

УДК 541.183.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ КОМБИНИРОВАННЫХ АНТИСЕПТИКОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ И ИХ ВОДНАЯ ТОКСИЧНОСТЬ

Н.А. Зубарева, Ю.А. Варфоломеев*, Н.Б. Бирюлина*, Е.И. Собко*, О.П. Попов*

(кафедра физической химии)

Методом ИК-спектроскопии изучены препараты антисептирования древесины, имеющие в своем составе биоактивные ингредиенты. На основе анализа спектральных данных установлено, что фторсодержащий компонент основного вещества взаимодействует с технологическими добавками. Результаты биотестирования показали, что введение указанных добавок, несмотря на их токсичность, повышает экологическую безопасность предлагаемых антисептиков.

Для защиты древесины от биопоражения с 1935 г. применяли водорастворимые антисептики на основе солей щелочных металлов полихлорфенолов в виде монопрепаратов или в композициях с другими биоактивными веществами [1]. Наиболее распространенным из них являлся пентахлорфенолят натрия (ПХФН). Однако из-за обнаружения в хлорфенольных продуктах примесей диоксида, чрезвычайно опасного для человека и окружающей среды [2], применение препаратов на основе ПХФН было запрещено во многих странах [3]. Это оказало существенное влияние на производство пиломатериалов в России, являющейся самым крупным поставщиком лесопроductии на мировом рынке. Возникла необходимость в создании отечественных бесхлорфенольных антисептиков для древесины, поскольку ранее в нашей стране производили и использовали только ПХФН. В ЦНИИ механической обработки древесины разработаны бесхлорфенольные антисептики с такими биоактивными ингредиентами, как фтор, амины, соединения четвертично замещенного аммония и др. [3].

Фторсодержащие соединения (фтористый натрий, кремнефтористый аммоний, кремнефтористый натрий) токсичны. Обычно они применяются в комбинированных антисептиках различного назначения [3]. Их растворы хорошо проникают в древесину, не изменяют ее цвет, не снижают прочность, способность к склеиванию и окрашиванию. Основным недостатком антисептиков на основе большинства фтористых соединений является выделение фтористого водорода, вследствие чего снижается их защищающая способность. Это ограничивает область использования данных препаратов.

Замена фтористых соединений в комбинированном антисептике на более безопасные в экологическом отно-

шении ингредиенты, не снижающие биоактивность композиции, позволяет улучшить санитарно-гигиенические характеристики новых препаратов "К-45-1" и "К-45-2". В качестве технологических добавок были использованы соединения четвертичного аммония и аминов, обладающие высокой бактерицидной и фунгицидной активностью. Препараты представляют собой порошки бурого цвета, растворимые в воде с образованием дисперсий, имеющие приятный запах.

В настоящей работе исследовали химическое взаимодействие компонентов комбинированных бесхлорфенольных антисептиков, поскольку это существенно влияет на их эксплуатационные свойства. Изучали также воздействие предлагаемых препаратов на гидробионты, что является их важнейшей экологической характеристикой, без которой невозможно организовать серийное производство и применение новых химических продуктов.

Взаимодействие компонентов в антисептиках изучали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре "UR-20". Были получены спектры препаратов "К-45", являющихся основой для разработанных антисептиков "К-45-1", "К-45-2" и "К-12" (аналог "К-45", ранее внедренный в промышленное производство). Образцы готовили в виде таблеток основного вещества, спрессованного с безводным KBr в соотношении 1 : 50. Для сравнения использовали спектр препарата $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (КФА) [4], снятый в аналогичном режиме (суспензия основного вещества в вазелиновом масле).

На рисунке приведены спектры препаратов КФА, "К-12" и "К-45". В спектре КФА (кривая 1) выделяют [5, 6] высокочастотную ($4000 - 700 \text{ см}^{-1}$) и низкочастотную ($700 - 400 \text{ см}^{-1}$) области. Высокочастотную область спектра соотносят с колебаниями катиона аммония.

*ЦНИИ МОД

Полосы 3333, 3065 см^{-1} относят к валентным, а полосы 1450, 1300 см^{-1} – к деформационным колебаниям группы $[\text{NH}_4]^+$. Колебания в низкочастотной области спектра соотносят с колебаниями кремнефтористого аниона. Полоса 726 см^{-1} соответствует валентному колебанию, а полоса 482 см^{-1} – деформационному колебанию группы $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

По литературным данным [5, 6], свободные ионы аммония и кремнефторида имеют характеристические частоты, приведенные ниже.

Ион	$\nu, \text{см}^{-1}$	
	валентная	деформационная
$[\text{NH}_4]^+$	3145	1400
$[\text{SiF}_6]^{2-}$	741	483

Отличие характеристических частот поглощения в КФА от частот поглощения свободных ионов объясняется влиянием типа связи “катион – анион” непосредственно в веществе, а именно электростатическими силами взаимодействия.

В спектре препарата “К-12” (рисунок, кривая 2), имеющего в своем составе в качестве основного вещества КФА и технологические добавки в виде мочевины и ортофосфорной кислоты, в высокочастотной области спектра проявляется широкая полоса поглощения, в которой можно выделить несколько максимумов полос поглощения: 3505, 3160 и 3065 см^{-1} . Их можно соотнести с валентными колебаниями аминогрупп в мочеvine. Смещение максимума полосы поглощения одной из полос, характерных для аминогрупп (3160 см^{-1}), в низкочастотную область по сравнению с максимумом полосы поглощения в мочеvine для несвязанных аминогрупп [7] позволяет отнести данную полосу поглощения к полосам, характерным для связанных аминогрупп.

Полоса 3065 см^{-1} соответствует одному из валентных колебаний $[\text{NH}_4]^+$. Четкие максимумы полос поглощения 3333 см^{-1} иона аммония и 1683 см^{-1} группы $>\text{C}=\text{O}$ мочевины в спектре не проявились, что обусловлено, по видимому, наложением полос этих ионов на широкие полосы поглощения аминогруппы мочевины и полос поглощения основного вещества.

Полоса 1465 см^{-1} соответствует колебанию группы $>\text{C}-\text{N}<$ в мочеvine, полоса 1445 см^{-1} – деформационному колебанию группы $[\text{NH}_4]^+$. Введенная в качестве добавки ортофосфорная кислота должна давать полосу поглощения в области 1100 – 900 см^{-1} [6, 7]. С неорганическими фосфатами идентифицируют полосу поглощения 980 см^{-1} [5, 8]. Полосы поглощения 1130 и 970 см^{-1} , наблюдаемые в спектре исследуемого вещества следовательно можно соотнести с полосами поглощения фосфатных групп. Смещения мак-

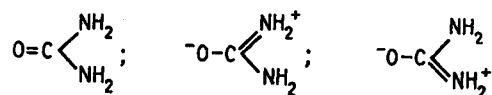
симумов полос поглощения фосфатных групп в этом спектре по сравнению с литературными данными могут быть вызваны взаимодействием ионов фосфатных групп с кремнефторидом аммония и мочевиной, входящими в состав антисептика. В низкочастотной области спектра выделяются валентные (775 см^{-1}) и деформационные (495 см^{-1}) колебания кремнефторида.

Смещения максимумов полос поглощения в спектре “К-12” как по сравнению со спектром КФА, так и по сравнению с литературными данными [4] возможно обусловлено взаимодействием между данными компонентами.

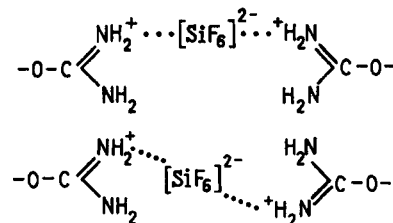
Поскольку в кислой среде основные группы $-\text{NH}_2$ способны присоединить протон, то вероятно образование следующей структуры, характерной для связанной аминогруппы:



Уменьшение $\nu_{>\text{C}-\text{N}<}$ также свидетельствует о возможности координации через атом азота. Поскольку мочевины существует в виде трех резонансных структур



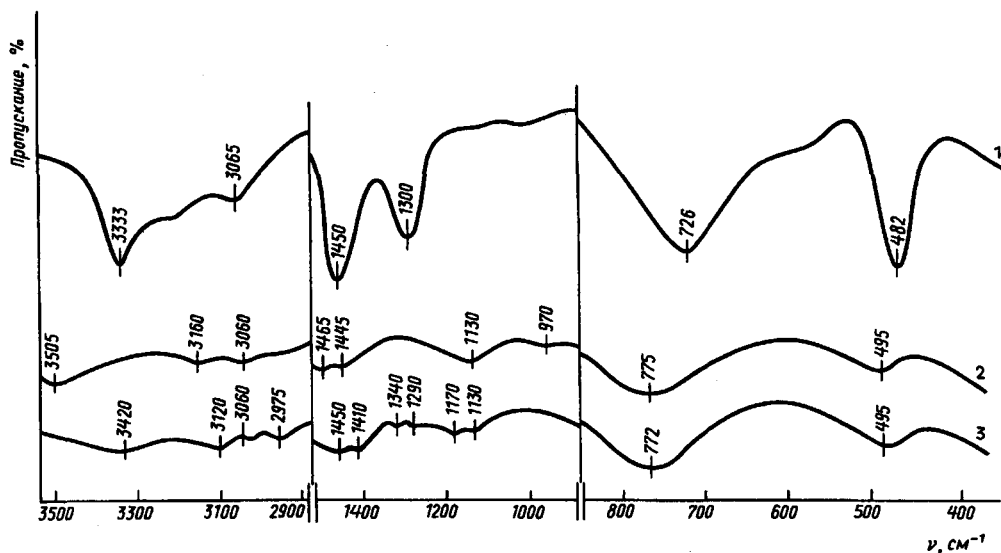
то также вероятно образование ассоциатов нижеприведенного типа.



Предлагаемые модели могут охарактеризовать ингибирование разложения $[\text{SiF}_6]^{2-}$ в древесине на более токсичные в экологическом аспекте компоненты. В спектре препарата “К-45” (рисунок, кривая 3), содержащего КФА, соду и ряд органических соединений, имеющих в своем составе аминогруппы, положение максимума полосы поглощения аммиачной группы не меняется (3060 см^{-1}).

Таблица 1
Результаты биотестирования антисептиков

Препарат	Граничная концентрация, мг/л			
	ЛК ₀	ЛК ₅₀	ЛК ₁₀₀	ПДК
КФА	0.010	0.355	0.500	0.001
К-45-1	0.521	0.724	2.000	0.048
К-45-2	0.349	0.489	1.000	0.031



Спектры: 1 – КФА в вазелиновом масле, 2 – К-12, 3 – К-45 в бромиде калия

Появляется новая полоса 2975 см^{-1} , соответствующая кремнефтористому натрию (Na_2SiF_6) [5], который образуется в результате химической реакции между КФА и содой в процессе приготовления антисептика. Полосы 3420 и 3120 см^{-1} соответствуют связанным аминогруппам [9]. В области $1450 - 1130\text{ см}^{-1}$ наблюдаемые полосы поглощения не могут быть отнесены однозначно к колебаниям той или иной группы из-за наложения максимумов полос поглощения ряда органических соединений, введенных в качестве технологических добавок (четвертичные соединения аммония и амины), которые имеют полосы поглощения в этой области.

В области низких частот замечено смещение полос поглощения кремнефтористого иона ($772, 495\text{ см}^{-1}$). Таким образом, сравнивая спектры чистого КФА, препаратов “К-45” и “К-12”, можно сделать предположение о том, что при механическом смешивании компонентов препаратов “К-45” и “К-12”, происходит ассоциирование кремнефтористых анионов аминогруппами



Действие входящих в состав препаратов КФА, “К-12” и “К-45” (модификации 1 и 2) фторидов на клетки живых организмов приводит к изменению проницаемости мембран, ингибированию клеточного дыхания, изменению метаболизма аминокислот. Соединения четвертичного аммония и аминов влияют на активность оксидаз, дегидрогеназ, АТФ-азы [3]. Взаимодействие основного вещества антисептиков с технологическими добавками позволяет уменьшить токсическое действие фторсодержащего компонента на живую клетку, а следовательно, снизить опасность для экосистем.

Токсикологические характеристики новых препаратов (“К-45-1” и “К-45-2”) изучали методами биотестирования и биоиндикации на гидробионтах. В качестве тест-объектов использовали пресноводных рачков *Dafnia magna* и наиболее часто встречающиеся виды фитопланктона устья р. Северная Двина *Melosira granulata*, *Cyclotella Sp.*, *Asterionella formosa*, *Merismopedia Sp.*, *Gomphosphaeria Sp.*, *Microcystis Sp.*, *Scenedesmus Sp.* Исследования проводили на препаратах “К-45-1”, “К-45-2” и КФА.

Рачки *Dafnia magna* обладают высокой чувствительностью к загрязнениям, легко культивируются, имеют короткий цикл развития. Биотестирование проводили в соответствии с методикой РФ 118-02-90, утвержденной постановлением Госкомприроды СССР № 37 от 06. 08. 90 г. По результатам кратковременных опытов (в течение 96 ч) определяли граничную концентрацию препаратов в воде, при которой рачки не гибнут (ЛК_0), погибает 50% (ЛК_{50}), погибают полностью (ЛК_{100}), испытания на хроническую токсичность позволили определить предельно допустимую в воде рыбохозяйственных водоемов концентрацию антисептиков (ПДК). Полученные данные приведены в табл. 1.

Расположение лесопильных и лесоперерабатывающих предприятий Архангельской области на берегах р. Северная Двина приводит к необходимости учитывать вероятность аварийного попадания антисептиков в природные водоемы, что может оказать влияние на состояние водной экосистемы. Для оценки состояния природных вод (биоиндикации) был отобран фитопланктон устья р. Северная Двина (лето 1995 г.), так как фитопланктон является основным производителем органического ве-

Т а б л и ц а 2

Действие антисептиков на фитопланктон

Препарат	Количество выживших особей (%) при концентрации растворов (%) *					
	0.0003		0.0005		0.001	
КФА	5.2 (24)	4.2 (48)	4.7 (24)	3.5 (48)	3.2 (24)	2.5 (48)
К-45-1	20.4 (24)	36.2 (48)	8.6 (24)	13.8 (48)	6.9 (24)	11.1 (48)
К-45-2	79.3 (24)	12.1 (48)	20.7 (24)	8.6 (48)	8.3 (24)	5.2 (48)

* В скобках указано время проведения опыта.

щества, являющегося питательной базой многих водных организмов. Фотосинтетический аппарат растительных организмов весьма чувствителен к действию различных загрязняющих веществ и одним из первых реагирует на их воздействие. Изменение фотосинтетической активности пигментного аппарата растительной клетки, определяемое с помощью люминесцентной микроскопии [10], служит показателем общего физиологического состояния растительных организмов. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

По результатам проведенных токсикологических испытаний можно сделать вывод о том, что частичная замена фторсодержащего компонента на амины и соли четвертичного аммония повысила экологическую безопасность предлагаемых новых антисептиков. По-видимому, технологические добавки, имеющие в своем составе группировки с атомами фосфора (препарат "К-45-1"), не оказывают угнетающего действия на гидробионты, поскольку могут быть использованы в процессах жизнедеятельности испытанных видов организмов.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии было установлено взаимодействие между фторсодержащим основным ингредиентом антисептика и технологическими добавками в виде аминов и солей четвертично замещенного аммония. Введение указанных добавок, несмотря на свою токсичность, не привело к увеличению общей токсичности препаратов к испытанным гидробионтам.

Это, по-видимому, объясняется наличием взаимодействия между компонентами препаратов и физиологическими особенностями изученных видов гидробионтов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшин С.Н., Крапивина И.Г. Антисептирование пиломатериалов. М., 1970.
2. Эйхлер В. Яды в нашей пище. М., 1985.
3. Варфоломеев Ю.А. Обеспечение долговечности изделий из древесины. М., 1992.
4. Атлас ИК-спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов 4 и 5 групп. М., 1972.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971.
8. Золотарев В.М. Оптические постоянные природных и технических сред. Л., 1984.
9. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М., 1979.
10. Методы физиолого-биохимического исследования водорослей в гидробиотической практике. Киев, 1975.