teste na gojišču iz krompirjevega glukoznega agarja (PDA). Ti testi so nam rabili zgolj za orientacijo in selekcijo potencialnih učinkovin za nadaljnja testiranja. Spojine, ki so na gojišču pri nizki koncentraciji imele najbolj izražen fungicidni učinek (bakrovi in cinkovi karboksilati ter njihovi adukti piridina in kofeina), smo testirali še na impregniranih lesnih vzorcih po evropski metodi (EN 113). Koncentracija karboksilatov je bila 2% glede na kovinsko komponento. Kot topilo je bil lak bencin ali vodna raztopina amoniaka (0,29%).

Insekticidnost smo določali po standardu EN 46, termiticidnost pa po EN 117 in to za bakrov oktanoat in naftenat ter cinkov in železov naftenat. Fiksacijo oziroma izpiranje nekaterih kovinskih karboksilatov iz lesa smo določali po DIN 52 172. Spremembo gorljivosti oziroma vnetljivosti s kovinskimi karboksilati impregniranega lesa pa smo ugotavljali po Harrisonovi metodi (ASTM:E 69-50, 1965).

Rezultati:

Biološka aktivnost posameznih bakrovih in cinkovih karboksilatov je odvisna od koncentracije in dolžine karboksilatnega liganda. Od 33 testiranih bakrovih in cinkovih karboksilatov smo s hitrim testom na agarju selekcionirali za nadaljnja testiranja 11 kovinskih karboksilatov, ki imajo že pri koncentraciji 1×10^{-3} do 1×10^{-4} mol/l ustrezni fungicidni učinek. S temi snovmi smo nato impregnirali lesne vzorce in po metodi EN 113 določali njihove fungicidne lastnosti v lesu.

Ugotovili smo, da so kot fungicidna komponenta v zaščitnih sredstvih zelo primerne naslednje snovi: bakrov in cinkov oktanoat, bakrov 2-etilheksanoat ter bakrov, cinkov in železov naftenat, ki pa se že vrsto let uporabljajo v zaščiti lesa.

Kovinski karboksilati z adukti piridina ali kofeina, ki so s hitrim testom pokazali dobre fungicidne lastnosti, zaradi slabše obstojnosti po metodi EN 113 niso imeli zadovoljivega fungicidnega učinka in zato niso primerni za dolgotrajno zaščito lesa. Lahko pa bi jih uporabili kot antimikotike v medicini in veterini (Melnik, 1982).

Termiticidnost smo določali po standardu EN 117. Tako bakrov, cinkov in železov naftenat, kot bakrov oktanoat in 2-etilheksanoat so pri testiranju pokazali tudi termiticidno delovanje, medtem ko še preizkušamo insekticidnost. Preliminarni rezultati kažejo, da imajo omenjeni kovinski karboksilati ob termiticidnem delovanju tudi insekticidne lastnosti.

Pri zaščiti lesa je zelo pomembno, da se zaščitno sredstvo dobro fiksira v lesu. Novo razviti bakrov oktanoat in 2-etilheksanoat se odlikujeta po dobri fiksaciji, še posebno, če sta v vodni raztopini amoniaka. Dan po fiksaciji je izpiranje iz lesa manjše od 2 %. Nekaj slabša je fiksacija v lesu, če je topilo lak bencin. Najslabše pa se fiksira bakrov naftenat, saj smo še po enem mesecu izmerili več kot 5% izpiranje iz lesa.

Pri preizkušanju gorljivosti impregniranega lesa smo ugotovili, da kovinski karboksilati bistveno ne spremenijo vnetljivosti lesa, kar je zelo pomembno za uporabo zaščitenega lesa.

Diskusija in sklep

Naftenati se komercialno uporabljajo pri zaščiti lesa že več kot 50 let predvsem kot fungicidi in v protitermitski zaščiti. So okolju prijazna zaščitna sredstva, ki delujejo tudi vodoodbojno. Najbolj pogosto uporabljamo bakrov naftenat, ki les obarva zeleno in cinkov naftenat, ki je brezbarven. Slaba stran naftenatov je, da so topni v organskem topilu (lak bencin), da obarvajo les ter so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi. Zaradi velikih molekulskih mas naftenskih kislin so relativno dragi. Pri izpiranju pa smo tudi ugotovili slabo fiksacijo v lesu (Čop, 1994).

Novo razviti kovinski oktanoati pa so topni tudi v vodni raztopini amoniaka (Pohleven in sod., 1994) in se ob dobrih fungicidnih in insekticidnih lastnostih tudi dobro in hitro fiksirajo v lesu (Čop, 1994). Les impregniran s kovinskimi karboksilati ne spremeni gorljivosti lesa (Štangelj, 1994).

Kovinski karboksilati imajo dvojni biološki učinek na živo celico. Maščobne kisline se po eni strani vgrajujejo v celične membrane in vplivajo na fiziologijo celične membrane in tako direktno na transportne procese. Po drugi strani pa je vpliv kovinskih kelatov (baker) na presnovne procese v sami celici na ravnini proteinov oz encimov. Znan je inhibitorni učinek bakrovih ionov na encimske procese v glivni celici (Zabel in Morrell, 1992; Eaton in Hale, 1993)

Kovinske soli maščobnih kislin pa so kot mila okolju in človeku prijazno zaščitno sredstvo. Opravljene raziskave omogočajo prehod na polindustrijsko proizvodnjo in predstavljajo zamenjavo ekološko manj primernih zaščitnih sredstev kot so naftenati, kreozotno olje, organske kositrove spojine in sredstva, ki vsebujejo krom. Tako je razvoj tega zaščitnega sredstva pomemben z vidika zmanjševanja obremenitve okolja.

Viri:

- Eaton, R. A., Hale, M. D. C.: Wood: Decay, Pests and Protection.- (1993), Chapman & Hall, London.
- Čop, S.: Določanje izpirljivosti bakrovih karboksilatov iz lesa.- (1994), Biotehniška fakulteta, Ljubljana.
- Henningsson, B.: Environmental Protection and Health Risks in Connection with the Use of Creosote.- Holz als Roh- u. Werkstoff, 41 (1983), 471-475.
- Melnik, M., Anderova, M., Halko, M.: Copper(II) Carboxylates and their Antimicrobial Effect.- Inorganica Chemica Acta, 67 (1982), 117-120.
- Perkow, W., Ploss, H.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel.- (1993), Paul Parey, Berlin.
- Pohleven, F.: Zaščita lesa in okolje.- V: Zbornik Okolje v Sloveniji, (Ed. A. Lah), (1994), 594-596. Ljubljana.
- Pohleven, F., Petrič, M.: Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci.- Nova proizvodnja, 3 (1992), 94-100. Ljubljana.
- Pohleven, F., Šentjerc, M., Petrič, M., Dagarin, F.: Investigations of Ammoniacal Copper(II) Octanoate in Aqueous Solutions and its Determination in Impregnated Wood.- Holzforschung, 5, 48 (1994), 371-374.
- Richardson, B.A., Cox, T. R. G.: The Future for Chromium in Wood Preservation.- Document No: IRG/WP 3332 (1985).
- Richardson, B. A.: Wood Preservation.- (1993), E & FN Spon, London.
- Schmid, E. L.: Influence of Aliphatic Acids on Spore Germination of Wood Decay Fungi.- The Inter. Res. Group on Wood Preserv. Document No: IRG/WP 2224, (1984).
- Štangelj, A.: Vpliv zaščitnih sredstev za les na osnovi karboksilatov na gorljivost lesa.- (1994), Biotehniška fakulteta, Ljubljana.
- Weissenfeld, P.: Holzschutz ohne Gift? (1988), Ökobuch Verlag, Staufen.
- Willeitner, H.: Wo steht der Holzschutz heute? Holz als Roh-u. Werkstoff, 49 (1991), 41-46.
- Zabel, R. A., Morrell, J. J.: Wood Microbiology : Decay and Its Prevention.- (1992), Academic Press, Inc., San Diego.
- : Holzschutzmittel.- Gütezeichen RAL, Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung, 1985, 1-13.