

BADANIA I STUDIA – RESEARCH AND STUDIES

Adam Niesłochowski\*

## OZNACZANIE ZAWARTOŚCI BIOCYDÓW ORGANICZNYCH W ŚRODKACH OCHRONY DREWNA

Badano zawartość biocydów organicznych w środkach ochrony drewna. Stosowano chromatografię HPLC z detektorem UV. Większość badanych biocydów można było zidentyfikować i oznaczyć ilościowo. Skład chemiczny produktów wywierał niewielki wpływ na wydajność odzysku wzorców wewnętrznych.

W ostatnich latach wzrosło znaczenie biocydów organicznych w chemicznej konserwacji drewna i materiałów drewnopochodnych. Związane jest to między innymi z wycofaniem ze stosowania do tych celów związków chromu, arsenu, cynku i miedzi. Liczba biocydów organicznych produkowanych na skalę przemysłową zaczęła szybko rosnąć i dzisiaj obejmuje paletę kilkudziesięciu związków chemicznych. Pojawiła się potrzeba opracowania nowych metod identyfikacji tych związków w środkach stosowanych do ochrony drewna i w zabezpieczonym drewnie.

Większość biocydów organicznych to związki o stosunkowo dużych ciężarach cząsteczkowych, zawierające w cząsteczkach heteroatomy oraz pierścienie. Oprócz atomów węgla, wodoru i tlenu, w strukturach biocydów występują atomy azotu i siarki, czasami również chloru, bromu, jodu i boru. Budowa chemiczna biocydów decyduje o ich własnościach fizykochemicznych. Są to na ogół związki krystaliczne, o stosunkowo wysokiej temperaturze topnienia, małej lotności, nieodporne na działanie podwyższonej temperatury.

Optymalną techniką ich identyfikacji i oznaczania ilościowego jest chromatografia cieczowa. Kolumny z tzw. fazą odwróconą (polarna ciecz – niepolarna faza stała) oraz standardowy detektor UV-VIS zapewniają dobry rozdział i identyfikację większości omawianych związków. Wyjątkiem mogą być biocydy nie zawierające wiązań nienasyconych lub pierścieni, które nie absorbują promieniowania UV.

Do najczęściej stosowanych w przemyśle biocydów organicznych należą:

- sulfonamidy – dichlofluanid i toluilofluanid,
- związki jodu – 3-jodo-2-propynylo-N-butylokarbaminian (IPBC) i dijdometylo-p-toluilsulfon (DIMTS),
- triazole – propiconazol, tebuconazol i azaconazol,

\* doc. dr inż. – Zakład Fizyki Ciepłej, Instalacji Sanitarnych i Środowiska ITB

- pochodne tiazolu i izotiazolu – 2-(tiocyjanatometylotio)-1,3-benzotiazol (TCMTB), 2-metylo-4-izotiazolino-3-on, 5-chloro-2-metylo-4-izotiazolino-3-on,
- karbaminiany – fenoxycarb, IPBC,
- pochodne morfoliny – fenpropimorf,
- aminy – bis(3-aminopropylododecyloamina (APDA),
- permetryna, cyflutryna,
- czwartorzędowe sole amoniowe zawierające podstawniki metylowe, benzyłowe i alkilowe, o liczbie atomów węgla od 8 do 18.

Własności fizykochemiczne przykładowych biocydów są następujące:

- 3-jodo-2-propynylo-N-butylokarbaminian nr CAS 55406-53-6: bezbarwny proszek, nierozpuszczalny w wodzie (150 mg/l), temp. topnienia (64–68)°C,
- propiconazol nr CAS 60207-90-1: bezbarwny proszek, nierozpuszczalny w wodzie (110 mg/l), temp. wrzenia 180°C pod ciśnieniem 0,1 mm Hg,
- fenoxycarb nr CAS 72490-01-8: bezbarwny proszek, temp. topnienia (53–54)°C,
- bis(3-aminopropylododecyloamina nr CAS 2372-82-9: słomkowa ciecz o zapachu amoniaku, gęstość 0,87 g/ml.

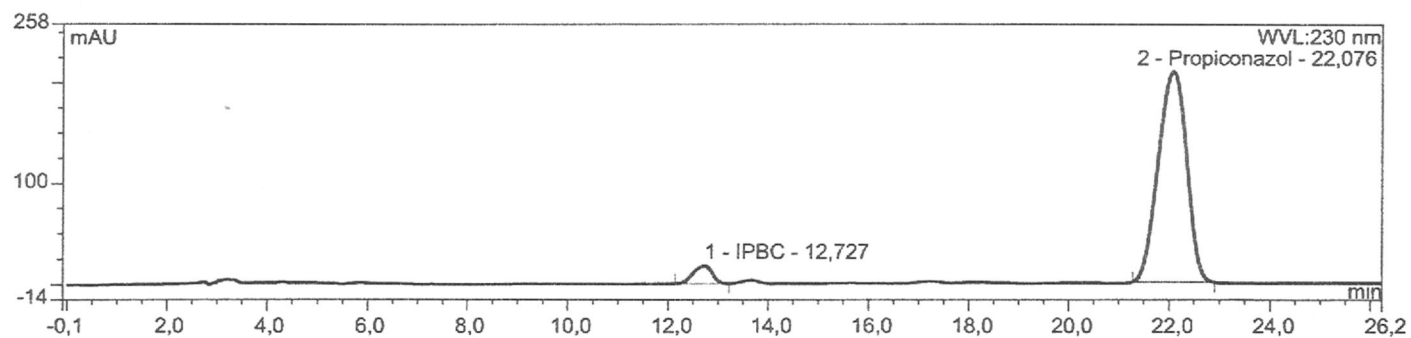
Biocydy są stosowane między innymi do zabezpieczania wyrobów budowlanych, w tym wyrobów z drewna, przed korozją biologiczną, niszczącym działaniem szkodliwych grzybów, pleśni, bakterii i owadów. Zgodnie z definicją podaną w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 17 stycznia 2003 r. w sprawie kategorii i grup produktów biobójczych według ich przeznaczenia (Dz.U. 2003, nr 16, poz. 150) produkty do konserwacji drewna (pochodzącego z tartaków, również na etapie przetwarzania w tartaku), a także wyrobów drewnianych, służą do zwalczania organizmów lub zabezpieczania przed organizmami, które niszczą albo szpecą drewno.

Biocydy są związkami toksycznymi również dla organizmów wyższych, w tym ludzi. Pary i pyły działają zwykle drażniąco. Zatrucie może nastąpić drogą doustną, przez skórę i układ oddechowy. Stosowanie biocydów i postępowanie z nimi jest regulowane przepisami Unii Europejskiej.

W laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska ITB opracowano procedurę identyfikacji i pomiar zawartości biocydów w produktach do konserwacji drewna. Procedura pozwala na oznaczenie 5 µg/cm<sup>3</sup> biocydu w roztworze po ekstrakcji produktu. Odpowiada to zawartości 125 mg biocydu w 1 kg produktu do konserwacji drewna, czyli 0,0125% wag. Górną granicą oznaczalności jest czysty biocyd o stężeniu bliskim 100%.

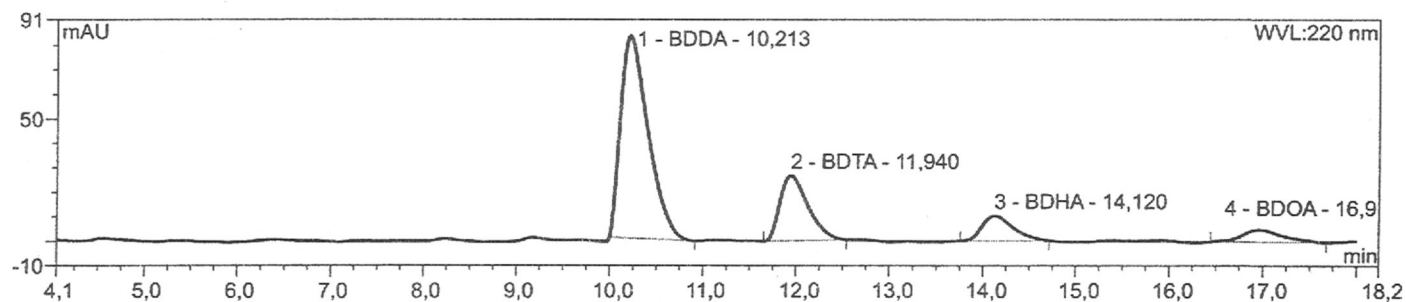
Zgodnie z procedurą badane są produkty do konserwacji drewna w postaci stałej, zawiesin i w postaci roztworów. Zakłada się, że znany jest skład jakościowy, a więc i rodzaj biocydu występującego w badanym preparacie. W razie potrzeby procedura przewiduje potwierdzenie lub wykluczenie występowania określonego biocydu w dostarczonej próbce produktu.

Oznaczanie biocydów prowadzono metodą chromatografii cieczowej. Stosowano pompę izokratyczną, detektor UV/VIS, automatyczny dozownik próbek oraz kolumnę chromatograficzną z fazą odwróconą (*reversed phase*). Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy zapis chromatogramu dwóch popularnych biocydów organicznych IPBC oraz propiconazolu, natomiast na rysunku 2 – przykład innego biocydu IV-rzędowej soli amoniowej: chlorku dimetylobenzylo-n-alkiloamoniowego.



Rys. 1. Chromatogram roztworu biocydów IPBC i propiconazolu

Fig. 1. HPLC chromatogram of IPBC and propiconazole standards separated on a BetaBasic Phenyl reversed-phase column



Rys. 2. Chromatogram impregnatu zawierającego IV-rzędową sól amoniową

Fig. 2. HPLC chromatogram showing the separation of four quaternary ammonium compounds in wood preservative product

Do identyfikacji biocydów można stosować gotowe roztwory wzorcowe lub przygotować serię roztworów wzorcowych z dostępnych w handlu czystych biocydów. Stężenie roztworów wzorcowych powinno mieścić się w zakresie od 5 µg/ml do 500 µg/ml. Czystość wzorca powinna być wysoka. Większość wzorców biocydów ma czystość powyżej 95%. Czystość wzorca należy uwzględnić w obliczeniach ilościowych.

Próbę produktu przeznaczonego do badania należy uśrednić. Jeżeli produkt jest cieczą (roztworem, emulsją lub zawiesiną), należy go dobrze wymieszać. Jeśli jest ciałem stałym, należy go utrzeć na pył w moździerzu porcelanowym. W celu wydzielenia biocydów ze środków do konserwacji drewna prowadzi się ekstrakcję za pomocą acetonitrylu w temperaturze pokojowej. Roztwór acetonitrylu oddziela się od ewentualnego osadu za pomocą sążków strzykawkowych. Przesącz analizuje się metodą HPLC z detekcją UV. Oznaczany biocyd musi charakteryzować się absorbancją w zakresie promieniowania UV. Do obliczeń ilościowych wykorzystuje się wyniki badań roztworów wzorcowych o znanym stężeniu biocydów.

Warunki pracy chromatografu cieczonego były następujące:

- kolumna np. BetaBasic Phenyl 250 × 4,6, średnica fazy stałej 5 µm, średnica porów 100 Å,
- temperatura kolumny 30°C,
- rozpuszczalnik A – 80%, B – 20%, A – 0,01 M roztwór octanu amonu w mieszaninie acetonitryl/woda w proporcji 50:50, zbuforowany kwasem octowym do pH = 6,0 ± 0,1; B – H<sub>2</sub>O; po każdej analizie kolumnę przemywano przez około 10 min czystym acetonitrylem,
- przepływ rozpuszczalnika przez kolumnę 1 ml/min,
- detektor UV, długość fali 220 nm lub inna dobrana do właściwości biocydu,
- dozownik automatyczny, objętość nastrzyku 30,0 µl,
- czas przebiegu analizy dostosowany do biocydu.

Przykładowe czasy retencji biocydów i stosowane długości fal: IPBC – czas retencji 12,5 min i długość fali 235 nm, propiconazol – czas retencji 21,6 min i długość fali 230 nm.

Stężenie biocydu w badanym produkcie obliczano według wzoru:

$$C = \frac{V_r C_r}{1000 M}$$

- w którym:  $C$  – stężenie biocydu w środku ochrony drewna, mg/g,  
 $V_r$  – objętość roztworu po ekstrakcji, 25 cm<sup>3</sup>,  
 $C_r$  – stężenie biocydu w roztworze po ekstrakcji, µg/cm<sup>3</sup>,  
 $M$  – masa próbki środka ochrony drewna, g.

Zakres krzywych kalibracji biocydu w roztworach acetonitrylu wynosił (5–500) µg/cm<sup>3</sup>. Współczynnik korelacji dla krzywych kalibracji wyniósł:

- dla IPBC – nachylenie krzywej 0,038; współczynnik korelacji 99,9964%,  
 nachylenie krzywej 0,033; współczynnik korelacji 99,9875%,
- dla propiconazolu – nachylenie krzywej 0,709; współczynnik korelacji 99,9431%,  
 nachylenie krzywej 0,568; współczynnik korelacji 99,9880%.

Badanie powtarzalności oznaczania wzorców 3-jodo-2-propynylo-N-butylokarbaminianu (IPBC) i propiconazolu w roztworach acetonitrylu przedstawiono w tablicach 1 i 2. Badania wykonano dla roztworów o stężeniu 10 µg/cm<sup>3</sup> i 50 µg/cm<sup>3</sup>.

Tablica 1. Badanie precyzji oznaczania 3-jodo-2-propynylo-N-butylokarbaminianu w roztworze acetonitrylu

Table 1. Precision of 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate determination in acetonitrile solution

Stężenie zadane	Stężenie oznaczone	Wartość średnia oznaczona	Odchylenie standardowe powtarzalności
$\mu\text{g}/\text{cm}^3$			
10	10,20; 9,94; 9,91; 10,07; 9,96; 9,92	10,0	0,1114 (1,114%)
50	49,99; 49,89; 50,17; 50,03; 49,94; 49,99	50,0	0,0955 (0,191%)

Tablica 2. Badanie precyzji oznaczania propiconazolu w roztworze acetonitrylu

Table 2. Precision of propiconazole determination in acetonitrile solution

Stężenie zadane	Stężenie oznaczone	Wartość średnia oznaczona	Odchylenie standardowe powtarzalności
$\mu\text{g}/\text{cm}^3$			
10	10,00; 9,99; 10,03; 10,01; 10,06; 9,91	10,0	0,0492 (0,492%)
50	49,95; 49,98; 49,96; 50,20; 49,88; 50,02	50,0	0,1085 (0,217%)

Średnie względne odchylenie standardowe powtarzalności w przypadku 3-jodo-2-propynylo-N-butylokarbaminianu (IPBC) było równe 0,65%, a w przypadku propiconazolu – 0,35%.

Tablica 3. Badanie odzysku wzorców wewnętrznych z środków do konserwacji drewna PR 284 i PR 285

Table 3. The results of internal standards recovery from wood preservative products PR 284 and PR 285

Nazwa badanego produktu	Masa próbki badanej	Masa dodanego wzorca wewnętrznego	Masa oznaczonego wzorca wewnętrznego	Odzysk wzorca wewnętrznego
	g	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	%
Wzorzec wewnętrzny IPBC				
PR 284	0,8406	90	89,1	99,0
PR 284	0,8041	30	28,2	94,0
PR 285	0,8628	300	295,1	98,4
Średni odzysk wzorca wewnętrznego				97,1
Wzorzec wewnętrzny propiconazolu				
PR 284	0,8406	150	153,7	102,5
PR 284	0,8041	50	57,3	114,6
PR 285	8628	500	497,0	99,4
Średni odzysk wzorca wewnętrznego				105,5

W celu sprawdzenia wpływu produktu do konserwacji drewna na wynik oznaczenia wykonano badanie zawartości 3-jodo-2-propyinylo-N-butylokarbaminianu (IPBC) i propiconazolu w 2 rodzajach produktów z dodatkiem wzorców wewnętrznych. Wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Przeprowadzone badania (praca badawcza nr NS-40/04 „Metody badań wnikania i retencji środków chroniących drewno budowlane przed grzybami domowymi”, maszyn. ITB, 2004) wykazały, że składniki produktu do konserwacji drewna nie mają istotnego wpływu na oznaczenie zawartości 3-jodo-2-propyinylo-N-butylokarbaminianu (IPBC) i propiconazolu. Średnia wartość odzysku wzorców 3-jodo-2-propyinylo-N-butylokarbaminianu (IPBC) była równa 97,1%, a propiconazolu – 105,5%.

Metoda jest selektywna. Zakłócenia mogą nastąpić w przypadku występowania w macrycy związków chemicznych o czasach retencji zbliżonych do czasów retencji badanych biocydów.

## DETERMINATION OF ORGANIC BIOCIDES IN WOOD PRESERVATIVE PRODUCTS

### Summary

The content of organic biocides in wood preservative products was studied. We used liquid chromatography HPLC and UV detector analysis. Most of chosen biocides were identified and quantitatively determined. The chemical composition of products to a small extent affected the efficiency of internal standards recovery.

*Praca wpłynęła do Redakcji 23 XII 2008*