

PRACE NAUKOWE – RESEARCH PAPERS

Jadwiga ZABIELSKA-MATEJUK, Anna STANGIERSKA,
Andrzej SKRZYPCZAK

BADANIA AKTYWNOŚCI HYDROFILOWYCH I HYDROFOBOWYCH CIECZY JONOWYCH W STOSUNKU DO GRZYBÓW ROZKŁADU SZAREGO ORAZ PROCESÓW ICH SORPCJI NA GLEBIE

*Przedstawiono wyniki badań skuteczności działania cieczy jonowych – czwartorzędowych pochodnych amoniowych i imidazoliowych – w stosunku do pięciu gatunków grzybów rozkładu szarego. Doświadczenia przeprowadzono na drewnie sosny *Pinus sylvestris* L. i buka *Fagus sylvatica* L. Zbadano również sorpcję cieczy jonowych na glebie, odwracalność tego procesu oraz pozostałość doświadczalnych związków w glebie po 32-tygodniowym teście ziemno-klockowym.*

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, aktywność biobójcza, rozkład szary drewna, sorpcja, gleba, mikroskopia elektronowa

Wstęp

Aspekty ekologiczne odgrywają coraz większą rolę w poszukiwaniu i aplikacji nowych środków ochrony drewna. Problem ograniczenia toksyczności preparatów zabezpieczających, opracowanie przyjaznego dla środowiska systemu ochrony jest przedmiotem badań wielu placówek naukowych w kraju i na świecie [Memers McCarthy 1998; Humar i in. 1985; Kourai i in. 1985; Ważny Rudniewski 1995, 1996; Tang, Ruddick 2000, 1999/2000; Pernak 2001, 1998;

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

Andrzej SKRZYPCZAK, Politechnika Poznańska, Poznań, Polska
e-mail: Anrzej_Skrzypczak@put.poznan.pl

Pernak i in. 1982, 2004; Cui, Kadmem 1999; Savory, Grey 1980; Savory, Bravery 1970; Zyska 1972, 2001]. Nowatorskie podejście przy wdrażaniu nowych substancji bioczynnych w środkach ochrony drewna, wymaga oszacowania ich wpływu na środowisko podczas użytkowania impregnowanego drewna i późniejszej jego utylizacji. W wyniku zastosowania na skalę przemysłową, środki ochronne mogą przedostać się do wód i środowiska glebowego, kumulując się w nim lub, co jest najbardziej pożądane, ulegać stopniowej bioeliminacji. Oddziaływanie z abiotycznymi komponentami środowiska, trwałość wobec czynników degradujących i ekotoksyczność nowych środków ochrony drewna to zagadnienia, które powinny być rozwiązane równoległe z badaniami skuteczności działania biobójczego na mikroorganizmy niszczące drewno.

Wraz z dynamicznym rozwojem budownictwa nastąpił wzrost zapotrzebowania na impregnowane, szczególnie w nasycalniach ciśnieniowych, drewno budowlane i drewniane elementy architektury ogrodowej. Przewiduje się, że w najbliższym czasie popyt na drewno impregnowane w Polsce wyniesie 1,5–2,0 mln m³ rocznie, co implikuje wzrost zapotrzebowania na nowe bezpieczne środki ochronne. Mimo niepodważalnego znaczenia problematyki bezpieczeństwa ekologicznego, liczne środki ochrony drewna dopuszczone aktualnie do stosowania w budownictwie w Polsce i innych krajach Unii Europejskiej (Korasit CCO-N, Dekolt CCO, Adolit CCO, Adolit CKB-P, Imprapol CCB) zawierają w swych recepturach szkodliwe dla zdrowia związki chromu. Dzieje się tak z powodu braku alternatywnych, równie skutecznie działających substancji biologicznie czynnych, które mogłyby sprostać wymaganiom normatywnym, dotyczącym środków ochrony drewna. Aktualnie prowadzone są prace nad intensyfikacją procesu wiązania komponentów środków ochronnych, szczególnie organicznych i nieorganicznych związków miedzi, triazoli, związków boru, biocydów iodoorganicznych oraz ich stabilizacją w drewnie [Cao i in. 2004; Jiang i in. 1999; Nicholas, Schulz 2003; Zhang, Kadmem 2000; Waldron i in. 2003; Chung, Ruddick 2004; Ung, Cooper 2004]. Próby wprowadzenia rozproszonych nanocząstek metali, np. srebra jako preparatów ochronnych, odniosły pierwsze pozytywne rezultaty, jednak względy ekonomiczne tych nowatorskich rozwiązań mogą opóźnić ich proces aplikacji. Stosowane od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku w środkach ochrony drewna czwartorzędowe sole amoniowe, pomimo ograniczonej penetracji w drewnie, spełniają aktualnie wymagania biodegradowalnych fungicydów. Fakt podwójnej roli, jaką mogą pełnić czwartorzędowe sole amoniowe, a mianowicie związków biologicznie czynnych i równocześnie „zielonych” rozpuszczalników, tzw. ciecze jonowe o pomijająco niskiej prężności par, skłonił autorów do opracowania nowatorskich związków organicznych, tj. „bliźniaczych” soli amoniowych o organicznej (C₂H₅COO⁻) lub nieorganicznej (NO₃⁻, BF₄⁻) strukturze anionu. Na przestrzeni ostatnich 6 lat zaobserwowano bowiem intensywne badania alifatycznych i heteroaromatycznych podwójnych soli amoniowych, w celu

wyjaśnienia działania farmakologicznego, biobójczego i inhibitującego korozję stali [Shirai i in. 2003, 2005; Seed, Ali 2003; Sumitomo i in. 2006; Patrauchan, Oriol 2003; Różycka-Roszak, Pruchnik 2001; Grabińska-Sota 2004; Nishihara i in. 2000; Takahashi 1993; Tabata i in. 2003]. W dostępnej literaturze przedmiotu nie znaleziono prac badawczych z zakresu działania cieczy jonowych – pochodnych czwartorzędowych soli typu „gemini” na mikroorganizmy niszczące drewno, z zakresu interakcji tych nowatorskich związków organicznych z drewnem lub innym materiałem lignocelulozowym. Struktura chemiczna cieczy jonowych, zwłaszcza długi podstawnik alkilowy decyduje o hydrofobowym charakterze tych związków. Wprowadzenie krótszych łańcuchów alkilowych do struktury kationu zmienia charakter cieczy jonowych na hydrofilowy. Ciecze jonowe z anionem tetrafluoroboranowym charakteryzują się również hydrofobowością. Można przypuszczać, że hydrofobowość lub hydrofilowość tej grupy związków będzie także decydować o sposobie i miejscach ich wiązania z celulozą. Wstępne badania autorów nad wpływem struktury dimerycznych soli amoniowych na równowagi międzyfazowe drewno-roztwór soli oraz charakter i kinetykę adsorpcji, pozwoliły określić relacje pomiędzy grupami funkcyjnymi, właściwościami powierzchniowymi a równowagą adsorpcyjną na drewnie. Badania aktywności biobójczej QACs wobec grzybów brunatnego i białego rozkładu drewna (*Basidiomycotina*) wskazują, że dimeryczne pochodne amoniowe bardziej skutecznie zabezpieczają drewno iglaste i liściaste niż analogiczne sole pojedyncze [Zabielska-Matejuk 2007; Zabielska-Matejuk i in. 2004]. Brak danych na temat skuteczności działania tych związków wobec sprawców szarej zgnilizny drewna, tj. grzybów rozkładu szarego (*soft-rot*), występujących w warunkach wysokiej wilgotności, np. w glebie, wodzie, wieżach kominowych, podkładach kolejowych itp., wymaga wyznaczenia toksycznych wartości progowych nowych soli w testach laboratoryjnych. Niezbędne jest również określenie oddziaływania kationów cieczy jonowych z komponentem glebowym, tj. rozpuszczalnym i nierozpuszczalnym materiałem organicznym, możliwość jego wymiany z kationami wymiennymi gleby (sód, potas, wapń i magnez) jak również jonami żelaza, manganu i glinu [Ung, Cooper 2004]. Dyrektywa OECD nr 106 dotycząca testowania związków chemicznych wprowadzanych na rynek, wymaga badań oddziaływania z komponentem glebowym, tzn. badań sorpcji i desorpcji na glebie, pozwalających sprecyzować rozdział (rozmieszczenie) substancji testowanych pomiędzy fazą wodną a stałą (glebą), odwracalność procesu sorpcji na glebie, co w konsekwencji pozwala określić stopień zagrożenia środowiska przez nowe substancje chemiczne [OECD 2000].

Celem prowadzonych badań było określenie skuteczności działania hydrofobowych i hydrofilowych cieczy jonowych-czwartorzędowych pochodnych amoniowych typu „gemini”, jak również soli mono-amoniowych w stosunku do pięciu gatunków grzybów rozkładu szarego. Zbadano również sorpcję cieczy jonowych na glebie, odwracalność tego procesu oraz pozostałość

doświadczalnych związków w glebie, po 32-tygodniowej teście ziemnym. Równolegle określono (metodami chemicznymi) wymywalność nowych struktur cieczy jonowych z nasyconego drewna wraz z adsorpcją na glebie powstałych odcieków, zawierających badane sole. W pracy dokonano obserwacji mikroskopowych degradacji drewna sosny i buka przez grzyby rozkładu szarego, z wykorzystaniem scanningowego mikroskopu elektronowego.

Materiały i metody

Ciecze jonowe

Przedmiotem pracy były ciecze jonowe mono- i „gemini”: azotany, tetrafluoroborany, propioniany, octany i mrówczany amoniowe (QACs, bis-QACs) i imidazoliowe (ImCs, bis-ImCs). W badaniach biologicznych zastosowano również porównawczy preparat miedziowo-chromowy, zawierający zgodnie z procedurą normy PN-ENV 807: $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (50% wag.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (48% wag.), CrO_3 (2% wag.). Struktury badanych związków przedstawiono na schemacie 1, a ich grupy funkcyjne i masy molowe w tabeli 1.

Identyfikacji tych związków dokonano metodą analizy elementarnej oraz za pomocą widm protonowych i wodorowych magnetycznego rezonansu jądrowego. Wszystkie związki poza tetrafluoroboranami są rozpuszczalne w wodzie (charakter hydrofilowy). Tetrafluoroborany AJB2, AJdiB-6/8 i AlmdiB-6/8, z uwagi na ich hydrofobowość, rozpuszczano w mieszaninie izopropanolu z wodą dejonizowaną.

Opisy widm wybranych związków przedstawiono poniżej.

Tetrafluoroboran decylo-dimetylo(heksyloksymetylo)amoniowy - AJB2

^1H NMR (CDCl_3): 0,86-0,91 (m, 6H); 1,26-1,34(m, 20H); 1,60-1,69(m, 4H); 3,04(s, 6H); 3,22-3,28(m, 2H); 3,78(t, 2H); 4,59(s, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3) 13,8; 13,9; 22,1; 22,3; 22,5; 25,3; 26,1; 29,1; 29,2; 29,3; 29,0; 29,1; 31,3; 31,7; 47,1; 61,1; 73,2; 89,7

Azotan (V) 1,10-bis(2,9-dioksoadekametylene)dimetylooktyloamoniowy – AJdiN-6/8

^1H NMR (CDCl_3): 0,85-0,90 (t, 6H); 1,26-1,39(m, 24H); 1,55-1,70(m, 8H); 3,014(s, 12H); 3,32-3,37(m, 4H); 3,81-3,88(t, 4H); 4,80-4,84(s, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3): 14,0; 22,2; 22,5; 24,8; 25,1; 26,3; 28,9; 29,1; 31,5; 32,3; 47,0; 61,4; 73,1; 90,3.

Tetrafluoroboran 1,10-bis(2,9-dioksoadekametylene)dimetylooktyloamoniowy – AJdiB-6/8

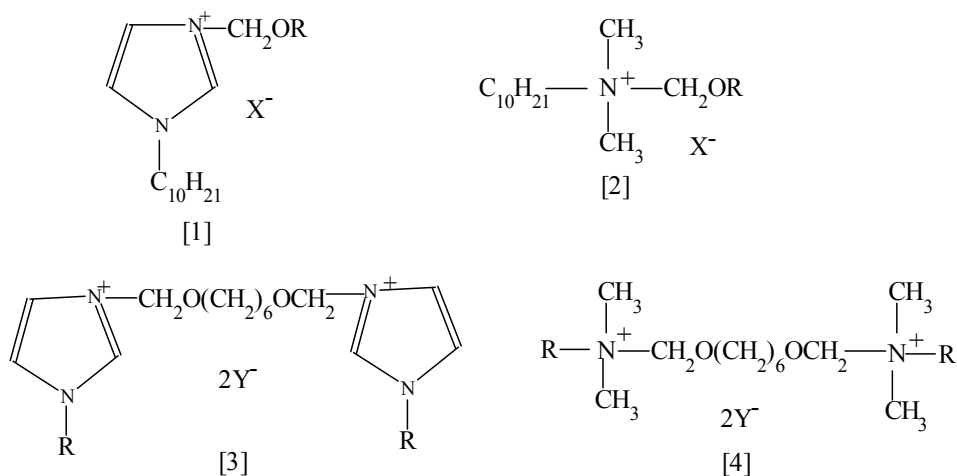
^1H NMR (CDCl_3): 0,85-0,90 (t, 6H); 1,27-1,40(m, 24H); 1,53-1,67(m, 8H); 3,02(s, 12H); 3,21-3,27(m, 4H); 3,80-3,85(t, 4H); 4,60-4,62(s, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3): 14,0; 22,1; 22,5; 24,8; 25,1; 26,2; 28,9; 29,0; 29,1; 31,5; 32,3; 47,0; 61,2; 73,1; 90,2.

Tabela 1. Badane cieczy jonowe

Table 1. Tested ionic liquids

Nr No	Ciecz jonowa Ionic liquid	R	X/Y	Masa molowa Molar mass	Nr No	Ciecz jonowa Ionic liquid	R	X/Y	Masa molo- wa Molar mass
ImC					bis-QACs				
1	AlmN-C ₁₀ /C ₆	C ₆ H ₁₃	NO ₃	385,55	4a	AJdiN-6/8	C ₈ H ₁₇	NO ₃	582,82
QAC					4b	AJdiB-6/8	C ₈ H ₁₇	BF ₄	632,42
2	AJB2	C ₆ H ₁₃	BF ₄	387,35	4c	AJdiP-6/8	C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅ COO	604,96
Bis-ImCs					4d	AJdiO-6/8	C ₈ H ₁₇	CH ₃ COO	576,90
3a	Alm-diB-6/8	C ₈ H ₁₇	BF ₄	678,41	4e	AJdiM-6/8	C ₈ H ₁₇	HCOO	548,85
3b	Alm-diN-6/8	C ₈ H ₁₇	NO ₃	628,28					



Schemat 1
Scheme 1

Drewno

Badania wartości grzybobójczej w stosunku do grzybów wywołujących szary rozkład wykonano na próbkach bielastych drewna sosny *Pinus sylvestris* L. oraz próbkach buka *Fagus sylvatica* L. o wymiarach (40 ± 0,5) × (15 ± 0,1) × (5 ± 0,1) mm – screeningowy test perlitowy oraz o wymiarach (100 ± 1) × (10 ± 0,1) × (5 ± 0,1) mm – test ziemno-klockowy i jakości odpowiadającej wymaganiom normy PN-ENV-807 [2002], tj. przeciętna liczba przyrostów powinna wynosić od 2,5 do 8 słoików rocznych na centymetr, powierzchnia

wzdłużna równoległa do kierunku przebiegu włókien, ułożenie słoików rocznych pod kątem $(90 \pm 15)^\circ$ w stosunku do szerokiej powierzchni próbki, udział drewna późnego w słoju rocznym nie przewyższał 30 % całości, a różnice gęstości powinny wynosić $\pm 10\%$ wartości średniej.

Badania wymywania cieczy jonowych z drewna sosny *Pinus sylvestris* L. przeprowadzono na próbkach bielastych o wymiarach $(19 \pm 0,1) \times (19 \pm 0,1) \times (19 \pm 0,1)$ mm, o przeciętnej liczbie przyrostów od 5 do 8 słoików rocznych na centymetr, oraz ułożeniu słoików rocznych pod kątem $(45 \pm 10)^\circ$ w stosunku do powierzchni i różnicach gęstości $\pm 10\%$ wartości średniej.

Grzyby testowe

Badania biologiczne przeprowadzono, zgodnie z procedurą PN-ENV 87, na pięciu gatunkach grzybów rozkładu szarego: *Chaetomium globosum* Kunze szczep ATCC 6205, *Humicola grisea* Traaen szczep Mg 28, *Petriella setifera* (Alf. Schmidt) Curzi szczep MG 50, *Lecytophora mutabilis* (van Beyma) W. Gams i Mc Ginnis szczep S 24-E, *Trichurus spiralis* Hasselbr. szczep MG 31. Szczepy grzybów testowych pochodziły z kolekcji *Deutsche Sammlung Mikroorganismen und Zellkulturen w Braunschweigu*.

Gleba

Jako podłoże w teście ziemno-klockowym zastosowano glebę ogrodową z 25% dodatkiem biohumusu, o wilgotności względnej około 60 %, o frakcji < 2 mm. Do badań sorpcji kationów cieczy jonowych na glebie zastosowano ten sam typ gleby wysuszonej o frakcji < 0,5 mm.

Testy biologiczne – wyznaczenie wartości grzybobójczych

Skuteczność działania cieczy jonowych AJB2, AImN-C₁₀/C₆ i AJdiP-6/8, przeciwko grzybom powodującym rozkład szary drewna przeprowadzono zgodnie z procedurą PN-ENV 807 (Aneks A – *Optional screening test*) na podłożu perlitowym. Próbki drewna sosny i buka nasycono metodą próżnowościśnieniową roztworami cieczy jonowych oraz miedziowo-chromowego preparatu porównawczego o stężeniach 0,63; 1,0; 1,6; 2,5; 4,0%. Następnie materiał badawczy sezonowano w naczyniu zamkniętym w warunkach laboratoryjnych przez okres 3 tygodni, dla utrwalenia związków i preparatu porównawczego w drewnie. Wysuszone próbki poddano 14-dniowemu cyklowi wymywania wodą dejonizowaną, zgodnie z procedurą PN-EN 84. Zastosowano 9 wymian wody dejonizowanej. Po osuszeniu do $(50 \pm 5)\%$ wilgotności i sterylizacji parowej, nasycone klocki badawcze umieszczano w słoikach szklanych o pojemności 720 ml (po trzy klocki na słoik) w wilgotnym podłożu perlitowym (perlit AGRO SS o frakcji 2–6 mm) – (250 ± 5) ml na słoik, zawierającym wodę dejonizowaną w ilości 95 ml na słoik. Zawartość wilgoci w podłożu perlitowym

wynosiła średnio około 65%. Następnie nasycone klocki inokulowano suspensją zarodnikową w ilości ($3 \pm 0,1$) ml na słoje, sporządzoną z pięciu szczepów grzybów testowych. Dla wyznaczenia współczynnika korekcyjnego, część nasyconych klocków badawczych umieszczano w sterylnym wilgotnym perlicie. Aktywność rozkładową zastosowanych szczepów grzybów testowych sprawdzono na klockach niezabezpieczonych po 16 i 20 tygodniach trwania testu biologicznego. Po 20-tygodniowym okresie inkubacji, zważono mokre klocki badawcze, a następnie po wysuszeniu w temperaturze $103 \pm 2^\circ\text{C}$ przez okres 24 godzin. Działanie grzybobójcze cieczy jonowych typu „gemini”: AJdiB-6/8, AImdiB-6/8, AJdiN-6/8 oraz preparatu porównawczego określono w 32-tygodniowym teście ziemno-klockowym w pojemnikach polietylenowych o pojemności około 15 litrów, wypełnionych do wysokości około 16 cm glebą o wilgotności względnej około 60,0%. Nasycone klocki badawcze i poddane testowi wymywania, według procedury opisanej powyżej, oraz próbki kontrolne zagrzebywano w glebie (do głębokości około 8 cm), po czym infekowano glebę wokół próbki w ilości 1,0 ml suspensji zarodnikowej na jeden klocek. W celu określenia migracji z nasyconego drewna i pozostałości badanych preparatów w glebie, równolegle drugą partię, tak samo nasyconych klocków badawczych, umieszczano w pojemnikach z glebą wysterylizowaną parowo. Po 32-tygodniowym teście ziemno-klockowym analizowano zawartość cieczy jonowych, chromu i miedzi w doświadczalnej glebie. Trzecią grupę nasyconych i poddanych wymywaniu według PN-EN 84 klocków badawczych stanowiły próbki, służące określeniu współczynników korekcyjnych. Aktywność rozkładową grzybów testowych w glebie sprawdzono okresowo po 24 i 32 tygodniach na próbkach kontrolnych. Po zakończeniu ekspozycji próbek badawczych obliczono wilgotność nasyconego drewna oraz ubytki masy wywołane działaniem zastosowanych gatunków grzybów rozkładu szarego. Wyznaczono wartość grzybobójczą badanych cieczy jonowych jako przedział retencji związków, dla których stwierdzono skorygowany ubytek masy większy niż 3% (ale nie większy niż 5%) oraz mniejszy niż 3%.

Badanie utrwalania cieczy jonowych w drewnie sosny *Pinus sylvestris* L. oraz procesów ich sorpcji na glebie

Do badań utrwalania w drewnie pięciu hydrofilowych i hydrofobowych czwartorzędowych soli typu „gemini”: AImdiB-6/8, AJdiB-6/8, AJdiO-6/8, AJdiM-6/8 i AJdiP-6/8 zastosowano próbki drewna sosny o wymiarach $(19 \pm 0,1) \times (19 \pm 0,1) \times (19 \pm 0,1)$ mm oraz procedurę opisaną przez Zhanga i Kamdema [2000]. Wysezonowane w komorze klimatycznej klocki drewna o wilgotności $12 \pm 1\%$ nasycono roztworami cieczy jonowych o stężeniu 1,0 i 1,6% metodą próżniowo-ciśnieniową, następnie sezonowano w zamkniętym naczyniu przez okres 3 tygodni, dla pełnego utrwalenia badanych związków w drewnie. Po doprowadzeniu próbek do stanu powietrzno-suchego, umieszczano je (po

3 sztuki z każdego stężenia) w kolbkach Erlenmeyera. Zalewano 100 ml wody dejonizowanej, umieszczano na wytrząsarce laboratoryjnej KS 15 firmy Bühler i poddano 8-dniowemu cyklowi wytrząsania przy szybkości 150 obrotów/minutę. Następnie analizowano uzyskane ekstrakty z nasyconego drewna. Analizy wykonano metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z procedurą normy PN-EN-ISO 2871-2. [2002]. Jako titrantu użyto 0,0005 M dodecylosiarczan sodu standaryzowany Hyamine 1622. Wskaźnikiem była mieszanina bromku dimidiowego i błękitu disulfinowego (producent titrantu – firma Fluka, wskaźnika – firma Merck). Doświadczenie powtórzono dwukrotnie. Zawartość badanych cieczy jonowych w nasyconym drewnie oznaczano zgodnie z procedurą norm *American Wood-Preservers Association*: A 16-93, A 18-93, zatwierdzonych przez Komitet P-5 i T-7 AWWA [1993].

W celu przebadania oddziaływania kationów cieczy jonowych z komponentem glebowym, uzyskane ekstrakty z nasyconego drewna, po uprzednim zanalizowaniu, poddano procesowi sorpcji na wysuszonej glebie ogrodowej, tej samej jaką stosowano w teście ziemno-klockowym, o frakcji < 0,5 mm. W kolbkach Erlenmeyera umieszczono 50 ml ekstraktu z nasyconego badanymi cieczami jonowymi drewna, dodano 2,5000 g gleby, a następnie materiał badawczy poddano 24-godzinnemu cyklowi wytrząsania przy szybkości 150 obrotów na minutę, do osiągnięcia stanu równowagowego. Po przesączeniu filtraty analizowano na obecność cieczy jonowych „gemiń”, metodą miareczkowania dwufazowego. Z różnicy stężenia początkowego i równowagowego obliczono masę zaadsorbowanej czwartorzędowej soli amoniowej na glebie. W pracy dokonano charakterystyki doświadczalnej gleby w aspekcie właściwości sorpcyjnych, tj. zawartości materii organicznej, węgla organicznego, zawartości wymiennych kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , całkowitej zawartości Al, Mn, Fe, Zn, Cu i Cr oraz powierzchni właściwej suchej gleby, metodą adsorpcji azotu (ASAP 2010 M). Badania wykonano w Katedrze Gleboznawstwa Akademii Rolniczej w Poznaniu oraz w Instytucie Metali Nieżelaznych – Centralnym Laboratorium Akumulatorów i Ogniw – Oddział w Poznaniu.

Równoległe wyznaczono współczynniki i odwracalność sorpcji na glebie w oparciu o metodę zalecaną przez OECD do testowania substancji chemicznych [OECD nr 106]. W kolbkach Erlenmeyera umieszczono 100 ml roztworów azotanów AJdiN-6/8 i AlmdiN-6/8 oraz tetrfluoroboranu AJdiB-6/8 o stężeniach 2, 5, 8, 12, 15, i 30 mM, dodano 5,000 g wysuszonej gleby, a następnie materiał badawczy poddano 24-godzinnemu cyklowi wytrząsania, przy szybkości 150 obrotów na minutę, do osiągnięcia stanu równowagowego. Po przesączeniu filtraty analizowano według procedury podanej powyżej. Wyznaczono izotermy adsorpcji Freundlicha w temp. 20 °C, zgodnie z równaniem:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1)$$

oraz izotermy Langmuira (chemisorpcji) mające postać liniową:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot b} + \frac{C_e}{K_L} \quad (2)$$

gdzie: q_e – ilość zaadsorbowanej soli na gram adsorbentu w stanie równowagi (mM g^{-1}),

C_e – stężenie równowagowe adsorbentu w roztworze (mM), $1/n$ nachylenie izotermy adsorpcji,

K_F – stała adsorpcji Freundlicha, K_L , b stałe adsorpcji Langmuira (mM g^{-1} , $\text{dm}^3 \text{mM}^{-1}$).

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

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

$$K_{oc} = K_d \times \frac{100}{\%_{OC}} \quad (4)$$

gdzie: $\%_{oc}$ – zawartość procentowa węgla organicznego w glebie (g g^{-1}).

Desorpcję (%) badanych soli z gleby oznaczono metodą 48-godzinnego wymywania wodą dejonizowaną, nasyconej uprzednio cieczami jonowymi gleby, wyliczono według wzoru:

$$D = \frac{m_t^{des}}{m_e^{ads}} \times 100(\%) \quad (5)$$

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)

Wyniki badań

Badania biologiczne

Wyniki badań rozkładu kontrolnego drewna sosny *Pinus sylvestris* L. i buka *Fagus sylvatica* L. oraz nasyconego cieczami jonowymi AJB2, AImN-C₁₀/C₆, AJdiP-6/8 i miedziowo-chromowym preparatem porównawczym, po 20-tygodniowym teście grzybowym na podłożu perlitowym, przedstawiono w tabeli 2.

Wilgotność kontrolnego drewna sosny, po wyjęciu z podłoża perlitowego (o wilgotności względnej od 61,1% do 72,0%), wynosiła średnio od 39,62% do 108,88%, drewna nasyconego badanymi cieczami jonowymi od 36,3% do 79,14%. W przypadku kontrolnego drewna buka wilgotność wynosiła odpowiednio od 73,54% do 148,30% oraz nasyconego buka średnio od 51,19% do 179,68%. W przypadku drewna bukowego, klocki badawcze o wilgotności powyżej 100% charakteryzowały się ponad 40-procentowym rozkładem, wywołanym przez grzyby testowe. W przypadku preparatu porównawczego miedziowo-chromowego wilgotność próbek sosnowych była mniejsza i wynosiła od 25,83% do 29,5%, bukowych od 31,01% do 87,59%.

Próbki nasyconego drewna, wyłożone w sterylnym podłożu perlitowym, charakteryzowały się mniejszą wilgotnością niż eksponowane w podłożu zainfekowanym kulturami grzybów. Potwierdza to nawilżanie drewna przez zasiedlające je grzyby testowe. Średni ubytek masy kontrolnego drewna sosny, po 20 tygodniach trwania testu, wyniósł 15,32%, a jego średnia wilgotność – 70,31%, ubytek masy drewna bukowego wyniósł średnio 29,08%, przy średniej wilgotności 97,64%. Podobne wyniki uzyskano po 32-tygodniowym teście glebowym. Średni ubytek masy klocków bukowych wyniósł 36,31%, a wilgotność obejmowała zakres od 84,09% do 183,58%, natomiast dla klocków sosnowych ubytek masy wyniósł średnio 20,09%, wilgotność od 95,4% do 208,54%. Powyższe wyniki potwierdzają większą naturalną odporność drewna sosnowego na rozkład szary niż drewna liściastego. Przedstawione na fot. 1–4 obrazy mikroskopowe drewna sosny i buka, po 20-tygodniowym działaniu pięciu gatunków grzybów testowych, dokumentują silny rozkład ścian komórek przynaczeniowych drewna bukowego, liczne strzępki w naczyniach oraz charakterystyczne symptomy rozkładu szarego cewek drewna późnego sosny, wysyp zarodników na powierzchni ścian komórkowych.

Po 20-tygodniowym teście na podłożu perlitowym ubytki drewna sosny nasyconego propionianem bis-amoniowym AJdiP-6/8, azotanem imidazoliowym AlmC₁₀/C₆ oraz tetrafluoroboranem amoniowym AJB2, jak również preparatem miedziowo-chromowym przy najniższych retencjach (odpowiednio: 4,59; 4,53, 2,50 oraz 4,66 kg m⁻³) wynosiły poniżej 3,0% (tabela 2). W przypadku drewna buka (podłoże perlitowe) największą skuteczność działania zabezpieczającego wykazał azotan imidazoliowy AlmC₁₀/C₆ (obliczona wartość grzybobójcza wynosiła 9,9 kg m⁻³). Wartość grzybobójcza tetrafluoroboranu amoniowego AJB2 była na poziomie 11,7 kg m⁻³. Najsłabsze działanie zabezpieczające wykazał propionian bis-amoniowy AJdiP-6/8, co może być spowodowane jego bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie i związanym z tym wymywaniem z drewna. Wartość grzybobójcza tego związku wyniosła 20,6 kg m⁻³. Porównawczy preparat miedziowo-chromowy był skuteczniejszy od badanych cieczy jonowych (obliczona wartość grzybobójcza – 6,3 kg m⁻³).

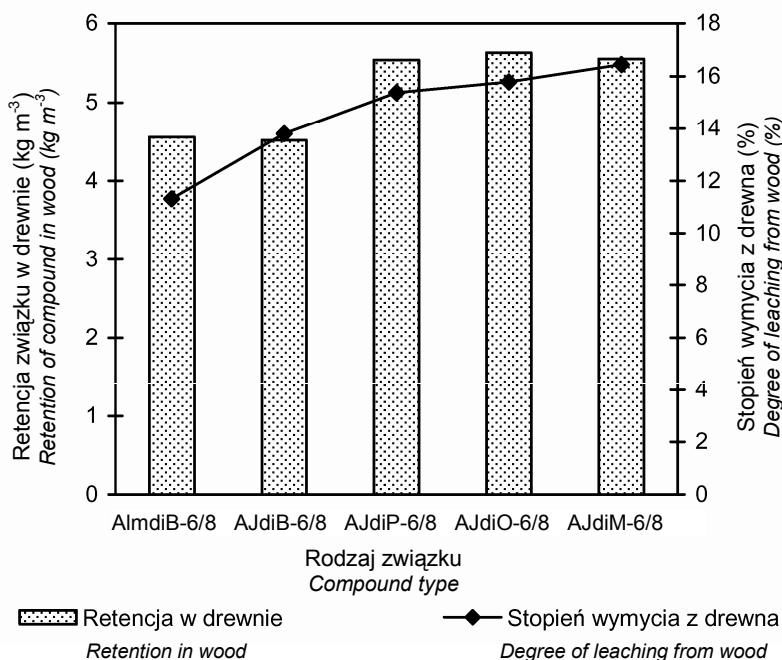
Wyniki badań skuteczności działania zabezpieczającego tetrafluoroboranów: bis-amoniowego AJdiB-6/8, bis-imidazoliowego AImdiB-6/8 i azotanu bis-amoniowego AJdiN-6/8 po 32-tygodniowym teście glebowym przedstawiono również w tabeli 2. Wilgotność względna gleby w momencie rozpoczęcia testu wynosiła od 51,5% do 57,9%, natomiast po 24 tygodniach ekspozycji od 49,7% do 58,1%. Potwierdza to stałe warunki wodno-tlenowe w glebie, sprzyjające hodowli grzybów testowych w pojemnikach badawczych. Wartości grzybobójcze wszystkich badanych soli były powyżej najwyższych uzyskanych, w wyniku nasycania 4,0% roztworami, retencji. Ubytek masy próbek sosny nasyconej związkiem AJdiN-6/8 w ilości 29,85 kg m⁻³ wynosił średnio 5,82%. Również w przypadku tetrafluoroboranów bis-amoniowych wprowadzone ilości 16,34 i 17,05 kg m⁻³ (nasycenie 4,0% alkoholowo-wodnymi roztworami) okazały się niewystarczające dla skutecznego zabezpieczenia drewna sosnowego przed rozkładem szarym w warunkach kontaktu z glebą. Średnie ubytki masy po 32-tygodniowym teście wynosiły w tym wypadku 8,35–9,15 %. Preparat miedziowo-chromowy wykazał taką samą aktywność biobójczą (w przypadku drewna sosny badanego w teście glebowym), jak w badaniach na podłożu pelitowym (< 4,66 kg m⁻³). Natomiast rozkład nasyconego preparatem miedziowo-chromowym drewna buka w glebie był bardzo intensywny i wyraźnie różnił się od zaobserwowanego na podłożu pelitowym. Przy retencji 28,33 kg m⁻³ rozkład drewna buka wynosił średnio 5,6%. W przypadku trzech badanych cieczy jonowych AJdiB-6/8, AImdiB-6/8 i AJdiN-6/8 na drewnie buka, na podłożu glebowym, przy najwyższych retencjach zaobserwowano od 42,9% do 53,68% rozkładu drewna. Wyniki te wskazują na nieskuteczność czwartorzędowych soli typu „gemini” z anionem azotanowym i tetrafluoroboranowym w zabezpieczaniu drewna liściastego przed grzybami wywołującymi rozkład szary drewna.

W wyniku przeprowadzonych analiz gleby po 32-tygodniowym teście ziemno-klockowym, stwierdzono w niej około 0,1% zawartości tetrafluoroboranów AJdiB-6/8, AImdiB-6/8 i azotanów amoniowych AJdiN-6/8. Potwierdza to migrację cieczy jonowych z mokrego, nasyconego drewna oraz ich sorpcję na glebie.

Badania wymywania i sorpcji na glebie

Wyniki badań wymywania hydrofilowych i hydrofobowych cieczy jonowych z litego drewna zamieszczono na rys. 1. Stopień wymycia badanego związku zależy w sposób istotny od jego retencji w drewnie oraz od struktury chemicznej. Tetrafluoroborany bis-amoniowe AJdiB-6/8 i bis-imidazoliowe AImdiB-6/8, trudno rozpuszczalne w wodzie (hydrofobowe), przy retencji około 4,5 kg m⁻³ zostały wymyte w ilości od 11,3% do 13,8%. Jednakże pozostałe sole „gemini”, mające charakter hydrofilowy przy retencji około 5,5 kg m⁻³ uległy wymywaniu również w ilości od 15,4% do 16,5%. Przy retencji około 8,8 kg m⁻³ stopień wymycia octanów i mrówczanów bis-amoniowych był większy i wynosił od

25,9% do 29,3%. Wskazuje to na fakt, że w miarę wzrostu ilości wprowadzanych do drewna hydrofilowych cieczy jonowych, część z nich ulega usuwaniu w dynamicznych warunkach doświadczenia przez wypłukiwanie wodą. Natomiast zasadnicza masa (ilość) cieczy jonowych „gemini” prawdopodobnie zostaje wbudowana w strukturalne składniki drewna. Wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga przeprowadzenia badań spektralnych nasyconego drewna (spektroskopia IR). Wcześniejsze badania w podczerwieni czwartorzędowych chlorków mono-amoniowych potwierdziły tworzenie karboksylanów amoniowych w nasyconym drewnie oraz wbudowywanie łańcucha hydrofobowego QAC w strukturę drewna [Zabielska-Matejuk 2007].



Rys. 1. Wymywalność cieczy jonowych z nasyconego drewna sosny *Pinus sylvestris* L. po 8-dniowym cyklu wytrząsania z wodą dejonizowaną

Fig. 1. Leachability of ionic liquids from treated wood of pine *Pinus sylvestris* L. after 8-day cycle of shaking with deionized water

Tabela 2. Wartości grzybobójcze badanych cieczy jonowych i preparatu miedziowo-chromowego wobec testowych grzybów rozkładu szarego

Table 2. Fungicidal values of tested ionic liquids and the copper-chromium preparation against soft-rot test fungi

Rodzaj związku Compound type	Rodzaj podłoża Substratum type	Gatunek drewna Wood species	Czas trwania testu Test duration tygodnie weeks	Średni ubytek masy drewna kontrolnego Average mass loss of control wood %	Wartości grzybobójcze Fungicidal values		
					Stężenie rozworu do nasycania Concentration of solution used for treating % (m/m)	Retencja środka ochrony Retention of protective agent kg/m ³	Średni skorygowany ubytek masy dla najwyższego stężenia niewystarczającego Average corrected mass loss for the highest insufficient concentration %
1	2	3	4	5	6	7	8
AJB2	Perlit Agro SS	sosna pine	20	15,32	< 0,63	< 2,53	–
		buk beech		29,08	2,5 – 4,0	8,24 – 13,29 11,7*	8,20
		sosna pine		15,32	< 0,63	< 4,60	–
		buk beech		29,08	1,0 – 1,6	7,01 – 11,31 9,9*	8,69
AJdiP-6/8		sosna pine	20	15,32	< 0,63	< 4,56	–
		buk beech		29,08	2,5 – 4,0	17,98 – 28,41 20,6*	4,18
Preparat miedziowo-chromowy (porównawczy) Copper-chromium preparation (reference)		sosna pine	20	15,32	< 0,63	< 4,70	–
		buk beech		29,08	0,63 – 1,0	4,37 – 6,88 6,3*	11,66

Tabela 2. c.d.
Table 2. Continued

1	2	3	4	5	6	7	8
AJdiB-6/8		sosna <i>pine</i>	32	20,09	> 4,0	> 16,34 / ~28,3**	9,15
		buk <i>beech</i>		36,31	> 4,0	> 13,86	51,88
AlmdiB-6/8	sosna <i>pine</i>	20,09		> 4,0	> 17,05 / ~27,5**	8,35	
	buk <i>beech</i>	36,31		> 4,0	> 13,88	53,68	
AJdiN-6/8	Gleba ogrodowa <i>Garden soil</i>	sosna <i>pine</i>		20,09	> 4,0	> 29,85 / ~44,5**	5,82
		buk <i>beech</i>		36,31	> 4,0	> 28,33	42,89
Preparat miedziowo- chromowy (porównawczy) <i>Copper-chromium preparation (reference)</i>		sosna <i>pine</i>		20,09	< 0,63	< 4,66	–
		buk <i>beech</i>		36,31	> 4,0	> 28,33 / ~35,0**	5,60

* Wartość grzybobójcza wyliczona dla 3% ubytku masy nasyconego drewna

* *Fungicidal value calculated for 3% mass loss of treated wood*

** Wartość grzybobójcza aproksymowana

** *Approximated fungicidal value*

W tabeli 3 przedstawiono właściwości fizyko-chemiczne zastosowanej do eksperymentu gleby ogrodowej (próbka nr 1), oraz wyniki analizy tej gleby po 32-tygodniowej ekspozycji drewna nasyconego preparatem miedziowo-chromowym (próbka nr 2). Gleba zastosowana w teście ziemnych zawierała od 22 do 24% materii organicznej, zawartość węgla organicznego wynosiła 12,66 do 14,34 %. Wzrost zawartości miedzi i chromu w glebie, w której eksponowano nasycone preparatem referencyjnym drewno, świadczy o uwalnianiu jonów tych metali z impregnowanego drewna. Szczególnie na uwagę zasługuje duży, około czterokrotny wzrost zawartości miedzi w glebie. Wyniki badań sorpcji na glebie odcieków zawierających pięć wymytych uprzednio z drewna cieczy jonowych przedstawiono na rys. 2. Zaobserwowano 100-procentową adsorpcję na glebie, wypłukanych z nasyconego drewna, tetrafluoroboranów i propionianu bis-amoniowego, co wiąże się z dużą pojemnością wymienną zasadowych kationów glebowych. Natomiast w przypadku octanów i mrówczanów bis-amoniowych sorpcja na drewnie wynosiła od około 86% do 91%, około 10% badanych soli pozostało w fazie wodnej.

Tabela 3. Charakterystyka zastosowanej w badaniach gleby ogrodowej*
Table 3. Characteristics of garden soil used in the tests*

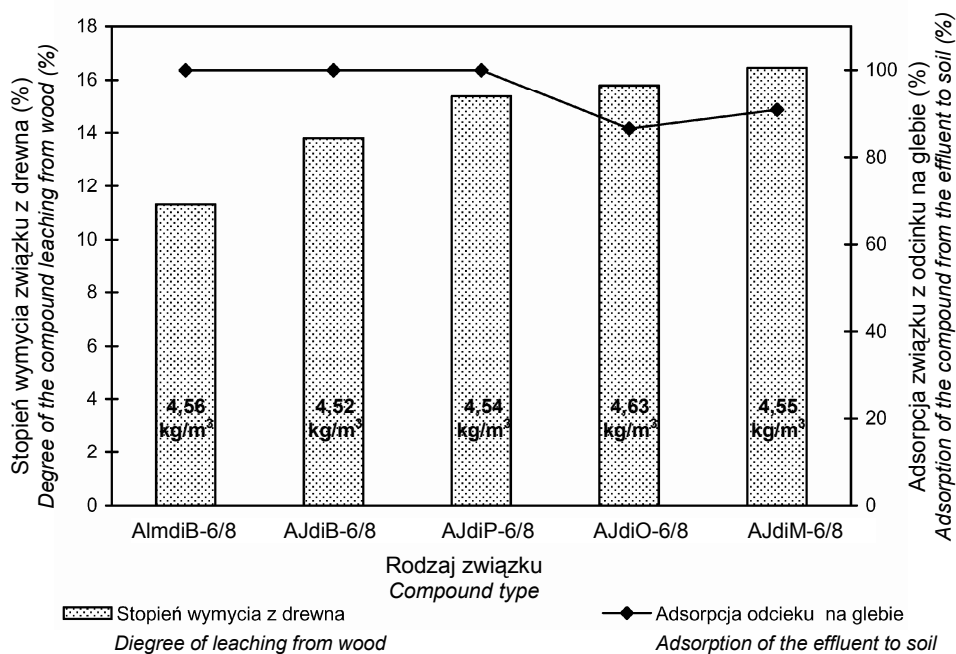
Numer próbki Number of the sample	Zawartość C org. Content of organic C %	Zawartość materii organicznej Content of organic matter %	Pojemność wymienna kationów zasadowych Interchangeable capacity of alkaline cations cmol(+) kg ⁻¹					Całkowita zawartość metali Total content of metals mg kg ⁻¹					
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	S (TEB)	Cu	Zn	Mn	Cr	Fe	Al
1	12,66	~ 22	27,20	4,30	0,35	0,40	32,25	9,40	27,07	150,4	112,5	4519,5	10540
2	14,34	~ 25	26,40	4,75	0,35	0,45	31,95	37,05	35,74	177,9	145,5	5301,5	10940

* Badania wykonano w Katedrze Gleboznawstwa Akademii Rolniczej w Poznaniu

* Tests were carried out in Department of Soil Science of the University of Life Sciences in Poznan

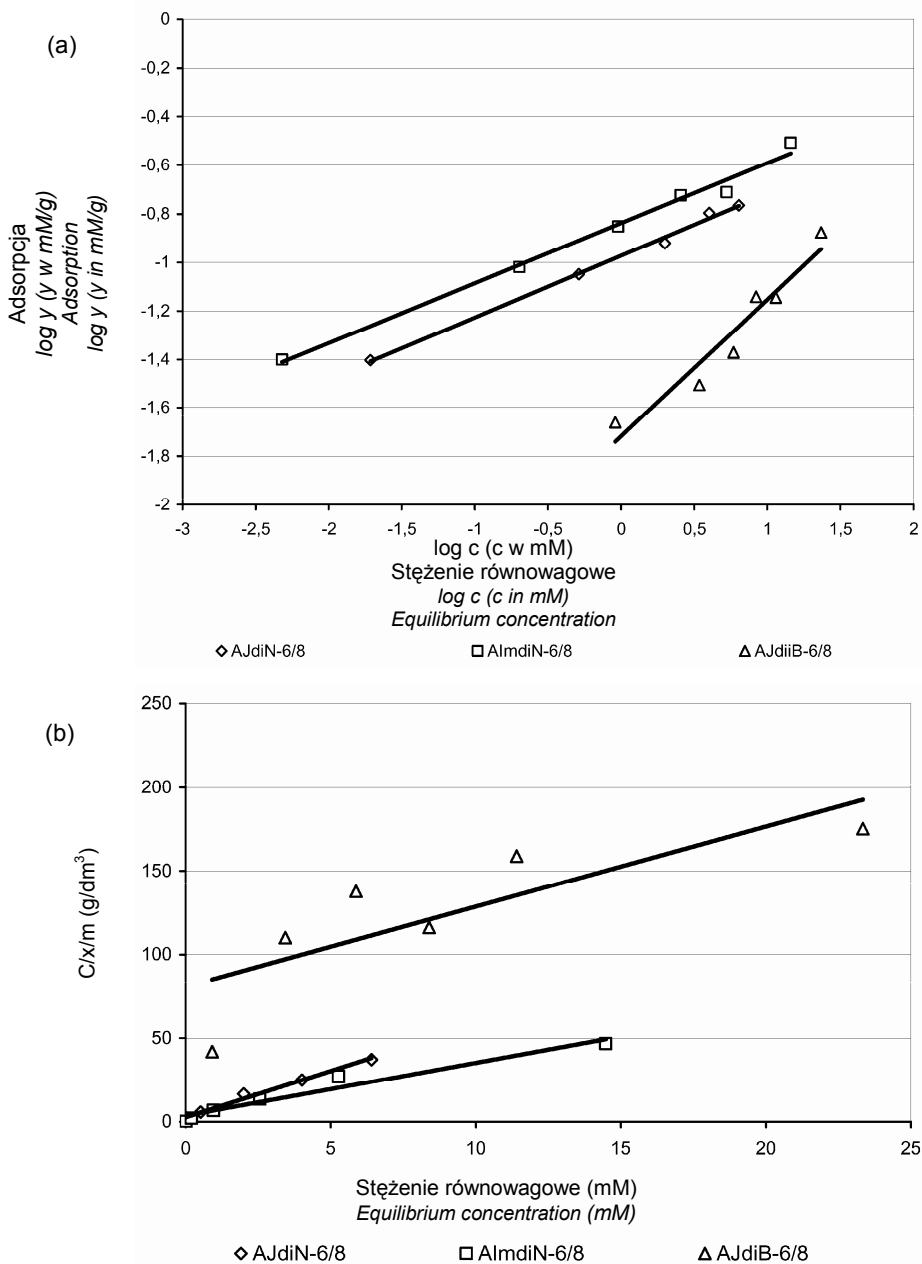
Izotermy Freundlicha i Langmuira dla azotanów: amoniowego AJdiN-6/8 i imidazoliowego AImdiN-6/8 i tetrafluoroboranu aminowego AJdiB-6/8 przedstawiono na rys. 3, parametry izoterm oraz współczynniki sorpcji oraz desorpcję podano w tabelach 4 i 5. Sorpcja cieczy jonowych na glebie zależy od stężenia związku w adsorbacie, natomiast masa zaadsorbowanej substancji w stanie równowagi związana jest z jej hydrofilowością. Adsorpcja równowagowa hydrofobowego tetrafluoroboranu amoniowego AJdiB-6/8 (dla stężenia początkowego 15mM) wynosi jedynie 0,072 mM g⁻¹, natomiast hydrofilnego azotanu diimidazoliowego AImdiN-6/8 jest na poziomie 0,194 mm g⁻¹, azotanu diamoniowego AJdiN-6/8 wynosi 0,172 mM g⁻¹. Wyższe współczynniki determinacji R² dla

izoterm Freundlicha wskazują na lepsze dopasowanie modelu adsorpcji wielowarstwowej do procesu sorpcji cieczy jonowych na glebie. Niska odwracalność tego procesu, związana z właściwościami gleby (dużą zawartością kationów wymiennych oraz substancji organicznej, biorących udział w procesie sorpcji) oraz lipofilnością cieczy jonowych, ogranicza przechodzenie tych bioaktywnych związków do fazy wodnej środowiska. Jest to bardzo ważne z punktu widzenia zagrożenia zanieczyszczenia akwenów pozostałościami tych szkodliwych dla organizmów wodnych związków. W glebie naturalnej, zasiedlonej mikroorganizmami (np. grzybami pleśniowymi), biodegradującymi czwartorzędowe sole amoniowe, może następować proces bioeliminacji tych związków ze środowiska.



Rys. 2. Sorpcja cieczy jonowych, wymytych z nasyconego drewna, na glebie

Fig. 2. Sorption of ionic liquids leached from treated wood on soil



Rys. 3. Porównanie izoterm adsorpcji hydrofilowych i hydrofobowych cieczy jonowych na glebie: (a) model izotermi Freundlicha, (b) model izotermi Langmuira
Fig. 3. Comparison of adsorption isotherms of hydrophilic and hydrophobic ionic liquids on soil: (a) Freundlich isotherm model, (b) Langmuir isotherm model

Tabela 4. Porównanie stałych adsorpcji Freundlicha i Langmuira, wyznaczonych z izoterm adsorpcji badanych soli na glebie ($\varphi < 0,5$ mm, powierzchnia właściwa $0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

Table 4. Comparison of Freundlich and Langmuir adsorption constants determined from isotherms of adsorption of tested salts on soil ($\varphi < 0.5$ mm, surface area $0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

Związek Compound	Stale Freundlicha Freundlich constants			Stale Langmuira Langmuir constants		
	K_F	$1/n$	R^2	K_L (mM g^{-1})	b ($\text{dm}^3 \text{ mM}^{-1}$)	R^2
AImdiN-6/8	0,145	0,247	0,990	0,317	0,852	0,954
AJdiN-6/8	0,107	0,254	0,996	0,180	2,097	0,983
AJdiB-6/8	0,019	0,566	0,925	0,209	0,059	0,660

Tabela 5. Współczynniki sorpcji K_d , K_{oc} oraz desorpcja (D) hydrofobowych i hydrofilowych cieczy jonowych z gleby (na podstawie procedury OECD nr 106)

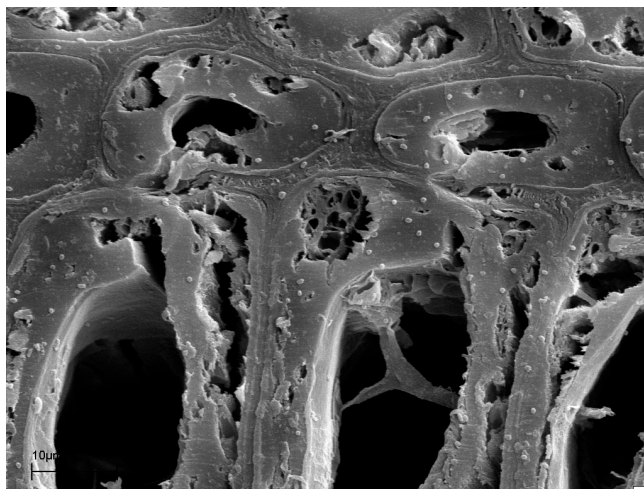
Table 5. Sorption coefficient K_d , K_{oc} and desorption (D) of hydrophobic and hydrophilic ionic liquids from soil (based on OECD no 106 procedure)

Rodzaj związku Compound type	Stężenie początkowe roztworu soli (mM) Initial concentration of salt solution (mM)			
	8		15	
	Współczynniki sorpcji K_d , K_{oc} oraz desorpcja (%) Sorption coefficient K_d , K_{oc} and desorption (%)			
	K_d (D)	$\log K_{oc}$	K_d (D)	$\log K_{oc}$
AJdiB-6/8	7,25 (0)	1,50	6,30 (0)	1,44
AJdiN-6/8	61,06 (0,8)	2,42	26,87 (1,7)	2,07
AImdiN-6/8	147,07 (0,6)	2,81	36,98 (1,9)	2,21

Wnioski

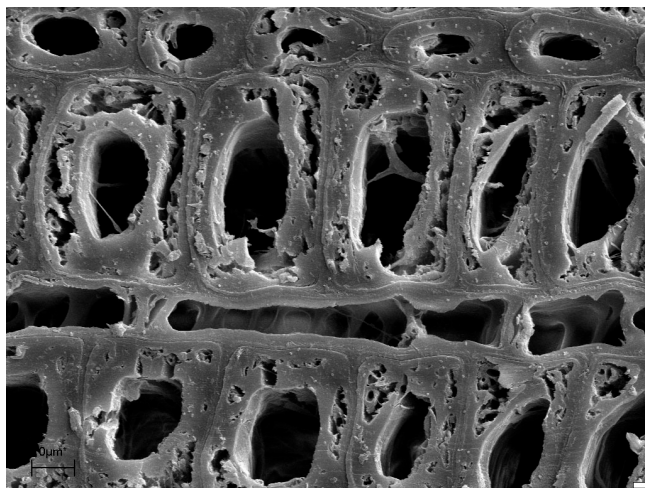
1. Hydrofilowe i hydrofobowe cieczy jonowe wykazały zróżnicowaną skuteczność działania zabezpieczającego drewno sosny i buka przeciwko grzybom powodującym rozkład szary drewna. Największa efektywność zabezpieczenia drewna buka wykazały tetrafluoroboran amoniowy ($9,9 \text{ kg m}^{-3}$) i azotan imidazoliowy ($11,7 \text{ kg m}^{-3}$). Wartości grzybobójcze tych związków były jednak 1,7–1,9-krotnie wyższe od porównawczego preparatu miedziowo-chromowego.
2. Wszystkie sole typu „gemiini”, niezależnie od ich hydrofobowości (azotany, propioniany i tetrafluoroborany) wykazały nieskuteczność w zabezpieczaniu drewna bukowego (test na podłożu glebowym i pelitowym). W przypadku zabezpieczania drewna sosny pochodne bis-czwartorzędowych soli amonio-

- wych posiadały kilkukrotnie niższą aktywność biobójczą wobec grzybów rozkładu szarego niż porównawczy preparat miedziowo-chromowy.
3. Stopień wymycia cieczy jonowych z litego drewna sosny związany jest z hydrofobowością cieczy jonowych, natomiast sorpcja na glebie, wymytych związków z nasyconego drewna litego, związana jest z ich stężeniem w odciekach.
 4. Adsorpcje równowagowe lipofilnych związków na glebie były ponad dwukrotnie niższe od soli rozpuszczalnych w wodzie, lecz charakteryzowały się nieodwracalnością tego procesu.
 5. Desorpcja z gleby rozpuszczalnych w wodzie azotanów, wynosząca poniżej 2,0 procent wskazuje na ich zdolność wiązania chemicznego z komponentem glebowym, co potwierdzają współczynniki determinacji równań chemisorpcji Langmuira $R^2 > 0,95$. Dominującym procesem jest jednak adsorpcja wielowarstwowa, opisana izotermą Freundlicha, $R^2 > 0,99$.
 6. Bardzo dobra sorpcja rozpuszczalnych w wodzie cieczy jonowych, na glebie może zapobiec kumulacji tych związków w środowisku wodnym, ograniczając zagrożenie dla organizmów wodnych.

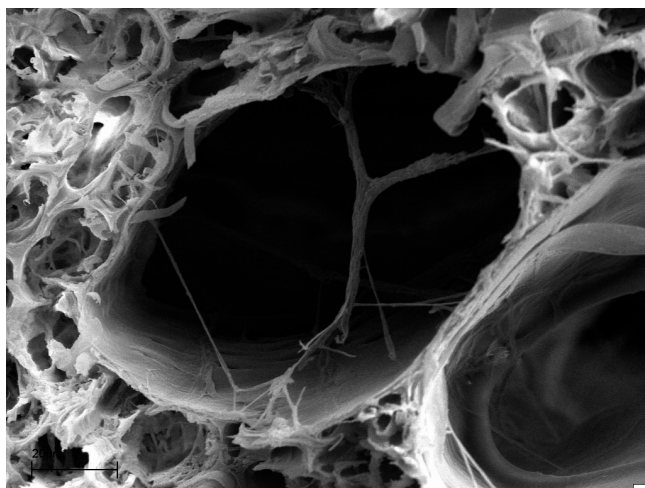


Fot. 1. Sosna *Pinus sylvestris* L.(biel) niezabezpieczona, po 20-tygodniowym działaniu grzybów rozkładu szarego, przekrój poprzeczny drewna późnego: charakterystyczne dla grzybów soft-rot okrągłe i beczulkowate otwory w ścianie komórkowej, liczne zarodniki na powierzchni, strzępki w świetle cewki (fot.: W. Wieczorek)

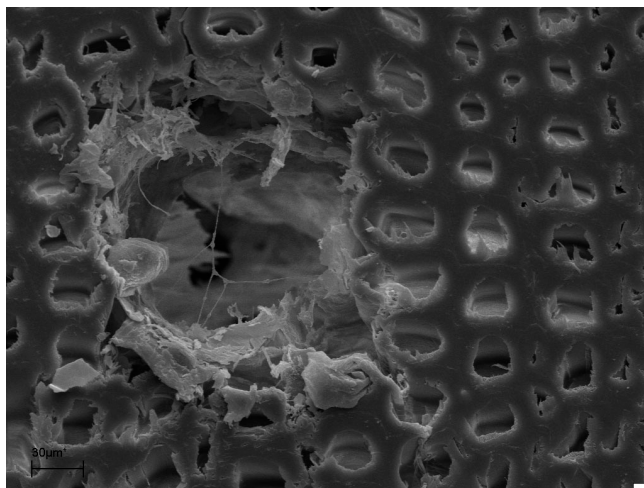
*Photo 1. Pine *Pinus sylvestris* L. (sapwood) untreated, after 20-week action of soft-rot fungi, transverse section of late wood: round and barrel-like holes in cell wall characteristic for soft-rot fungi, numerous spores on the surface, hyphae in tracheid lumen (photo: W. Wieczorek)*



Fot. 2. Sosna *Pinus sylvestris* L.(biel) niezabezpieczona, po 20-tygodniowym działaniu grzybów rozkładu szarego, przekrój poprzeczny drewna późnego: silny rozkład ściany komórkowej, charakterystyczny dla grzybów soft-rot (fot.: W. Wieczorek)
Photo 2. Pine *Pinus sylvestris* L. (sapwood) untreated, after 20-week action of soft-rot fungi, transverse section of late wood: strong decay of cell wall, characteristic for soft-rot fungi (photo: W. Wieczorek)



Fot. 3. Buk *Fagus sylvatica* L niezabezpieczony, po 20-tygodniowym działaniu grzybów rozkładu szarego: przekrój poprzeczny, silny rozkład ścian komórek przynacyniowych, liczne strzępki grzybni w naczyniu (fot.: W. Wieczorek)
Photo 3. Beech *Fagus sylvatica* L untreated, after 20-week action of soft-rot fungi: transverse section, strong decay of walls of vessel-neighbouring cells, numerous mycelium hyphae in the vessel (photo: W. Wieczorek)



Fot. 4. Sosna *Pinus sylvestris* L. (biel), nasycona azotanem imidazoliowym ($AImNC_{10}/C_6$) w ilości $4,59 \text{ kg/m}^3$, po 20-tygodniowym działaniu grzybów rozkładu szarego: ściany komórkowe cewek drewna późnego nierozłożone, strzępki grzybni jedynie w przewodzie żywicznym (fot.: W. Wieczorek)

Photo 4. Pine *Pinus sylvestris* L. (sapwood), treated with imidazolium nitrate ($AImNC_{10}/C_6$) in the amount of 4.59 kg/m^3 , after 20-week action of soft-rot fungi: cell walls of late wood tracheids not decayed, mycelium hyphae only in the resin duct (photo: W. Wieczorek)

Literatura

- Cao J., Kamdem P., Pasek E.** [2004]: Microwave treatment to accelerated fixation of copper-ethanolamine (CuEA) treated wood. Doc. No. IRG/WP04-40271. International Research. Group on Wood Preservation, IRG Secretariat, Stockholm
- 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
- Cui W., Kamdem D.P.** [1999]: Bioefficacy of boric acid grafted onto wood. Doc. No. IRG/WP99-30302. International Research. Group on Wood Preservation, IRG Secretariat, Stockholm
- Grabińska-Sota E.** [2004]: Evaluation of impact of quaternary ammonium chlorides on water environment. Zesz. Nauk. PŚl. 11613:1–142
- Humar M., Petric M., Pohleven F., Sentjurc M., Kalan P.** [2002]: Changes in EPR Spectra od wood impregnated with copper-based preservatives during exposure to several wood-rotting fungi. *Holzforschung* 56 : 229–238
- Jiang X., Ruddick J.N.R.** [1999]: A spectroscopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. Document No. IRG/WP/99-20160. International Research Group Wood Preservation. IRG Secretariat, Stockholm

- Kourai H.F., Machikowa H., Takchi T., Horie K., Takechi k., Shibasak J.** [1985]: The antimicrobial characteristics of quaternary ammonium salts. *J. Antibact Antifungal Agent* 11:553–562
- Mamers H., McCarthy K.J.** [1998]: Preparation and testing of diffusible metal chelate fungicides. *Holzforschung* 52: 18–26
- Nicholas D., Schulz T.P.** [2003]: Efficacy of copper: propiconazole and copper: citrate systems in ground-contact exposure at a site with copper tolerant fungi. Document No. IRG/WP/03-30305. International Research Group Wood Preservation. IRG Secretariat, Stockholm
- Nishihara T., Okamoto T., Nishiyama N.** [2000]: Biodegradation of didecylmethylammonium chloride by *Pseudomonas fluorescens* TN 4 isolated from activated sludge. *Journal of Microbiolog* 88[4]:641
- OECD.** [2000]: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. ODCE guideline for testing of chemicals 106
- Patrauchan M.A., Oriol P.J.** [2003]: Degradation of benzyltrimethylammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp.K. *J. Appl. Microbiol.* 94:266–272
- Pernak J.** [2000]: Ciecze jonowe – nowe możliwości zastosowania czwartorzędowych soli amonowych. W: *Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania*. Wyd. ITD, Poznań: 188–199
- Pernak J., Grabińska E., Zdybniewska M.** [1982]: Zdolność do biodegradacji chlorków alkilotiometyloamoniowych. *Przem. Chem.* 61[1–4]:30–34
- Pernak J., Zabielska-Matejuk J., Kropacz A., Foksowicz-Flaczyk J.** [2004]: Ionic liquids in wood preservation. *Holzforschung* 58[3]: 286–291
- Różycka-Roszak B., Pruchnik H.** [2001]: Oddziaływanie czwartorzędowych soli amonowych z błonami modelowymi. W: *Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania*. Red. R. Zieliński. Wyd. ITD, Poznań: 179–187
- Saeed M.T., Ali S.A.** [2003]: Synthesis of some new bis-quaternary ammonium salts as acid corrosion inhibitors for carbon steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 50[5]:436–441
- Savory J.G., Grey J. K.** [1980]: Proposals for a vermiculite burial soft-rot test method. IRG on Wood Pres. Doc. N°IRG/WP/283
- Savory J.G., Bravery A. F.** [1970]: Collaborative experiments in testing the toxicity of wood preservatives to soft-rot fungi. *Material u. Organ.*: 59–80
- Shirai A., Maeda T., Hara I., Yoshinari A., Nagamune H., Kourai H.** [2003]: Antimicrobial characteristics of bis-quaternary ammonium compounds possessing a p-phenylene group in their spacer chains *Biocontrol Sc.* 8 [4]
- Shirai A., Maeda T., Nagamune H., Matsuki H., Kaneshina S., Kourai H.** [2005]: Biological and physicochemical properties of gemini quaternary ammonium compounds cross-linking sulfur in the differ. *Eur. J. Med. Chem.* 40[1]:113–23
- Sumitomo T., Nagamune H., Maeda T., Kourai H.** [2006]: Correlation between the bacteriostatic action of a bis-quaternary ammonium compounds and outer membrane proteins. *Biocontrol Sc.* 11[3]
- Tabata A., Maeda T., Nagamune H., Kourai H.** [2003]: The properties of bacterial adaptation to mono- and bis-quaternary ammonium compounds. *Biocontrol Sc.* 8[1]:37–42
- Takahashi H.** [1993]: Inhibitory effects of quaternary ammonium compounds against wood rotting fungi. *C.A.* 119-67883
- Tang H., Ruddick J.N.R** [1999/2000]: Screening of amine chemicals for use as wood protecting agents. II Selected amine and copper-amine formulations. *Mat. u. Organ.* 33[4]:261–270

- Tang H., Ruddick J.N.R.** [2000]: Screening of amine chemicals for use as wood protecting agents. I Quaternary ammonium compounds. *Mat. u. Organ.* 33[2]:129–141
- Ung Y.T., Cooper P.A.** [2004]: Effect of species, retention and conditioning temperature on copper stabilization and leaching for ACQ-D. Document No. IRG/WP/04-30 342. International Research Group Wood Preservation. IRG Secretariat, Stockholm
- 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. Document No. IRG/WP/03-50 199. International Research Group Wood Preservation. IRG Secretariat, Stockholm
- Ważny J., Rudniewski P.** [1995]: Aktywność czwartorzędowych związków amoniowych w stosunku do grzybów niszczących drewno. *Folia For. Pol. Ser. B* [26]:93–101
- Ważny J., Rudniewski P.** [1996]: Fungitoxic effect of the quaternary ammonium compounds preservatives against Basidiomycetes by using agar-plate and agar-block methods. IRG on Wood Pres. Doc. No. IRG/WP/96-30118,11p
- Ważny J.**, [1979]: Badanie wartości grzybobójczej środków ochrony drewna w stosunku do grzybów rozkładu pleśniowego. *Fol. For. Pol. Ser. B* [13]: 197–213
- Zabielska-Matejuk J., Urbanik E., Pernak J.** [2004]: New bis-quaternary ammonium and bis-imidazolium chlorides wood preservatives. *Holzforschung* 58[3]: 292–299
- Zabielska-Matejuk J., Skrzypczak A.** Ionic liquids with organic and inorganic anions as highly active wood preservatives. Doc. No IRG/WP 06-30411, IRG Secretariat, Stockholm
- Zabielska-Matejuk J.** [2007]: Badania wielokrotnych soli amoniowych w aspekcie aplikacji w ochronie drewna. W: *Technologia drewna wczoraj, dziś, jutro. Studia i szkice na Jubileusz Profesora Ryszarda Babickiego.* Wyd. ITD, Poznań: 207–225
- Zhang J., Kadmem. D.P.** [2000b]: FTIR characterization of copper ethanoloamine – wood interaction for wood preservation. *Holzforschung* 54[2]:119–122
- Zhang J., Kadmem D.P.** [2000a]: 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 a. Fib. Sci.* 32:332–339
- Zyska B.** [1972]: Ocena wartości grzybobójczej niektórych impregnatów miedziowo-chromowych w stosunku do sprawców szarej zgnilizny drewna. *Zesz. Nauk. SGGW-AR Leśn.* [18]: 41–58
- Zyska B.** [2001]: Katastrofy, awarie i zagrożenia mikrobiologiczne w przemyśle i budownictwie. Wyd. PŁ Łódź: 1–300

Normy

- AWPA Standard A 16–93** [1993]: Standard for HPLC method for didecyldimethylammonium chloride determination in treated wood. Amer. Wood-Presern. Assoc. Subcommittee P-5
- AWPA Standard A 18–93** [1993]: Standard for determination of quaternary ammonium compounds in wood by 2-phase titration. Amer. Wood-Presern. Assoc. Subcommittee P-5
- PN-EN ISO 2871-2** [2000]: Detergenty. Oznaczanie zawartości substancji kationowo-czynnych. PKNiM Warszawa
- PN- ENV 807** [2002]: Wood preservatives. Determination of the toxic effectiveness against soft rotting micro-fungi and other soil inhabiting micro-organisms
- PN-EN 84** [1989]: Środki ochrony drewna. Przyspieszone starzenie zabezpieczonego drewna przed badaniami biologicznymi. procedura mycia. PKNiM Warszawa

RESEARCH ON THE ACTION OF HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC IONIC LIQUIDS AGAINST SOFT-ROT FUNGI AND PROCESSES OF THEIR SORPTION ON SOIL

Summary

This article presents results of research on biocidal activity of ionic liquids, i.e. quaternary ammonium and imidazolium derivatives of “gemini” type as well as of mono-ammonium salts, against soft-rot fungi. The objects of the research were ammonium and imidazolium nitrates, tetrafluoroborates, propionates, acetates, and formates, as well as copper-chromium reference preparation. Fungicidal values were determined on the wood of pine *Pinus sylvestris* L. and beech *Fagus sylvatica* L. based on the procedure according to PN-ENV 807 and with the use of five species of test fungi: *Chaetomium globosum* Kunze ATCC 6205 strain, *Hemicola grisea* Traaen Mg 28 strain, *Petriella setifera* (Alf. Schmidt) Curzi MG 50 strain, *Lecuthophora mutabilis* (van Beyma) W. Gams and McGinnis S 24-E strain, and *Trichurus spiralis* Hasselbr. MG 31 strain. The highest protective action was observed in the case of decyl(dimethyl)hexyloxymethylammonium tetrafluoroborate (fungicidal value for beech – 9.9 kg m^{-3}) and 3-decyl-1-hexyloxymethylimidazolium nitrate (fungicidal value for beech – 11.7 kg m^{-3}). However toxic values of these compounds were around twice as high as the toxic value of the reference copper-chromium preparation. All salts of “gemini” type irrespective of their hydrophobicity were ineffective in protection of beech wood against soft rot, whereas in the case of pine wood biocidal activity of these compounds was a few times lower than biocidal activity of the copper-chromium preparation.

The study investigated leachability of ionic liquids – quaternary derivatives of “gemini” type, from solid pine wood, as well as analysed processes of sorption of these compounds on soil reach in organic matter. The degree to which ionic liquids are leached from treated wood is connected with their hydrophobicity. The degree was the greatest and was even around 30% in the case of bis-ammonium acetates and formates which are soluble in water. Bis-ammonium and bis-imidazolium tetrafluoroborates at the retention of about 4.5 kg m^{-3} were leached in the amount reaching from 11.3 to 13.8 %. Sorption on soil of compounds leached from treated wood is connected with their concentration in effluents and hydrophobicity of ionic liquids. Equilibrium adsorptions of lipophilic compounds on soil were over two times lower than sorption of soluble in water salts, but the process was irreversible. Low reversibility of ionic liquids’ sorption on soil is connected with the high content of organic matter and interchangeable cations in garden soil used in the tests. The determined Freundlich and Langmuir isotherms of ionic liquids adsorption on soil confirmed the ability of these compounds to create a chemical bond with soil component ($R^2 > 0.95$) which may prevent cumulation of these compounds in water environment thus limit the threat to water organisms.

Keywords: ionic liquids, biocidal activity, wood soft rot fungi, sorption, soil, electron microscopy