

**Jadwiga ZABIELSKA-MATEJUK, Anna STANGIERSKA,
Waldemar SPYCHALSKI**

ODDZIAŁYWANIE PREPARATÓW TYPU CCB I ACQ NA ŚRODOWISKO GLEBOWE

W artykule przedstawiono wyniki badań emisji składników preparatów grzybobójczych do gleb. Doświadczenia przeprowadzono na zróżnicowanych pod względem właściwości chemicznych i fizycznych profilach glebowych pochodzących z Północnej i Środkowej Polski (gleby brunatnoziemne, czarnoziemne, napływowe mady, gleby bielcowe, torfowe – grunty rolne i leśne). Badano doświadczalne preparaty miedziowo-amoniowe, miedziowo-borowo-amoniowe typu ACQ oraz miedziowo-chromowo-borowe (CCB). Określono zawartość w glebach jonów metali: miedzi i chromu oraz kationów bliźniaczych i mono-amoniowych cieczy jonowych, po ekspozycji nasyconego drewna w teście ziemno-klockowym.

Słowa kluczowe: preparat grzybobójczy, ciecze jonowe, test ziemno-klockowy, sorpcja, skażenie gleby, metale

Drewno w wyniku działania czynników biotycznych i abiotycznych ulega deprecjacji, co obniża jego wartość użytkową i konkurencyjność w stosunku do innych wyrobów rynkowych. Przeciwdziałanie procesom starzenia i korozji biologicznej wymaga skutecznej ochrony chemicznej preparatami grzybobójczymi. Wzrost zapotrzebowania na drewno impregnowane ciśnieniowo wiąże się z rozwojem budownictwa drewnianego, drewnianych elementów architektury ogrodowej, jak również infrastruktury drogowej. Przewiduje się, że popyt na drewno impregnowane w Polsce wyniesie około 1,2–1,5 mln m³/rocznie, co wiąże się ze wzrostem zapotrzebowania na środki ochrony drewna [Ratajczak i in. 2006]. Wielotonażowa produkcja niesie za sobą niebezpieczeństwo emisji do środowiska toksycznych składników środków ochronnych i ich kumulacji w glebie.

Jadwiga ZABIELSKA-MATEJUK, Instytut Technologii Drewna, Poznań, Polska
e-mail: j_zabielska@itd.poznan.pl
Anna STANGIERSKA, Instytut Technologii Drewna, Poznań, Polska
e-mail: a_stangierska@itd.poznan.pl
Waldemar SPYCHALSKI, Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań, Polska
e-mail: spychal@up.poznan.pl

Ekologiczny aspekt gospodarki drewnem impregnowanym i jego użytkowymi odpadami winien ograniczyć stosowanie związków chemicznych kumulujących się w środowisku, jednak liczne środki ochrony drewna dopuszczone aktualnie do stosowania w Polsce i Unii Europejskiej, zawierają w swych recepturach szkodliwe związki chromu. Liczne badania wykazały [Stefanovic, Cooper 2003; Waldron i in. 2003; Chung, Ruddick 2004; Edmund, Nilsson 1999; Jiang, Ruddick 1999; Hang, Kadmem 2000; Ung, Cooper 2004] uwalnianie jonów metali: miedzi i chromu do gleby z drewna nasyconego preparatami miedziowo-chromowymi, miedziowo-borowo-amoniowymi, użytokowanego w warunkach zewnętrznych, ponad oraz w kontakcie z gruntem. Chemiczne zagrożenie środowiska zależne jest od transportu ksenobiotyków w środowisku wodnym oraz ich rozprzestrzeniania w stałych materiałach porowatych takich jak gleba, osady i warstwy wodonośne. Procesy sorpcji i dyfuzji biocydów związane z fazą stałą środowiska wpływają na biodostępność danego związku, a tym samym możliwość jego biotransformacji. Oprócz degradacji przez organizmy żywe, związki chemiczne w środowisku ulegają innym procesom np. fotodegradacji czy degradacji termicznej. Badania sorpcji na powierzchni zróżnicowanych typów gleb, określenie równowagowych współczynników podziału, pozwala na śledzenie procesów wiązania się substancji aktywnych środków ochrony drewna z glebą, ewentualną penetrację w głąb materii organicznej oraz odwracalność tych procesów.

Czwartorzędowe sole amoniowe, w tym również cieczy jonowe, stosowane w środkach ochrony drewna wykazują podatność do bioeliminacji w odpadach impregnowanego nimi drewna i innych pozostałościach w środowisku. Aktualny stan wiedzy w dziedzinie technologii organicznej umożliwia syntezy złożonych strukturalnie cieczy jonowych, o budowie bliźniaczych kationów, o zakładanych właściwościach fizykochemicznych i biobójczych [Chlebicki, Węgrzyńska 2005]. W wyniku wcześniejszych prac [Zabielska-Matejuk, Skrzypczak 2007; Zabielska-Matejuk i in. 2008] stwierdzono, że amoniowe cieczy jonowe typu „gemini”, charakteryzujące się wysoką fungitoksycznością wobec grzybów niszczących drewno, wykazują dobre wiązanie z tkanką drzewną, co powinno ograniczyć ich emisję do środowiska. Oddziaływanie cieczy jonowych z abiotycznymi komponentami środowiska, szczególnie z glebą, uzależnione jest od interakcji fizykochemicznych w badanych gruntach, np.: oddziaływania elektrostatyczne z tlenkami, wodorotlenkami, czy glinokrzemianami we frakcji ilastej, oddziaływanie z rozpuszczoną i nierozpuszczoną materią organiczną [Stepnowski, Mroziak 2005; Stefanovic, Cooper 2003]. Wykorzystanie amoniowych cieczy jonowych typu „gemini”, pochodnych N,N-dimetyloalkiloamin jako komponentu preparatu miedziowo-borowo-amoniowego typu ACQ (ang. *ammonium copper quat*) do zabezpieczenia drewna użytokowanego w III i IV klasie, tj. na zewnątrz ponad gruntem oraz w kontakcie z gruntem, nie zostało do tej pory opisane w literaturze. Wprowadzenie nowych substancji aktywnych biologicznie do preparatów ochronnych wymaga badań według procedur Dyrektywy OECD nr 106 [OECD 2000], doty-

czących równowag i odwracalności sorpcji do gleb o zróżnicowanej zawartości substancji organicznej oraz kationów wymiennych. Badania takie są niezwykle istotne z punktu widzenia biodostępności substancji biologicznie czynnych dla organizmów żywych w środowisku. Wobec zwiększającego się w szybkim tempie zapotrzebowania na impregnowane drewno, jak również przemysłowe stosowanie środków ochrony drewna zawierających związki chromu, problemu z utylizacją drewna poużytkowego nasyconego związkami chromu i miedzi, podjęto badania oddziaływania na środowisko glebowe doświadczalnych preparatów miedziowo-chromowo-borowych oraz miedziowo-borowo-amoniowych typu ACQ, zawierających amoniowe cieczy jonowe o zróżnicowanej strukturze kationu („mono” lub „gemini”), w celu oceny zagrożenia środowiska przez kumulujące się w nim jony metali. W niniejszej pracy dokonano oceny adsorpcji i desorpcji amoniowej cieczy jonowej z pięciu typów gleb (profilu glebowych), jak również emisji jonów metali: miedzi i chromu – składników doświadczalnych preparatów oraz kationów cieczy jonowych z nasyconego drewna do gleb, po 12- i 32-tygodniowej ekspozycji w warunkach bezpośredniego kontaktu z glebą.

Materiały i metody

Preparaty przeciwgrzybowe

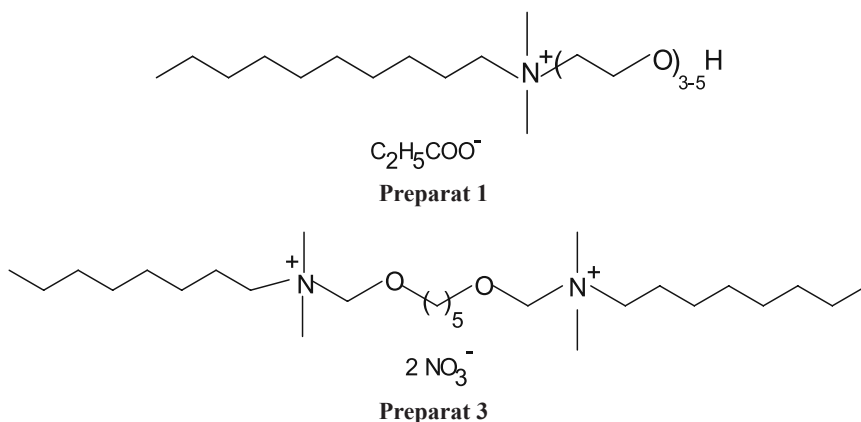
Przedmiotem badań były trzy doświadczalne preparaty grzybobójcze przeznaczone do impregnowanego drewna stosowanego na zewnątrz ponad gruntem i w kontakcie z gruntem (III i IV klasa użytkowania wg normy PN-EN 335-1).

Preparat 1 – miedziowo-amoniowy typu ACQ zawierający zasadowy węglan miedzi(II) oraz propionian N, N-didecylo-N-metylopoli(oksyetylo) amoniowy – produkt handlowy firmy Lonza Ltd.

Preparat 2 – miedziowo-chromowo-borowy zawierający tlenek miedzi(II), tritlenek chromu(III) oraz związek boru.

Preparat 3 – miedziowo-borowo-amoniowy typu ACQ zawierający zasadowy węglan miedzi(II), związek boru oraz diazotan(V) [1,9-(2,8-dioksanonano)]bis(dimetylooktyloamoniowy) z łącznikiem pięciowęglowym pomiędzy atomami tlenu. Strukturę doświadczalnej cieczy jonowej „gemini” potwierdzono metodą spektralną, z zastosowaniem widma protonowego i węglowego, magnetycznego rezonansu jądrowego. Syntezę związku wykonano na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Struktury zastosowanych w preparatach doświadczalnych cieczy jonowych zostały przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Struktury cieczy jonowych

Fig. 1. Structure of ionic liquids

Badania równowag adsorpcji – desorpcji na glebach

W badaniach sorpcji preparatów doświadczalnych zastosowano zróżnicowane typy gleb: brunatnoziemne, bielcowe, płowe, czarnoziemne, nąpywowe – mady, pozyskane z gruntów rolnych i leśnych, górnej warstwy (0–30 cm), pochodzące z Północnej i Środkowej części Polski. Charakterystykę chemiczną profili gleb przedstawiono w tabeli 1. Dodatkowo przeprowadzono badania z wykorzystaniem gleby ogrodowej (torfowej) o dużej zawartości materii organicznej (próchnicy).

Tabela 1. Charakterystyka chemiczna gleb

Table 1. Chemical characteristics of the soils

Profil gleby/miejsce <i>Soil profile/Sity</i>	%C	pH w wodzie <i>pH in water</i>	%N	Materia organiczna w % <i>Organic matter %</i>	Grupa wg: <i>Soil type acc. to:</i>	
					PTG	FAO
1	2	3	4	5	6	7
1/ Radole k/Kętrzyna gleby brunatnoziemne, gliniaste <i>brown loamy earth</i>	2,10	7,68	0,345	3,62	glina zwykła	<i>loam</i>
2/ Pręgowo (Żuławy) gleby nąpywowe – mady <i>alluvial soils</i>	2,67	6,90	0,392	4,60	pył ilasty	<i>silty loam</i>
3/ Gniew mady w dłuż doliny Wisły <i>alluvial soils along the valley of the Wisła</i>	2,35	7,70	0,284	4,05	ił zwykły	<i>clay</i>

Tabela 1. Ciąg dalszy
Table 1. Continued

1	2	3	4	5	6	7
4/ Oporowo gleby czarnoziemne kujawskie <i>black earth Kujawy</i>	1,47	8,20	0,220	2,53	glina lekka	<i>sandy loam</i>
5/ Jeziorki gleby płowe, bielcowe, grunty leśne <i>lessivé, podzolic soils, forest land</i>	1,47	4,30	0,183	2,53	piasek gliniasty	<i>loamy sand</i>
6/ Gleba ogrodowa (torfowa) <i>Garden (peat) soil</i>	12,66	6,65	–	22,00	torf	<i>peat</i>

PTG – Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, *Polish Society of Soil Science*; FAO – Organizacja Narodów Zjednoczonych do Spraw Wyżywienia i Rolnictwa, *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

Zawartość kationów wymiennych Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ w profilach glebowych, oznaczone metodą Mettsona [Mocek, Drzymała 2010], przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Pojemność wymienna gleb (suma kationów o charakterze alkalicznym)
Table 2. Exchangeable capacity of soil (total alkaline cations)

Profil gleby <i>Soil profile</i>	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	S (ang. TEB)	V (ang. BS)
	cmol(+)/kg					%
1	30,64	1,61	1,86	0,64	34,75	98,5
2	36,16	3,33	0,51	0,65	40,65	97,6
3	33,16	5,07	0,99	0,80	40,02	98,7
4	42,94	2,83	0,18	0,63	46,58	99,4
5	9,66	0,38	0,32	0,44	10,80	79,2
6	27,20	4,30	0,35	0,40	32,25	–

S – suma kationów o charakterze zasadowym; TEB – *total exchangeable bases*

V – stopień wysycenia kationami; BS – *base saturation*

Wyznaczono współczynniki i odwracalność procesów sorpcji na pięciu profilach glebowych w oparciu o metodę zalecaną przez OECD do testowania substancji chemicznych w środowisku glebowym [OECD nr 106]. W kolbach Erlenmeyera umieszczono 100 ml wodnego roztworu cieczy jonowej o stężeniu 8 i 15 mM, dodano 5,0000 g wysuszonej gleby o frakcji < 0,5 mm, po czym wytrząsano materiał na wytrząsarce termostatowanej Excella E 24 firmy Brunswick Scientific, w temp. 20°C, przy obrotach 150 rpm do osiągnięcia stanu równowagowego. Po przesączeniu filtry analizowano metodą miareczkowania dwufazowego w oparciu o normę AWPA A 18–93.

Wyznaczono współczynniki adsorpcji K_d . Wartość K_d poddano korekcie na zawartość węgla organicznego (OC), obliczając skorygowany współczynnik adsorpcji K_{oc} wg wzoru:

$$Kd = \frac{(m_s^{ads})}{m_{aq}^{ads}} \times \frac{V_o}{m_{soil}} (cm^3 g^{-1}) \quad (1)$$

$$K_{oc} = K_d \times \frac{100}{\%_{OC}} \quad (2)$$

Gdzie: m_s^{ads} – masa zaadsorbowanej soli w stanie równowagi (mg)
 m_{aq}^{ads} – masa soli w roztworze w stanie równowagi (mg)
 V_o – początkowa objętość fazy wodnej w kontakcie z glebą (cm^3)
 m_{soil} – masa suchej gleby (g)
 $\%_{OC}$ – zawartość procentowa węgla organicznego w glebie ($g g^{-1}$)

Desorpcję (D %) badanych substancji z gleby oznaczono metodą 48-godzinnego wymywania wodą dejonizowaną, nasyconej uprzednio gleby, wyliczono ze wzoru:

$$D = \frac{m_t^{des}}{m_e^{ads}} \times 100(\%) \quad (3)$$

Gdzie: m_t^{des} – masa soli zdesorbowanej z gleby w czasie t (mg)
 m_e^{ads} – masa soli zaadsorbowanej na glebie w stanie równowagi (mg)

Badanie emisji składników preparatów doświadczalnych do gleb – testy ziemno-klockowe

Do badań emisji składników preparatów doświadczalnych, tj. amoniowych cieczy jonowych, miedzi i chromu do pięciu profili glebowych wybrano test ziemno-klockowy wg procedury PN-ENV 807. Badania przeprowadzono na drewnie sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* L. o wymiarach $10 \times 1 \times 0,5$ cm, nasyconej doświadczalnymi preparatami o stężeniach 0,63; 1,0; 1,6; 2,5; 4,0; 6,3 i 10,0%. Układ anatomiczny i jakość próbek drewna była zgodna z wymaganiami normy PN-ENV 807. W wyniku nasycenia uzyskano retencje preparatów w drewnie w zakresie od 4,51 do 64,02 kg/m^3 . Po 3-tygodniowym sezonowaniu w naczyniach zamkniętych dla utrwalenia preparatów w drewnie, zgodnych z wytycznymi normy PN-ENV 807, wysuszony materiał badawczy do wilgotności $12 \pm 1\%$ umieszczano pionowo w glebie (do głębokości 8 cm), w pojemnikach polietylenowych o pojemności 15 litrów, wypełnionych glebą do wysokości 16 cm (o suchej masie 3,5000 kg) i o wilgotności względnej około 60%. Każdy typ gleby umieszczano w oddziel-

nym pojemniku. Masa preparatów doświadczalnych w próbkach badawczych drewna (umieszczonych w każdym pojemniku) wyliczona z retencji preparatów doświadczalnych wynosiła od 3,569 do 3,759 g. W oparciu o ilościowy skład chemiczny preparatów określono masy składników (miedzi, chromu, cieczy jonowych) w nasyconym drewnie. Po 32-tygodniowej ekspozycji w doświadczalnych glebach analizowano w nich zawartość jonów metali: miedzi i chromu. Badania przeprowadzono metodą spektrometrii absorpcji atomowej (ASA). Badania zawartości amoniowych cieczy jonowych w sterylnej glebie ogrodowej przeprowadzono zgodnie z procedurą metody przyspieszonej PN-ENV 807, po 12-tygodniowej ekspozycji nasyczonego drewna sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* L. dwoma preparatami doświadczalnymi (preparat 1 i preparat 3). Próbki drewna nasyciono doświadczalnymi preparatami o stężeniach 0,63 i 2,5%. Analizy zawartości amoniowych cieczy jonowych w glebie przeprowadzono, po ich uprzedniej ekstrakcji z 50-gramowej wysuszonej próbki gleby w 100 ml 0,1 N HCl w alkoholu etylowym. Badania wykonano z zastosowaniem ultradźwięków, zgodnie z procedurą normy AWPA-18-93.

W celu oznaczenia podatności amoniowych cieczy jonowych na biodegradację w środowisku glebowym, dodatkowo połowę materiału badawczego umieszczono w glebie zainfekowanej mieszaniną pięciu gatunków grzybów pleśniowych: *Glilocladium roseum* (Bainier), *Penicillium brevi – compactum* (Diercks), *Phialophora fastigiata* (Lagreb et Melin), *Verticillium lecanii* (Zimmermann), *Penicillium funiculosum* (Thom), wykazujących zdolność rozkładu tych związków [Bürgel i in. 1996; Zheng, Ruddick 1995; Harjani i in. 2009]. Szczepy grzybów pleśniowych pochodziły z kolekcji *Deutsche Sammlung Mikroorganismen and Zellkulturen* w Braunschweigu oraz kolekcji własnej Instytutu Technologii Drewna. Uzyskane wyniki zawartości cieczy jonowych w glebie zainfekowanej porównano z zawartością tych związków w glebie sterylnej.

Wyniki i dyskusja

Wyniki badań adsorpcji i desorpcji amoniowej cieczy jonowej w postaci diazotanu(V) [1,9-(2,8-dioksanonano)]bis(dimetylooktyloamoniowego) z pięciu profili glebowych przedstawiono w tabeli 3.

Największą zdolność zatrzymywania kationów tego związku, zarówno w przypadku zastosowania stężenia początkowego 8 mM, jak i 15 mM wykazały gleby wytworzone z pyłu ilastego (profil gleby 2) oraz z łu zwykłego (profil gleby 3), około 72 mg/g gleby. Jest to związane z dużą zawartością kationów wymiennych zwłaszcza Ca^{2+} i Mg^{2+} (około 40 cmol(+)/kg gleby) oraz węgla organicznego i związanej z nim substancji organicznej – próchnicy (tabela 1 i 2).

Odwracalność procesu sorpcji na tych rodzajach gleb jest bardzo mała i wynosi odpowiednio 0,48–1,03% dla stężenia początkowego 8mM i 0,94–1,94% dla stężenia początkowego 15 mM. Najniższą adsorpcję zaobserwowano na glebie

leśnej, w której suma kationów wymiennych wynosi jedynie 10,80 cmol(+)/kg. Adsorpcja preparatu o stężeniu początkowym 8mM była prawie 10-krotnie mniejsza niż w przypadku gleb o profilu 2 i 3, natomiast wymyciu uległo ponad 3% zaadsorbowanego związku. Mała zawartość materii organicznej w glebie leśnej wpływa również niekorzystnie na stopień zaadsorbowania kationu cieczy jonowej. Kwaśny odczyn pH tej gleby (pH = 4,3) wskazuje na obesność kwasów humusowych, które mogą przyspieszać desorpcję kationów amoniowych z komponentu glebowego [Humar, Pohleven 2006]. Bardzo dobre właściwości sorpcyjne łu zwykłego (gleba 3) i pyłu ilastego (gleba 2) – gleby napływowe, mady – potwierdzają współczynniki sorpcji K_d (tabela 4) wynoszące odpowiednio 135,6 i 124,6 w przypadku roztworu 8mM cieczy jonowej. W przypadku gleby leśnej (profil gleby 5) współczynniki sorpcji K_d były na poziomie 1,76–1,98 w zależności od stężenia początkowego roztworu soli amoniowej. Niskie wartości desorpcji cieczy jonowej z badanych typów gleb ilastych wskazują na zdolność wiązania jej z kompleksem sorpcyjnym zbudowanym z koloidu glebowego, w skład którego wchodzi minerały ilaste (wermikulit, kaolinit, illit), krystaliczne i amorficzne tlenki glinu i żelaza, próchnica i kompleksy ilasto-próchnicze. Dzięki właściwościom sorpcyjnym gleb następuje neutralizacja szkodliwych substancji, które się do nich dostały. Mała mobilność kationów cieczy jonowej może zmniejszyć jej emisję do fazy wodnej środowiska, co niweluje zagrożenie dla organizmów wodnych (np. ryb).

Tabela 3. Adsorpcja i desorpcja bliźniaczej cieczy jonowej z gleb
Table 3. Adsorption and desorption of geminal ionic liquids from soils

Profil gleby <i>Soil profile</i>	Stężenie początkowe <i>Initial concentration</i>	Adsorpcja (na jednostkę masy gleby) <i>Adsorption (per unit of soil)</i>	Procent zaadsorbowania do gleby <i>Percentage of adsorption to soil</i>	Desorpcja z gleby (D) <i>Desorption from soil (D)</i>
	mM	mg/g	%	%
1	8	39,67	47,57	2,87
2		71,85	86,17	0,48
3		72,67	87,15	1,03
4		28,10	33,70	3,32
5		7,51	9,00	3,18
1	15	50,05	29,73	5,91
2		101,25	60,13	0,94
3		98,17	58,31	1,94
4		45,28	26,89	2,56
5		13,65	8,11	3,08

Tabela 4. Współczynniki sorpcji K_d , K_{oc} bliźniaczej cieczy jonowej do gleb (w oparciu o procedurę OECD nr 106)**Table 4. Sorption coefficient K_d , K_{oc} of geminal ionic liquids to soils (based on OECD no 106 procedure)**

Profil gleby <i>Soil profile</i>	Stężenie początkowe roztworu soli [mM] <i>Initial concentration of salt solution [mM]</i>			
	8		15	
	Współczynniki sorpcji K_d , K_{oc} <i>Sorption coefficients K_d, K_{oc}</i>			
	K_d	log K_{oc}	K_d	log K_{oc}
1	18,15	2,94	8,46	2,61
2	124,58	3,67	30,17	3,05
3	135,63	3,76	27,97	3,08
4	10,16	2,84	7,36	2,70
5	1,98	2,13	1,76	2,08

W tabeli 5 przedstawiono wyniki zawartości jonów metali – miedzi i chromu w pięciu profilach glebowych po 32-tygodniowej ekspozycji drewna sosny nasyconej doświadczalnymi preparatami miedziowo-borowo-amoniowymi (preparat 1 i 3) i miedziowo-chromowym (preparat 2). Emisja miedzi do gleby zależy od stopnia związania z tkanką drzewną związku miedzi – składnika preparatu doświadczalnego. W przypadku preparatów typu ACQ zasadowy węglan miedzi(II) w połączeniu z cieczą jonową w postaci diazotanu(V) [1,9-(2,8-dioksanono)] bis(dimetylooktyloamoniowego) uległ w większym stopniu wymyciu do gleb niż w przypadku preparatu 1, w którym zastosowano do kompleksowania miedzi propionian N,N-didecylo-N-metylopoli(oksyetylo)-amoniowy. W przypadku profilu glebowego 2 i 3 (napływowe mady o dobrych własnościach sorpcyjnych, pH 6,0–7,9) stopień wymycia jonów miedzi z preparatu 1 wynosił od 5,79 do 6,24%, natomiast w przypadku preparatu 3 wymycie miedzi było na poziomie 7,29 do 8,77%. W badaniach emisji do gleby leśnej poziom wymycia Cu z preparatu 1 wynosił 9,19%, natomiast z preparatu 3 osiągnął 15,14%. To zróżnicowanie emisji jonów metali wynika z odmiennej budowy morfologicznej i właściwości chemicznych (sorpcyjnych) w/w profili glebowych, jak również ich pH. Kwaśny odczyn gleby leśnej (pH 4,3), spowodowany obecnością kwasów humusowych, zwiększa rozpuszczalność i wymywalność związków miedzi z nasyconego drewna, co może być powodem zwiększonej emisji metali. Podobne wyniki uzyskali Humar i in. [2006] w badaniach wymywania miedzi z drewna nasyconego preparatami typu CCB i ACQ, stosując różne typy wody o zmiennej kwasowości oraz roztwór kwasów humusowych o pH 2,5 (ang. *artificial humic acid solution*). W przypadku profilu glebowego 4, o dużej zawartości jonów Ca^{2+} (prawdopodobnie z wapnowania tej gleby rolnej, pH 8,2) odnotowano dużą emisję miedzi z drewna impregnowanego preparatem typu ACQ (preparat 3).

Tabela 5. Emisja miedzi i chromu z nasyconego drewna do gleb, po 32-tygodniowej ekspozycji w teście ziemno-klockowym wg PN-ENV 807
Table 5. Emission of copper and chrome from treated wood to soils, after 32-weeks exposure in the soil-block test according to PN-ENV 807

Preparat doświadczalny <i>Experimental preparation</i>	Profil glebowy <i>Soil profile</i>	Zawartość Cu w nasyconym drewnie sosny <i>Content of Cu in treated Scots pine wood</i>		Zawartość Cr w nasyconym drewnie sosny <i>Content of Cr in treated Scots pine wood</i>		Zawartość Cu w glebie <i>Content of Cu in the soil</i>		Stopień wymycia (emisji) Cu z nasyconego drewna do gleby <i>Degree of leaching of Cu from treated wood to soil</i>		Zawartość Cr w glebie <i>Content Cr in the soil</i>	
		g	mg/kg	g	mg/kg	przed ekspozycją (wariant wyjściowy) <i>before exposure (initial variant)</i>	po ekspozycji nasyconego drewna <i>after exposure of treated wood</i>	%	z nasyconego drewna do gleby <i>from treated wood to soil</i>	przed ekspozycją (wariant wyjściowy) <i>before exposure (initial variant)</i>	po ekspozycji nasyconego drewna <i>after exposure of treated wood</i>
Preparat 1 <i>Preparation 1</i>	1	0,5489	10,19	–	31,83	13,79	–	–	–	–	–
	2	0,5409	23,66	–	34,10	5,79	–	–	–	–	–
	3	0,5492	17,21	–	27,00	6,24	–	–	–	–	–
	4	0,5484	9,65	–	22,37	8,12	–	–	–	–	–
	5	0,5430	4,51	–	18,77	9,19	–	–	–	–	–
	6	0,5259	5,10	–	10,40	3,35	–	–	–	–	–
Preparat 2 <i>Preparation 2</i>	1	0,3244	10,19	0,3906	18,33	9,32	32,17	31,13	32,17	31,13	31,13
	2	0,3258	23,66	0,3923	25,33	1,79	51,62	50,73	51,62	50,73	50,73
	3	0,3211	17,21	0,3865	21,33	4,49	55,48	54,10	55,48	54,10	54,10
	4	0,3228	9,65	0,3913	16,30	7,48	16,97	17,53 (0,24)*	16,97	17,53 (0,24)*	17,53 (0,24)*
	5	0,3250	4,51	0,3885	13,60	9,89	8,71	12,03 (2,99)*	8,71	12,03 (2,99)*	12,03 (2,99)*
	6	0,3270	5,10	0,3884	8,73	13,12	3,13	3,93 (0,72)*	3,13	3,93 (0,72)*	3,93 (0,72)*
Preparat 3 <i>Preparation 3</i>	1	0,4311	10,19	–	25,07	12,09	–	–	–	–	–
	2	0,4328	23,66	–	32,67	7,29	–	–	–	–	–
	3	0,4278	17,21	–	27,93	8,77	–	–	–	–	–
	4	0,4294	9,65	–	27,37	14,46	–	–	–	–	–
	5	0,4352	4,51	–	23,33	15,14	–	–	–	–	–

* stopień wymycia Cr z nasyconego drewna do gleb (%)

* degree of leaching of Cr from treated wood to soil (%)

Niespodziewanie duże skażenie gleby spowodował preparat 2 zawierający w składzie chemicznym tlenek miedzi(II). Stopień wymycia Cu wynosił od 1,79 do 13,12%, natomiast skażenie gleby chromem w przypadku tego preparatu doświadczalnego było bardzo małe, co świadczy o dobrym utrwaleniu się chromu w tkance drzewnej i małej rozpuszczalności zastosowanego w preparacie związku chromu. Jedynie w badaniach z zastosowaniem gleby leśnej (profil gleby 5) o pH 4,3 zauważono emisję jonów Cr na poziomie 2,99%. Powodem tego może być duża zawartość kwasów humusowych w glebach leśnych, zwiększająca rozpuszczalność związków chromu [Cooper i in. 2000].

Badania emisji cieczy jonowych-składników preparatów do gleby przedstawiono w tabeli 6 i 7. Stopień emisji amoniowych cieczy jonowych o bliźniaczej strukturze kationu („gemini”), jak i mono-amoniowej cieczy jonowej do gleby zależy od retencji tych soli w drewnie. W przypadku retencji preparatu 1 i preparatu 3 w eksponowanym drewnie na poziomie około 18 kg/m³ (0,487–0,490 g preparatu w próbkach drewna) zawartość soli amoniowych w glebie wynosiła od 0,0048 do 0,0078%. Natomiast zainfekowanie gleby mieszaniną grzybów pleśniowych inaktywujących czwartorzędowe sole amoniowe, w wyraźny sposób przyczyniło się do obniżenia zawartości cieczy jonowych w doświadczalnej glebie.

Tabela 6. Emisja amoniowych cieczy jonowych z drewna nasyconego do gleby po 12-tygodniowej ekspozycji w teście ziemno-klockowym
Table 6. Emission of ammonium ionic liquids from saturated wood to soil after 12 weeks of exposure in the soil-block test

Profil gleby <i>Soil profile</i>	Rodzaj preparatu doświadczalnego <i>Kind of experimental preparation</i>			
	preparat 1 <i>preparation 1</i>		preparat 3 <i>preparation 3</i>	
	Zawartość preparatu w nasyconym drewnie (g) <i>Content of preparation in treated wood (g)</i>			
	0,122 (4,53 kg/m ³)	0,490 (18,9 kg/m ³)	0,126 (4,65 kg/m ³)	0,487 (18,1 kg/m ³)
	Zawartość cieczy jonowych w glebie po ekspozycji nasyconego drewna (%) <i>Content of ionic liquids in the soil after exposure of treated wood (%)</i>			
6 Gleba ogrodowa (torfowa) sterylna <i>Sterile garden (peat) soil</i>	0,0029	0,0075	0,0019	0,0048
6 Gleba ogrodowa zainfekowana grzybami pleśniowymi <i>Garden soil infected with moulds</i>	0,0020	0,0047	0,0012	0,0020

Może to świadczyć o początkowym rozkładzie cieczy jonowych przez te gatunki grzybów pleśniowych, w czasie 12-tygodniowego testu ziemno-klockowego. Zawartość cieczy jonowych w czterech badanych profilach gleb po 32-tygodniowej ekspozycji jest na bardzo niskim poziomie (tabela 7), natomiast w przypadku gleby leśnej słabo adsorbującej kationy nie wykryto obecności propionianu N,N-didecylo-N-metylopoli(oksyetylo)amoniowy. Aktywność mikrobiologiczna badanych profili glebowych, określona wg wytycznych normy PN-ENV 807, potwierdza obecność w nich grzybów zasiedlających gleby, których wybrane gatunki mogą inaktywować (rozkładać) kationy cieczy jonowych, co umożliwia ich biodegradację w tym środowisku.

Tabela 7. Zawartość amoniowych cieczy jonowych w glebie po 32-tygodniowej ekspozycji impregnowanego drewna w teście ziemno-klockowym, wg PN-ENV 807
Table 7. Content of ammonium ionic liquid in the soil after 32-weeks exposure of treated wood in the soil-block test, acc. to PN-ENV 807

Preparat doświadczalny <i>Experimental preparation</i>	Profil gleby <i>Soil profile</i>					
	1	2	3	4	5	6
	Zawartość cieczy jonowych w glebie <i>Content of ionic liquids in the soil</i>					
	%					
Preparat 1 <i>Preparation 1</i>	0,00095	0,00100	0,00082	0,00064	0,00000	0,00134
Preparat 3 <i>Preparation 3</i>	0,00084	0,00104	0,00081	0,00058	0,00083	0,00125

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzona analiza wyników badań pozwala na sformułowanie następujących stwierdzeń i wniosków:

1. Sorpcja do gleb składników doświadczalnych preparatów typu CCB i ACQ, w postaci związków metali: miedzi i chromu oraz amoniowych cieczy jonowych zależy od rodzaju profilu glebowego, tzn. charakterystyki chemicznej i właściwości fizycznych komponentu glebowego.
2. Zawartość kationów wymiennych w glebie, jak również materii organicznej, wpływa w sposób istotny na możliwość wiązania kationów preparatów ochronnych i nieodwracalność tego procesu. Adsorpcja kationu [1,9-(2,8-dioksano-nano)]bis(dimetylooktyloamoniowego) na glebie leśnej (piasek gliniasty) jest najmniejsza, natomiast w przypadku gleb ilastych (profil gleby 2 i 3) kształtuje się na poziomie 87%. Współczynniki sorpcji (K_d) i desorpcji (D) potwierdzają zróżnicowaną podatność gleb do wymiany i wiązania kationu cieczy jonowej z kompleksem sorpcyjnym gleby.

3. Emisja jonów miedzi do gleby z drewna impregnowanego doświadczalnymi preparatami miedziowo-amoniowymi ACQ (zawierają kompleksy miedzi z etanoloaminą) była wyższa niż w przypadku preparatu miedziowo-chromowo-borowego CCB (zawiera tlenek miedzi). Stopień wymycia chromu z drewna nasyconego preparatem CCB (zawiera tritlenek chromu) był niski. Odnotowano emisję jonów Cr na poziomie 2,99% w warunkach kontaktu z glebą leśną. Kwaśny odczyn tej gleby (pH 4,3), związany z dużą zawartością kwasów humusowych w gruntach leśnych, zwiększa wymywalność miedzi, chromu i kationów amoniowych z nasyconego drewna i związaną z tym emisję tych związków do gleb.
4. Kationy amoniowych cieczy jonowych w środowisku glebowym ulegają degradacji przez grzyby pleśniowe, natomiast jony metali – składniki preparatów grzybobójczych – będą kumulowały się w środowisku.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu własnego NN 309 070 636, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Panu dr Andrzejowi Skrzypczakowi, adiunktowi z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej składamy podziękowanie za wykonanie syntezy cieczy jonowej „gemini”.

Literatura

- Bürgel J.L., Dubois J., Ruddick J.N.R.** [1996]: Proposed degradation pathway for quaternary ammonium compounds by mould fungi. *Doc. No. IRG/WP/96-10166*. Inter. Res. Group on Wood Pres. IRG Secretariat Stockholm, Sweden
- Chung P.A., Ruddick J.N.R.** [2004]: Leaching of copper from ACQ treated wood exposed above ground. *Doc.No. IRG/WP04-50 219*, International Research Group Wood Preservation, IRG Secretariat, Stockholm, Sweden
- Chlebicki J., Węgrzyńska J.** [2005]: Synteza i aktywność powierzchniowa wielokrotnych soli amoniowych. W: *Czwartorzędowe sole amoniowe*, Wydawnictwo ITD, Poznań: 93–107
- Cooper P. A., Jeremic D., Taylor J. L., Ung Y. T.** [2000]: Effect of humic acid on leaching of CCA from treated wood and co-workers influence of humic acid. *Doc. IRG/WP 00-50151*, 13. International Research. Group on Wood Preservation, IRG Secretariat, Stockholm, Sweden
- Eldund H.L., Nilsson T.** [1999]: Performance of copper and non-copper based preservatives in terrestrial microcosms. *Holzforschung* 53: 369–375
- Harjani J.R., Singer R.D., Garcia M.T., Scammels P.J.** [2009]: Biodegradable pyridinium ionic liquids: design, synthesis and evaluation. *Green Chemistry* 11: 83–90
- Humar M., Pohleven F., Žlindra D.** [2006]: Influence of water properties on leaching of copper-based preservatives from treated wood. *Wood Research* 51[3]: 69–76
- Jiang X., Ruddick J.N.R.** [1999]: A spectroscopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. *Doc. IRG/WP 99-20160*. International Research. Group on Wood Preservation, IRG Secretariat, Stockholm, Sweden

- Mocek A., Drzymala S.** [2010]: Geneza, analiza i klasyfikacja gleb. Wydawnictwo UP w Poznaniu
- OECD** [2000]: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. OECD guideline for testing of chemicals, 106
- Ratajczak E., Szostak A., Bidzińska G.** [2006]: Zużycie materiałów drzewnych w gospodarce. Wydawnictwo ITD, Poznań: 167–176
- Stefanovic S., Cooper P.** [2003]: Effect of soil physical and chemical characteristics on adsorption of leached CCA and ACQ preservative components. Doc. IRG/WP 03-50200. International Research. Group on Wood Preservation, IRG Secretariat, Stockholm, Sweden
- Stepnowski P., Mroziak W.** [2005]: Wstępne badania sorpcji kationów imidazoliowych cieczy jonowych w wybranych typach gleb. W: Czwartorzędowe sole amoniowe, Wydawnictwo ITD, Poznań
- Ung Y., T., Cooper P., A.** [2004]: Effect of species, retention and conditioning temperature on copper stabilization and leaching for ACQ-D. Doc. IRG/WP 04-30342
- Waldron L., Ung Y., T., Cooper P.A.** [2003]: Leaching of inorganic wood preservatives- Investigation the relationship between leachability, dissociation characteristics and long-term leaching potential. Doc. IRG/WP 03-50199. International Research. Group on Wood Preservation, IRG Secretariat, Stockholm, Sweden
- Zabiłska-Matejuk J., Skrzypczak A.** [2007]: Synthesis, antifungal properties and fixation in wood of bis-quaternary ammonium salts-based ionic liquids, N,N-dimethylamine and 1-octylimidazole derivatives. Annals of Warsaw Agricultural University, Forestry and Wood Technology 62: 375–378
- Zabiłska-Matejuk J., Stangierska A., Skrzypczak A.** [2008]: Badania aktywności hydrofilowych i hydrofobowych cieczy jonowych w stosunku do grzybów rozkładu szarego oraz procesów sorpcji na glebie. Drewno 51[179]: 5–28
- Zhang J., Kadmem. D.P.** [2000]: Interaction of copper-amine complexes with wood: Influence of copper source, amine ligands and amine to copper molar ratio on copper retention and leaching. Wood and Fiber Science 32, 332–339
- Zheng Y., Ruddick J.N.R.** [1995]: The effect of didecyldimethylammonium chloride on the growth of different strains of the mould fungus *Gliocladium roseum*. Doc. No. IRG/WP/95-1-105. International Research Group Wood Preservation, IRG Secretariat, Stockholm, Sweden

Normy

- AWPA Standard 18–93** [1993]: Standard for determination of quaternary ammonium compounds in wood by 2-phase titration. Am. Wood-Preserv. Assoc. Subcommit. T-7
- PN-ENV 807** [2002]: Wood preservatives. Determination of the toxic effectiveness against soft rotting micro-fungi and other soil inhabiting micro-organisms
- PN-EN 335-1** [2007]: Trwałość drewna i materiałów drewnopochodnych – Definicja klas użytkowania – Część 1: Postanowienia ogólne

IMPACT OF THE CCB AND ACQ-TYPE PRESERVATIVES ON THE SOIL ENVIRONMENT

Summary

The article presents the results of experiments on copper-chromium-borate (CCB) agents, copper-ammonium and copper-borate-ammonium agents of ACQ-type (*ammonium copper quats*) from the side of their influence on the soil environment. The aim of the experiments was to determine the contamination of soils with ions of copper and chromium as well as cations of ionic liquids, which were found in the formulas of fungicidal agents used in the experiments. The contamination was determined based on multi-week exposure of impregnated pine wood *Pinus sylvestris* L. in direct contact with the soil.

The assessment of ionic liquids adsorption to and desorption from soils was carried out in accordance with the guidelines of OECD no. 106 (2000) concerning tests of chemical substances in the soil environment. Six types of soils (brown soil, black soil, alluvial soil, peat soil, podzolic soils and lessivé soils) of diverse structures of the sorption complex (the content of changeable cations and organic matter, and pH) were used in the experiments. Chemical and physical characteristics of the soils from agricultural and forest lands from Central and Northern Poland were prepared. The tests of the emissions of the tested fungicidal agents' components to the soils were performed using soil-block tests based on the procedure under the PN-ENV 807 standard. The tests were performed on pine wood *Pinus sylvestris* L., a wood species most often used in construction in the form of impregnated sawnwood, garden accessories, acoustic screens etc. The exposure of impregnated wood in direct contact with the soil was carried on for 12 and 32 weeks. After this time the emissions of copper, chromium, and the "gemini" ammonium cation of ionic liquid to the soils were determined. The degree of the soil contamination with metals was diverse depending on the soil profile type, the type of agent, water solubility of the agent's chemical components, soil pH, as well as on the ability to bind with wood tissue. The leaching of the chromium compounds in the copper-chromium-borate (CCB) agent from the impregnated wood to the soils was the least, which confirms their well bonding with wood. Copper used in the form of CuO, as well as in the form of amine-copper complexes, was leached from the impregnated wood even to 15–14% in the conditions of the experiment. Cations of ammonium ionic liquids were adsorbed on loamy soils, where the reversibility of the process was minimum; whereas they were not sorbed on forest soils, i.e. on soil component with little content of changeable cations.

The content of the tested ionic liquids in the soil, after 32-week exposure of impregnated wood, was ranging from 8.4 to 12.5 mg/kg of the soil. The degree of contamination with these compounds was approximately two times lower than in the case of copper ions.

The presence of soil mould fungi facilitates decomposition of ammonium ionic liquids, which contributes to the reduction of environmental pollution with these organic compounds. Metal ions, which are components of wood preservatives with permission to use, will be accumulated in the environment as a result of the emission from impregnated wood to the soils.

Keywords: fungicidal preparation, ionic liquids, soil-block test, sorption, soil contamination, metals

