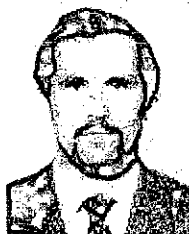


УДК 630*841

Ю.А. ВАРФОЛОМЕЕВ, Т.М. ПОРОМОВА, Н.Б. БИРЮЛИНА
ЦНИИМОД

Варфоломеев Юрий Александрович родился в 1953 г., окончил в 1975 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой инженерных конструкций и архитектуры Архангельского государственного технического университета. Имеет около 200 научных трудов в области повышения эксплуатационной надежности деревянных конструкций и защитной обработки древесины экологически безопасными методами.



Поромова Таисья Михайловна родилась в 1938 г., окончила в 1960 г. Пермский государственный университет, старший научный сотрудник лаборатории защиты древесины ЦНИИМОД. Имеет более 50 научных трудов в области защитной обработки древесины.



Бирюлина Наталья Борисовна родилась в 1968 г., окончила в 1991 г. С.-Петербургский государственный университет, аспирант-заочник ЦНИИМОД.



БИОЗАЩИТНЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПРЕПАРАТА ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ

Определена защищающая способность консерванта К-45 по отношению к плесневым, деревоокрашивающим и дереворазрушающим грибам; установлена зависимость выделения из консерванта фтористого водорода от температуры окружающего воздуха.

The protective ability of K-45 preservative is specified as applied to mold, wood-destroying and wood-staining fungi. The dependence of hydrogen fluoride liberation from the preservative on the ambient air temperature has been stated.

В нашей стране препараты для консервирования древесины поставляются потребителям в основном в виде отдельных компонентов. Наличие большого числа поставщиков создает серьезные проблемы при комплектации химического сырья, его транспортировке, складировании и т. п. Кроме того, при дозировании биологически активных компонентов непосредственно на месте потребления резко повышается вероятность загрязнения окружающей среды. За рубежом препараты для консервирования древесины поставляют потребителям в готовой форме. Анализ их рецептур показывает, что в настоящее время наиболее широко применяют препараты на основе аммиачного арсената меди, цинка, кислого хромата меди.

В лаборатории защиты древесины ЦНИИМОД проведены исследования по замене высокотоксичных компонентов соединениями, менее опасными в экологическом отношении и не уступающими им по защищающей способности. В результате данных исследований разработан препарат марки К-45, предназначенный для защиты древесины от поражения грибами. Составными компонентами его служат соли железа, фтора и технологические добавки. Препарат обеспечивает надежную защиту от дереворазрушающих, плесневых и деревоокрашивающих грибов, а также окрашивает древесину в серый цвет без добавления пигмента, что позволяет рекомендовать его для реставрационно-ремонтных работ на объектах деревянного зодчества.

При создании препарата использовано явление синергизма, заключающееся во взаимном усилении активности совместно применяемых слабых в биологическом отношении компонентов. Усиление вызвано их действием на одно и то же звено или на различные звенья жизнедеятельности грибов. Поэтому необходимо знать принцип действия защитных средств и их компонентов на живые клетки. Защищающая способность предлагаемого препарата обусловлена солями фтора, железа, а также соединением четвертичного аммония, представляющего собой поверхностно-активное вещество (ПАВ), в котором атомы водорода замещены на радикалы с прямой цепью алкидных остатков C_5-C_{18} .

В процессе взаимодействия фторсодержащего соединения (ФС) с водой выделяется фтороводород HF, относящийся к токсичным продуктам. Основной мишенью действия фторидов является в первую очередь клеточная мембрана. Фториды нарушают проницаемость мембран, ингибируют дыхание растений, вызывают изменение липидного обмена и содержания сахаров, дезорганизуют работу рибосомных систем*.

Компонент антисептика, представляющий собой ПАВ, благодаря высокой адсорбционной способности легко проникает в мембраны, связывается с фосфолипидами, ингибирует дыхание. Под действие ПАВ происходит

* Варфоломеев Ю.А., Костина Е.Г. Влияние антисептиков на структуру жизнедеятельности клеток микроорганизмов // Деревообаб. пром-сть. - 1992. - № 3. - С. 4 - 5.

распад целлюлозоразрушающего ферментативного комплекса гриба на составляющие части.

Неорганические соли металлов влияют на деление клеток, изменяя структуру хромосом.

Токсичность предлагаемого препарата и его основных компонентов по отношению к деревоокрашивающим, плесневым и дереворазрушающим грибам определяли при испытании монокультур спор на сусло-агаровой питательной среде. В стерилизованную в автоклаве при давлении пара (0,1±0,01) МПа в течение 20 мин питательную среду добавляли необходимое количество препарата в соответствии с заданными концентрациями и разливали по 20 мл в чашки Петри. Застывшую среду инокулировали в пяти местах по схеме «конверта» путем уколов иглой через приоткрытую чашку. Для инфицирования брали 30-суточные культуры грибов синевы *Alternaria humicola* и плесени *Trichoderma harzianum*, выращенные на солодовом агаре. После посева культуры чашки выдерживали при температуре 20...22 °С и влажности 70 %. За развитием грибов наблюдали ежедневно в течение пяти суток, фиксируя время появления колоний грибов, их диаметр и др. характеристики. Испытания проведены в трех повторениях, результаты их представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Защищающая способность препарата К-45 по отношению к *Alternaria humicola*

| Вариант | Массовая доля компонента, % | | Концентрация, % | Средний диаметр колоний, мм, при продолжительности испытаний, сут | | | | | | | |
|-----------|-----------------------------|-----|-----------------|---|----|----|----|----|-----------|----|----|
| | ФС | ПАВ | | 1 | 2 | 3 | 4 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 78,7 | 0,3 | 0,01 | 0 | 13 | 22 | 30 | 34 | Срастание | | |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 74,7 | 0,3 | 0,01 | 0 | 12 | 20 | 28 | 34 | Срастание | | |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 53,4 | 0,3 | 0,01 | 0 | 13 | 23 | 30 | 34 | Срастание | | |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 2 | 3 | 10 | 11 | 12 | 12 |
| 4 | 50,0 | 2,0 | 0,01 | 0 | 11 | 18 | 25 | 34 | Срастание | | |
| | | | 0,10 | 0 | 4 | 8 | 11 | 22 | 24 | 26 | 28 |
| 5 | 28,0 | 2,0 | 0,01 | 0 | 12 | 23 | 30 | 34 | Срастание | | |
| | | | 0,10 | 0 | 1 | 2 | 6 | 15 | 17 | 18 | 21 |
| 6 | 47,0 | 5,0 | 0,01 | 0 | 11 | 19 | 26 | 34 | Срастание | | |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 25,0 | 5,0 | 0,01 | 0 | 12 | 21 | 27 | 34 | Срастание | | |
| | | | 0,10 | 0 | 1 | 2 | 3 | 13 | 16 | 17 | 19 |
| Контроль* | - | - | - | 0 | 16 | 25 | 33 | 34 | Срастание | | |

* Контрольный образец здесь и далее, в табл. 2, 3, без добавления антисептика.

Таблица 2

**Защищающая способность препарата К-45 по отношению
к *Trichoderma harzianum***

| Вариант | Массовая доля компонента, % | | Концентрация, % | Средний диаметр колоний, мм, при продолжительности испытаний, сут | | | | | | | |
|----------|-----------------------------|-----|-----------------|---|----|----|-----------|-----------|----|----|----|
| | ФС | ПАВ | | 1 | 2 | 3 | 4 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 78,7 | 0,3 | 0,01 | 0 | 25 | 34 | Срастание | | | | |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 7 | 9 | 11 |
| 2 | 74,7 | 0,3 | 0,01 | 0 | 26 | 34 | Срастание | | | | |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 2 | 16 | 18 | 20 | 22 |
| 3 | 53,4 | 0,3 | 0,01 | 0 | 26 | 34 | Срастание | | | | |
| | | | 0,10 | 0 | 22 | 34 | | | | | |
| 4 | 50,0 | 2,0 | 0,01 | 0 | 15 | 30 | 34 | Срастание | | | |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 2 | 5 | 9 | 10 | 10 | 11 |
| 5 | 28,0 | 2,0 | 0,01 | 0 | 22 | 34 | Срастание | | | | |
| | | | 0,10 | 0 | 11 | 15 | 16 | 18 | 19 | 19 | 21 |
| 6 | 47,0 | 5,0 | 0,01 | 0 | 5 | 5 | 6 | 10 | 12 | 13 | 13 |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 7 | 25,0 | 5,0 | 0,01 | 0 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 13 | 13 |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| Контроль | - | - | - | 0 | 24 | 34 | Срастание | | | | |

По аналогичной методике определено воздействие препарата на деструктурирующие грибы *Coniophora cerebella* в колбах с сусло-агаровой средой. Наблюдения за развитием гриба производили раз в неделю в течение пяти недель. Фиксировали средний диаметр колонии. Динамика роста колонии показана в табл. 3.

При анализе данных, отражающих динамику роста колоний грибов синевы и плесени, установлено, что в контрольных чашках грибы прорастают на вторые сутки; в последующем прирост колоний плесневого гриба идет быстрее, их срастание зафиксировано уже на третьи сутки. Колонии гриба синевы развиваются медленнее и срастаются лишь на восьмые сутки.

Добавка раствора антисептика с концентрацией 0,01 % незначительно влияет на рост гриба. Исключение составляют варианты 6 и 7, где некоторое подавление роста грибов связано с увеличением в составе препарата доли ПАВ. При увеличении концентрации до 0,10 % во всех случаях происходит подавление роста гриба. Следует отметить варианты 1, 2 и 6, в которых к концу испытаний рост плесневого гриба значительно подавлен, а развитие гриба синевы полностью остановлено. Эффективность данных препаратов связана прежде всего со значительным содержанием основного токсичного компонента – фтористой соли (варианты 1 и 2). В опыте по варианту 6 проявляется совместное воздействие компонентов препарата на развитие гриба с эффектом их взаимного усиления.

Таблица 3

**Защищающая способность препарата К-45 по отношению
к *Coniophora cerebella***

| Вариант | Массовая доля компонента, % | | Концентрация, % | Средний диаметр колоний, мм, при продолжительности испытаний, нед. | | | | |
|----------|-----------------------------|-----|--------------------|---|----|-----|-----|-----|
| | ФС | ПАВ | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 78,7 | 0,3 | 0,01 | 20 | 70 | 95 | 110 | 110 |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 74,7 | 0,3 | 0,01 | 25 | 80 | 105 | 110 | 110 |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 53,4 | 0,3 | 0,01 | 35 | 90 | 105 | 110 | 110 |
| | | | 0,10 | 0 | 12 | 25 | 45 | 50 |
| 4 | 50,0 | 2,0 | 0,01 | 25 | 70 | 100 | 110 | 110 |
| | | | 0,10 | 0 | 0 | 12 | 25 | 30 |
| 5 | 28,0 | 2,0 | 0,01 | 25 | 60 | 65 | 100 | 110 |
| | | | 0,10 | 23 | 55 | 60 | 75 | 83 |
| 6 | 47,0 | 5,0 | 0,01 | 10 | 15 | 30 | 35 | 58 |
| | | | 0,10 | 12 | 25 | 35 | 38 | 43 |
| 7 | 25,0 | 5,0 | 0,01 | 19 | 55 | 95 | 110 | 110 |
| | | | 0,10 | 20 | 35 | 45 | 45 | 65 |
| Контроль | - | - | - | 30 | 65 | 95 | 110 | 110 |

Примечание. При диаметре колонии 110 мм наблюдается полное обростание грибом поверхности питательной среды.

При увеличении концентрации антисептика наблюдается наиболее заметный рост защищающей способности, особенно, по отношению к грибу синевы.

Анализ приведенных в табл. 3 данных показывает, что предлагаемые препараты по отношению к дереворазрушающим грибам в низких концентрациях мало эффективны. Десятикратное увеличение концентрации приводит к подавлению роста гриба в вариантах 1 и 2, что связано с воздействием выделяющегося фтористого водорода – основного токсичного продукта. Зафиксировано также влияние ПАВ на подавление роста данного вида гриба.

Каждая операция пропитки древесины защитным препаратом характеризуется эмиссией вредных веществ в окружающую среду. Нами проведены санитарно-химические исследования эмиссии фтористого водорода из 10 %-х водных растворов фторсодержащих антисептических препаратов К-45-1, К-45-2, К-45-6. Для сравнения использовали данные по эмиссии для ранее разработанного в ЦНИИМОД антисептика К-12 и серийно выпускаемого промышленностью технического кремнефторида аммония (КФА). Испытания проводили при различной температуре в стеклянных камерах, покрытых внутри парафином для предотвращения эрозии стекла. Воздух из камеры отбирали с помощью аспирационного устройства через поглотитель.

Таблица 4

Эмиссия HF из антисептиков в зависимости от температуры

| Температура в камере, °С | Продолжительность испытаний, сут | Эмиссия HF, мг/м ³ , из антисептика | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|--|------|--------|--------|--------|
| | | КФА | К-12 | К-45-1 | К-45-2 | К-45-6 |
| 5 | 1 | 0,06 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| 20 | 1 | 0,09 | 0,05 | 0,05 | 0,03 | 0,03 |
| | 2 | 0,07 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| | 3 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| 35 | 1 | 0,12 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,03 |

тельный раствор. Методика основана на реакции HF с ализаринкомплексонатом лантана с образованием тройного комплексного соединения сиренево-синего цвета. Полученные средние арифметические значения эмиссии представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что с ростом температуры выделение HF увеличивается. Максимальная эмиссия наблюдается в первые сутки эксперимента, причем у КФА эмиссия наибольшая, а у модификации К-45-6 – наименьшая.

Препарат марки К-45 имеет эмиссию HF меньшую, чем у К-12. Концентрация HF, выделяющегося из водных 10 %-х растворов испытанных антисептиков, не превышает предельно допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005 – 88 в воздухе рабочей зоны и для КФА (по фтору) составляет 0,2 мг/м³ (среднесменная) и 1,0 мг/м³ (максимальная).

Полученные нами результаты позволяют охарактеризовать препарат К-45 как менее опасный в экологическом отношении по сравнению с другими фторсодержащими средствами защиты древесины. На основании проведенных микологических испытаний можно сделать вывод, что К-45 проявляет защитное действие на требуемом уровне по отношению к деревоокрашивающим, плесневым и дереворазрушающим грибам и не уступает по эффективности известным средствам.

Поступила 7 марта 1996 г.