

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA KWASU PROPIONOWEGO DO ZABEZPIECZANIA ZRĘBKÓW DREWNA SOSNOWEGO

Ryszard Kozłowski, Zdzisław Ratajczak

Instytut Technologii Drewna w Poznaniu

WSTĘP

Dotychczasowe badania przeprowadzone w Polsce nad zabezpieczaniem zrębków drewna składowanych w stosach na otwartej przestrzeni wykazały możliwość zastosowania do tego celu ortofenylofenolanu sodowego [3-7]. Obecnie trwają przygotowania do wykonania próby w skali przemysłowej w Ostrołęckich Zakładach Celulozowo-Papierniczych.

Orto-fenylofenolan sodowy pod wpływem CO_2 i innych kwaśnych substancji ulega w pierwszej fazie przemianie w ortofenylofenol. Mechanizmy dalszych przemian w zależności od warunków środowiska mogą być różne, wiadomo jednak, że w omawianym środowisku mogą przez dłuższy okres występować fenole i ich pochodne. Na przykładzie doświadczeń z wieloma substancjami szeroko wprowadzanymi i reklamowanymi do niedawna jako zupełnie nieszkodliwe, jak na przykład DDT, polichlorowane dwufenole, dieldrina, alkiloarylosulfoniany, związki rtęci, ołowiu, kadmu i inne, należy podejść z pewną dozą ostrożności do powszechnego wprowadzenia ortofenylofenolanu sodowego dla zabezpieczenia zrębków drewna w przemyśle celulozowo-papierniczym. Znana już jest bowiem rola fenoli w zakłócaniu równowagi biologicznej i zatruwania środowiska. Problem ten nabiera obecnie istotnego znaczenia w aspekcie ochrony środowiska naturalnego, z uwagi na ewentualne możliwości przenikania związków fenolowych ze stosów zrębków do wody, gleby i powietrza, a także do gotowych produktów celulozowych.

Mając zatem na uwadze celowość zabezpieczania składowanych zrębków drewna przed biodegradacją, podjęto prace badawcze zmierzające do znalezienia takich środków ochrony, które odznaczałyby się zupełną nieszkodliwością dla ludzi i zwierząt. Poza tą korzystną cechą związki te po spełnieniu swojej funkcji ochronnej powinny ulegać szybkiej przemianie z wydzieleniem obojętnych substancji, takich jak na przykład

dwutlenek węgla i woda. Wybór padł na kwasy tłuszczowe i ich niektóre pochodne znane jako bioinhibitory występujące w przemianie materii żywych organizmów. W literaturze fachowej istnieją doniesienia o możliwości zastosowania tych związków między innymi do zabezpieczania produktów spożywczych, wilgotnego ziarna, bagassy oraz zrębków drewna [1, 8, 9].

Tabela 1

Właściwości grzybobójcze niektórych kwasów tłuszczowych wg Torgesona [8]

| Nazwa kwasu | Grzyby |
|---|--|
| Octowy | <i>Cladosporium cucumerinum</i> |
| β -jodopropionowy | różne |
| Propionowy | różne |
| Masłowy | <i>Cladosporium cucumerinum</i> |
| Kapronowy | różne |
| Kaprylowy | różne |
| Krotonowy | grzyb rozkładający drewno <i>Madison S 17</i> |
| Dwuchloroizocjanurowy | <i>Penicillium digitatum</i> |
| Akrylowy | <i>Fusarium solani</i> , <i>Trichoderma viride</i> |
| Metekrylowy | <i>F. solani</i> , <i>T. viride</i> |
| Metylo-12-hydroxy-stearynowy | różne |
| Mieszanina kwasów o liczbie atomów C ₉ -C ₁₁ | <i>Pithomyces chartarum</i> |
| Nadoctowy | <i>Monilinia fructicola</i> , <i>Rhizopus stolonifer</i> , <i>Botrytis</i> |

W tabeli 1 przedstawiono właściwości grzybobójcze niektórych kwasów tłuszczowych i ich pochodnych [8]. Z tabeli tej oraz z innych danych [2, 8] wynika, że kwasy tłuszczowe wykazują szeroki zasięg aktywności przeciw grzybom i innym organizmom niższemu, odznaczając się równocześnie bardzo słabą toksycznością w odniesieniu do organizmów stałocieplnych. Prawdopodobnie jest to efektem dużego udziału estrów tych kwasów w pożywieniu oraz znanego mechanizmu β -oksydacji w organizmach. Szczególnie n-alkilowe homologi kwasów karboksylowych odznaczają się bardzo interesującymi właściwościami grzybobójczymi. Zauważono [8], że maksimum aktywności grzybobójczej przypada dla kwasu, którego łańcuch składa się z 11 atomów węgla, przy czym wpływ na tę aktywność ma również stężenie jonów wodorowych. Zaznaczono także [8], że szczególną aktywnością grzybobójczą charakteryzują się kwasy o nieparzystej liczbie atomów węgla, przewyższając pod tym względem kwasy o parzystej ich liczbie. Natomiast niższą aktywnością

grzybobójczą odznaczają się kwasy mające rozgałęzione łańcuchy, a wprowadzenie nienasyconych wiązań zwiększa toksyczność kwasu w stosunku do grzybów.

Pomimo tak interesujących właściwości wielu kwasów, praktycznie bardziej poznanym i szerzej stosowanym jest tylko kwas propionowy. Znane są też preparaty handlowe oparte na jego bazie, jak na przykład produkt firmy BASF pod nazwą „Luprosil” oraz produkt amerykański o nazwie „Heysavor” będący mieszaniną opartą na bazie kwasów propionowego, mrówkowego i mlekowego oraz innych substancji.

O możliwości użycia kwasu propionowego decyduje między innymi jego stosunkowo łatwa dostępność i korzystne właściwości. Jest on bezbarwnym płynem o specyficznym zapachu, miesza się bardzo dobrze z wodą i etanolem, jego punkt wrzenia wynosi $141,1^{\circ}\text{C}$. Znane są jego sole sodowe i wapniowe. Dodatek zaledwie $0,1\%$ wolnego kwasu propionowego hamuje rozwój grzybów powodujących pleśnienie przetworów zbożowych, natomiast jego sole wapniowe są aktywne po dodaniu $0,3\%$.

Opracowanie niniejsze jest próbą zastosowania kwasu propionowego do zabezpieczania drewna w postaci zrębków.

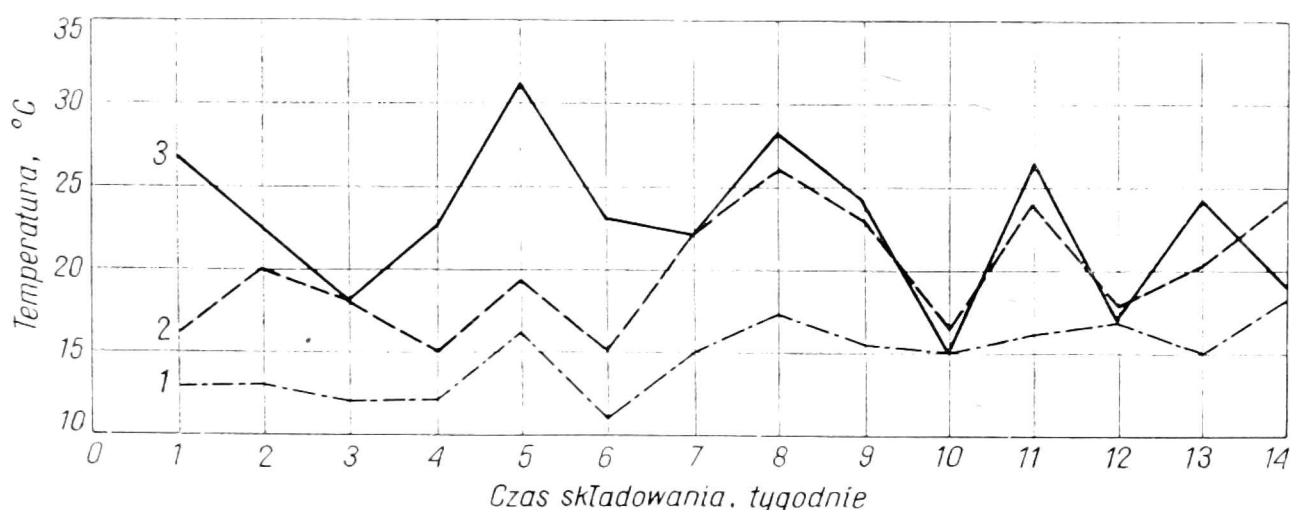
METODYKA BADAŃ

Badania nad możliwością zastosowania kwasu propionowego do ochrony surowca drzewnego w postaci zrębków przeprowadzono w Zakładach Przemysłu Drzewnego w Chrośnicy. Uformowano na otwartej przestrzeni dwa stosy zrębków sosnowych o pojemności 30 m^3 każdy. Jeden z nich zabezpieczono metodą opryskiwania stosując 18-procentowy roztwór kwasu propionowego w ilości 11 l na 1 m^3 zrębków, co wynosiło ok. 1 procent czystego kwasu w stosunku do suchej masy drewna. Drugi stos pozostawiono nie zabezpieczony. We wnętrzu stosów umieszczono ażurowe pojemniki z odważonymi zrębkami oraz założono przewody rurowe dla pomiaru temperatur. Badania trwały 14 tygodni, tj. od 1 czerwca do 1 września. W odstępach jednotygodniowych mierzono termometrami rtęciowymi temperaturę powietrza wewnątrz i na zewnątrz stosu oraz pobierano próbki zrębków do badań odczynu pH. Kwasowość określano elektrometrycznie dla wyciągu wodnego z trocin uzyskanych ze zrębków. Po 3 miesiącach określano wilgotność zrębków metodą suszarkowo-wagową oraz zmiany ich barwy i struktury drogą porównywania próbek zabezpieczonych i nie zabezpieczonych.

Określono również dla kwasu propionowego jego agresywność korozyjną w odniesieniu do stali, stosując znormalizowaną metodę.

WYNIKI BADAŃ

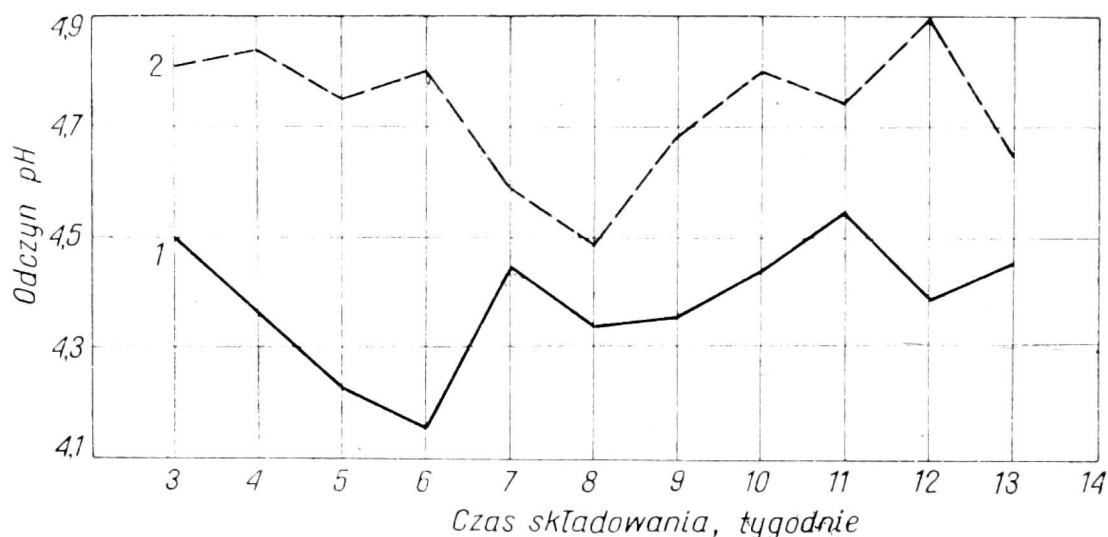
Zmiany temperatur w stosach zrębków przedstawiono na rysunku 1. Wyraźnie zarysowują się podobne kształty wszystkich trzech krzywych przedstawiających temperatury otaczającego stosy powietrza, następnie wnętrza stosu nie zabezpieczonego oraz stosu zabezpieczonego kwasem propionowym. Jednak należy podkreślić, że zrębki zabezpieczone nie wykazywały zmian tak gwałtownych jak kontrolne, co wskazuje na słabsze oddziaływanie otoczenia w tym przypadku. Ponadto na uwagę zasługuje fakt utrzymywania się w stosie zabezpieczonym temperatur niższych średnio około 5°C niż w stosie kontrolnym. Zaobserwowano natomiast szybki wzrost temperatury wnętrza stosu nie zabezpieczonego — przy równoczesnym spadku temperatury otoczenia — będący wynikiem postępujących procesów biochemicznych. W stosie zabezpieczonym wzrost temperatury był praktycznie prawie niezauważalny.



Rys. 1. Zmiany temperatur w stosach zrębków sosnowych składowanych w ZPD Chrońnica; 1 — zrębki zabezpieczone, 2 — zrębki nie zabezpieczone, 3 — powietrze w sąsiedztwie stosów

Zmiany pH drewna zrębków przedstawiono na rysunku 2. Stosunkowo niewielkie rozmiary stosów doświadczalnych (wysokość ich wynosiła około 4 m) umożliwiały przenikanie do ich wnętrza obfitych opadów, które występowały w czasie prowadzenia badań, a także odpowiednio szybkie odparowywanie wód opadowych z powierzchni stosów. Z tych względów wilgotność drewna na początku badań nie różniła się od wilgotności po 14 tygodniach. Istotne różnice miały natomiast miejsce pomiędzy próbkami nie zabezpieczonymi a zabezpieczonymi kwasem propionowym. Wilgotność pierwszych wynosiła ok. 42%, drugich ok. 91%, a więc była przeszło dwukrotnie wyższa.

Po 14-tygodniowym okresie składowania bardzo wyraźnie uwidoczniły się różnice w zabarwieniu i makroskopowej strukturze drewna zręb-



Rys. 2. Zmiany kwasowości drewna zrębków sosnowych; 1 — zrębki zabezpieczone, 2 — zrębki nie zabezpieczone

ków. Stwierdzono, że zrębki zabezpieczone kwasem propionowym zachowały jasną, czystą barwę i praktycznie nie zmienioną strukturę, podczas gdy zrębki nie zabezpieczone odznaczały się barwą szarą i częściowo nawet czarną oraz wyraźnymi objawami rozkładu. Zrębki zabezpieczone wykazywały bardzo ograniczone objawy makroskopowe porażenia przez mikroorganizmy.

Tabela 2

Agresywność korozyjna kwasu propionowego w stosunku do stali
(średnie z 8 powtórzeń)

| Stężenie kwasu % | Średnia szybkość korozyjii g/cm ² .doba | | Dynamika korozyjii | Agresywność korozyjna |
|------------------------|--|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| | po 7 dobach | po 14 dobach | | |
| 0,5 | 5,459 | 4,701 | malejąca | średnia |
| 1,0 | 6,481 | 4,936 | malejąca | średnia |
| 50,0 | 6,395 | 4,824 | malejąca | średnia |

Stosowany w badaniach terenowych kwas propionowy wykazał malejącą dynamikę korozyjii we wszystkich badanych przypadkach będącą prawdopodobnie wynikiem pasywacji. Na próbkach stali nie obserwowano objawów korozyjii wżerowej. Biorąc pod uwagę uzyskane średnie wyniki szybkości korozyjii, agresywność korozyjną oceniono jako średnią. Istnieje zatem możliwość stosowania kwasu propionowego bez obawy o działanie jego roztworów na urządzenia zraszające.

WNIOSKI

Roztwór 18-procentowy kwasu propionowego zastosowany w ilości 11 l na 1 m³ do zabezpieczenia zrębków drewna sosnowego w stosach okazał się skuteczny w okresie 14 tygodni prowadzenia eksperymentu.

Uzyskano niższą ok. 5% temperaturę powietrza w stosie zabezpieczonym oraz ok. 0,4 pH niższą kwasowość w porównaniu do stosu nie zabezpieczonego.

Wilgotność drewna zrębków zabezpieczonych była przeszło dwukrotnie wyższa niż w drewnie kontrolnym, nie wykazując różnic pomiędzy wielkością na początku i na końcu okresu badawczego.

Próbki zrębków zabezpieczonych zachowały jasną barwę i nie zmienioną strukturę.

Zastosowany kwas propionowy charakteryzował się średnią agresywnością korozji w odniesieniu do stali.

Biorąc pod uwagę znaną nieszkodliwość kwasu propionowego dla organizmów wyższych, istnieje możliwość jego stosowania do ochrony surowca drzewnego w postaci zrębków.

LITERATURA

1. Bagasse disease prevented by organic acid. Board 1970, nr 8, 103.
2. Markley S.: Fatty acids, their chemistry and physical properties. Intersc. Publ. New York 1947.
3. Ratajczak Z.: Chemiczne zabezpieczanie zrębków drewna składowanych w zakładach przemysłu celulozowo-papierniczego, Zesz. probl. Post. Nauk rol. 178, 1976, 121-126.
4. Ratajczak Z.: Izslidwanija wrchu schranjawanieto na briezowi tiechnologiczni trieski na fuguri. (W): Drwiesina i srieda. Zemizdat Sofia 1973, 33-40.
- ✓ 5. Ratajczak Z.: Zabezpieczanie środkami chemicznymi zrębków brzożowych składowanych w zakładach przemysłu celulozowo-papierniczego. Prace ITD, XXI, z. 1-2, 47-73.
- ✓ 6. Ratajczak Z.: Zmiany właściwości fizycznych i składu chemicznego drewna brzożowego w postaci papierówki i zrębków. Prace ITD, XXII, z. 1-2, 99-130.
- ✓ 7. Ratajczak Z.: Zmiany właściwości fizycznych i składu chemicznego drewna zrębków brzożowych składowanych w stosach. Zesz. nauk. SGGW-AR, Leśnictwo z. 20, 1974, 21-30.
8. Torgeson D. C.: Fungicides. Vol. I i II, Academic Press, New York—London 1969.
9. Wallace E. E.: Propionic acid — a potential control for deterioration of wood chips stored in outside piles. Tappi, vol 56, nr 4, 1973, 152-153.
10. Wright C.: Bagasse — no longer a health risk. 12, Board 1970, 149-154.

P. Kozłowski, Z. Ratajczak

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СОСНОВОЙ ЩЕПЫ

Резюме

Проводимые в настоящее время исследования по складированию древесной щепы на открытом пространстве показали, что щепу можно эффективно защитить с помощью некоторых производных фенола. Однако, применение таких соединений, как например ортофенилфенолят натрия, может вызывать нарушение равновесия и отравление среды. Поэтому в Институте технологии древесины начаты исследования по возможности применения таких препаратов, которые после исполнения своей защитной функции поддавались бы разложению с выделением совершенно безвредных субстанций, как углекислый газ и вода.

В настоящей работе представлены результаты исследований по защите древесины от биодетериорации с помощью субстанций с ингибирующим действием на развитие микроорганизмов в штабелях щепы, а также замедляющих процессы ферментации и дыхания (т.е. не вызывающих повышения температуры складированной древесины), к которым относятся низшие жирные кислоты и их некоторые производные. Положительные результаты получены при использовании sprыскания сосновой щепы пропионовой кислотой; температура внутри защищенного штабеля была на 3-8° ниже, чем незащищенного.

R. Kozłowski, Z. Ratajczak

POSSIBILITIES OF PRESERVING PINE WOOD CHIPS WITH PROPION ACID

Summary

So far the investigations on storing wood chips in piles in open air have proved that chips may be efficiently preserved with some phenol-derivatives. However, application of these compounds as for example sodium — ortho-phenylphenolate, may cause some disturbances of equilibrium and poisoning of the environment. Therefore in the Institute of Wood Technology the investigations were started on the possibility of using chemicals that would decompose completely, after performing their function, and induce harmless substances such as, carbon dioxide and water.

The present paper presents results of experiments on protecting wood against biodeterioration using substances that inhibit the process of fermentation and respiration (therefore they do not cause any increase of temperature of the stored material). Lower fatty acids and some of their derivatives belong to them.

Positive results were obtained while spraying wood chips with propion acid. Temperatures inside the protected pile were 3-8°C lower than inside the unprotected pile.