



Исследование неполной медной соли полиакриловой кислоты в качестве антисептика для древесины

Е.А. Матвеева✉, В.Е. Кузнецова, Р.Т. Усманов,
Д.О. Самульцев, Л.А. Беловежец

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. В настоящее время на рынке представлено огромное разнообразие антисептиков для защиты древесины. Тем не менее до сих пор остается актуальным вопрос о поиске новых фунгицидов, которые будут соответствовать требованиям, предъявляемым для них, а именно: безопасность как для человека, так и для окружающей среды, физическая и химическая стойкость, невысокая стоимость, отсутствие неприятного запаха, отсутствие влияния антисептика на механические свойства древесины и др. Целью настоящей работы являлся поиск эффективного фунгицида для древесины, который по возможности будет отвечать всем предъявляемым требованиям. Нами была синтезирована неполная медная соль полиакриловой кислоты (куприл), охарактеризованная методом инфракрасной спектроскопии. Для оценки биологической активности использовали соединения на основе полиакриловой кислоты различных молекулярных масс. В ходе исследования с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии подобран наиболее подходящий метод нанесения раствора куприла на древесину. Исследована фунгицидная и антибактериальная активность для полученного антисептика. Показано, что наиболее подходящим способом нанесения раствора куприла на поверхность древесины является нанесение с последующей температурной сушкой (105 °C). Куприл со средней и высокой молекулярной массами оказался наиболее активен против грибов разных таксономических групп – *Trichaptum laricinum*, *Trichoderma harzianum*, *Hormonema macrosporum*, а также проявил активность против гриба, устойчивого к меди – *Fomitopsis pinicola*. Проверка антибактериальной активности показала, что куприл с разными молекулярными массами полиакриловой кислоты одинаково подавлял рост бактерий *Enterococcus durans* и *Bacillus subtilis*, однако подавление *Escherichia coli* наблюдалось только в случае наибольшей молекулярной массы.

Ключевые слова: неполная медная соль полиакриловой кислоты (куприл), антисептик, древесина, выщелачивание меди

Благодарности. Авторы выражают благодарность Татьяне Васильевне Ганенко за вклад в экспериментальную часть на начальном этапе исследования.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-26-10008 с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

Для цитирования: Матвеева Е.А., Кузнецова В.Е., Усманов Р.Т., Самульцев Д.О., Беловежец Л.А. Исследование неполной медной соли полиакриловой кислоты в качестве антисептика для древесины // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 1. С. 32–41. DOI: 10.21285/achb.956. EDN: XTHMUE.

Study of partial copper salt of polyacrylic acid as a wood antiseptic

Elena A. Matveeva✉, Victoria E. Kuznetsova, Ruslan T. Usmanov,
Dmitriy O. Samultsev, Lyudmila A. Belovezhets

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The current market of wood preservatives offers a wide variety of products. However, the search for efficient fungicides meeting modern requirements continues to be relevant. Such requirements include safety for both humans and the environment; physical and chemical resistance; affordable cost; absence of unpleasant odor; absence of effects on the mechanical properties of wood, etc. This study was aimed at obtaining an effective fungicide for wood, which could meet all the above requirements. We synthesized a partial copper salt of polyacrylic acid (cupril), which was characterized by infrared spectroscopy. The biological activity of the substance was assessed using compounds based on polyacrylic acid of various molecular weights. Atomic adsorption spectroscopy was used to select the most feasible method for applying a cupril solution onto wood surfaces. The fungicidal and antibacterial activity of the obtained antiseptic was studied. The most feasible method for covering wood surfaces with a cupril solution was found to be its application followed by thermal drying (105 °C). Cupril with medium- and high-molecular weights was established to be most active against fungi of different taxonomic groups, including *Trichaptum laricinum*, *Trichoderma harzianum*, *Hormonema macrosporum*, also exhibiting activity against such copper-resistant fungi as *Fomitopsis pinicola*. Antibacterial activity testing showed that cupril with different molecular weights of polyacrylic acid equally inhibited the bacterial growth of *Enterococcus durans* and *Bacillus subtilis*; however, inhibition of *Escherichia coli* was observed only in the case of the highest molecular weight.

Keywords: partial copper salt of polyacrylic acid (cupril), antiseptic, wood, copper leaching

Acknowledgment. The authors express their gratitude to Tatyana V. Ganenko for her contribution to the experimental part at the initial stage of the study.

Funding. The study was carried out with financial support from the Russian Science Foundation grant no. 23-26-10008 and using the analytical equipment of the Baikal Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Matveeva E.A., Kuznetsova V.E., Usmanov R.T., Samultsev D.O., Belovezhets L.A. Study of partial copper salt of polyacrylic acid as a wood antiseptic. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1):32-41. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.956. EDN: XTHMUE.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина является материалом органического происхождения и при определенных значениях температуры и влажности легко подвергается разрушению грибами, бактериями и термитами. Для снижения и/или предотвращения воздействия агентов, разрушающих древесину, и увеличения срока службы ее пропитывают различными антисептиками [1]. На протяжении многих лет основным биоцидным компонентом, используемым для защиты древесины, являлась медь. Еще в XIX в. было обнаружено, что смесь из гидроксида кальция, сульфата меди и воды (бордоская смесь) эффективно защищает виноградную лозу от плесневого гриба *Plasmopara viticola* [2]. С тех пор бордоская смесь приобрела большую популярность и стала применяться в числе прочего в качестве фунгицида для защиты древесных материалов. В 1897–1898 гг. К.В. Харичковым было предложено использовать в качестве антисептика для шпал 1%-й

раствор наftenата меди в бензине/нефти/мазуте, который получали путем взаимодействия медной соли с омыленными наftenовыми кислотами, являющимися отходами щелочной очистки керосина [3]. В 1951 г. наftenат меди был зарегистрирован Соединенными Штатами Америки в качестве пестицида и до сих пор используется как эффективный консервант для обработки деревянных изделий [4]. В 1933–1934 гг. индийским химиком Санти Камесамом был изобретен и запатентован препарат хромированный арсенат меди [5]. Он доминировал на рынке обработанной древесины с 1930-х гг. по 2003 г. и применялся для пропитки изделий, предназначенных для использования на открытом воздухе (опоры линий электропередач, детские площадки, жилые и коммерческие помещения и др.). Однако из-за содержания в составе опасных для человека и окружающей среды неорганического пятивалентного мышьяка и шестивалентного хрома его использование было ограничено и/или

запрещено в некоторых странах^{1,2} [6]. В качестве замены на рынке стали внедряться консерванты для древесины на основе меди, но без хрома и мышьяка [7]. Одной из альтернатив стал антисептик на водной основе, содержащий медь и органические биоциды (азолы). На сегодняшний день наиболее широко используемым консервантом для древесины на их основе является Tanalith 1E [8]. Еще одним ярким представителем консерванта на основе меди в сочетании с органическими биоцидами является Cu-HDO – продукт хелатирования меди и диоксида *N*-циклогексилдиазениума (HDO). Cu-HDO активно используется в Европе с 1988 г. и показывает хорошую устойчивость древесины к дереворазрушающим грибкам и термитам [9–11]. Тем не менее эти антисептики относятся к третьему классу опасности, следовательно, остается открытым вопрос о поиске более безопасных фунгицидов. В последнее время большое внимание уделяется антисептикам на основе наночастиц меди. Предполагается, что наночастицы способны легко проникать в полости древесины, равномерно распределяясь по объему, улучшая ее гидрофобные свойства и повышая устойчивость к воздействию грибов [12]. Несмотря на огромное количество медь-содержащих препаратов для защиты древесины, в настоящее время все еще существует потребность в получении водорастворимого и стабильного антисептического средства на основе меди с длительным эффектом.

Известно, что покрытия на основе полиакриловых и полимеракриловых кислот как представителей карбоксилсодержащих водорастворимых полимеров образуют на поверхности древесины ограниченно вымываемую пленку. Это, в свою очередь, влияет на проницаемость древесины и усиливает предотвращение потери воды с поверхности древесины в окружающую среду [13]. Следовательно, представляет интерес совмещение свойств подобного полимера и медного компонента.

Целью проведенного нами исследования являлось получение эффективного антисептического средства для древесины на основе меди и полиакриловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали акриловую кислоту ч. (ТУ 6-09-4131-83³), ацетат меди моногидрат ч.д.а. (ГОСТ 5852-79⁴), пероксодисульфат калия ч.д.а. (ГОСТ 4146-74⁵), гидрохинон в/с (ГОСТ 19627-74⁶). В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Акриловую кислоту предварительно очищали перегонкой при пониженном давлении (41 °С, 13 мм рт.ст.) в присутствии гидрохинона. Полиакриловую кислоту получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты (0,2 моль) в воде при температуре реакционной смеси 85 °С, используя $K_2S_2O_8$ (0,052–1,400 ммоль) в качестве инициатора⁷. Характеристическую вязкость η полученных полиакриловых кислот измеряли на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,73 мм⁸. Значения молекулярных масс полиакриловой кислоты, рассчитанные по уравнению Марка – Куна – Хувинка в диоксане [14], составили от $1,1 \times 10^6$ до $6,0 \times 10^6$ г/моль.

Для получения неполной медной соли полиакриловой кислоты (куприла) 2 г полиакриловой кислоты растворяли в 100 мл H_2O и к полученному раствору по каплям добавляли раствор 1,9 ммоль ацетата меди в 19 мл H_2O при постоянном перемешивании. После выпаривания реакционной смеси и высушивания при 105 °С получали пластинки (2,08 г) синего цвета.

Инфракрасные (ИК) спектры куприла были получены на спектрометре Varian 3100 FT-IR (Varian Medical Systems, США) в тонком слое.

Устойчивость различных антисептиков на основе меди к вымыванию из пропитанной древесины оценивали с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Shimadzu AA-7000 (Shimadzu Corporation, Киото, Япония). Для этого 2%-й раствор куприла наносили на поверхность образцов, изготовленных из сосны обыкновенной (3,0×3,5×0,5 см), три раза по 0,5 мл раствора. В одном случае для увеличения глубины пропитки раствора образцы оставляли при комнатной температуре (22 °С) после каждого нанесения антисептика до его полного впитывания и затем наносили следующий слой, в другом – после каждого нанесения раствора образцы сушили при 105 °С в течение 1 часа, обеспечивая лишь антисептирование материала [3]. Обработанные и высушенные образцы (по 7 штук для каждого антисептика) помещали в стакан со 100 мл H_2O . Измерения методом атомно-абсорбционной спектроскопии проводили каждые 5 минут (от 5 до 30 минут) и через 1 час. Эксперимент проводили в трех повторностях. В качестве контроля использовали раствор с исходной концентрацией вещества – из готового 2%-го раствора куприла отбирали 1,5 мл и растворяли в 100 мл H_2O .

Для определения эффективности использования куприла против растрескивания использовали свежие спилы сосны толщиной 1,0–1,4 см и разных диаметров: наибольший диаметр составлял 8,0–8,5 см, средний – 6,5 см, наименьший – 5,0–5,4 см. Образцы взвешивали,

¹ Wood handbook: wood as an engineering material. Madison: Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2021. 543 p.

² Cui W. Characterization of arsenic, chromium and copper released from chromated copper arsenate type-C (CCA-C) treated southern pine: Ph.D dissertation. Michigan: Michigan State University, 2004. 430 p.

³ ТУ 6-09-4131-83. Акриловая кислота (стабилизированная 0,005% *p*-метоксифенола) чистый. 15 с.

⁴ ГОСТ 5852-79. Реактивы. Медь (II) уксусно-кислая 1-водная. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1993. 12 с.

⁵ ГОСТ 4146-74. Реактивы. Калий надсернохлорный. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1983. 10 с.

⁶ ГОСТ 19627-74. Гидрохинон (парадиоксибензол). Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1991. 12 с.

⁷ Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Производство пластмасс: справ. руководство / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1989. 333 с.

⁸ Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / под ред. А.Ф. Николаева. Л.: Химия, 1972. 415 с.

замачивали в течение 40 минут в 1%-м растворе медной соли полиакриловой кислоты с разными молекулярными массами (1,7–6,0 млн а.е.м.) и оставляли на воздухе при комнатной температуре. В качестве контроля использовалась дистиллированная вода. Взвешивание образцов проводили через 1,5 часа после замачивания, на следующий день, далее каждую неделю. Длительность эксперимента составляла 4 недели.

Для определения фунгицидной активности исследуемых веществ использовались культуры грибов, относящиеся к разным таксономическим группам с разными типами метаболизма: *Fomitopsis pinicola* F-1454 (предоставлен Всероссийской коллекцией микроорганизмов (ВКМ), г. Пушкино), *Trichaptum laricinum* F-263 (предоставлен Всероссийской коллекцией промышленных микроорганизмов (ВКПМ), г. Москва), *Trichoderma harzianum* и *Hormonema macrosporum* (выделены нами из зараженной древесины в п. Новая Игирма Иркутской области и п. Таежный Красноярского края). Культуры депонированы в ВКПМ. Данные грибы являются типичными представителями дереворазрушающих и деревоокрашивающих грибов в Восточной Сибири. В эксперименте использовали стерильные тест-полоски фильтровальной бумаги 1×8 см. Равноудаленно от края и центра чашки с застывшим сусло-агаром помещали кусочки гриба (медленнорастущие грибы высаживали за 3 дня до проведения эксперимента), затем по центру стерильным пинцетом размещали бумажные полоски. 200 мкл раствора антисептика наносили на тест-полоску, не допуская растекания вещества по застывшей среде. Каждый вариант высевали в пяти повторностях. Культуры быстрорастущих грибов (*Trichaptum laricinum* и *Trichoderma harzianum*) инкубировали в термостате при температуре 26 °С в течение 7 дней, а медленнорастущих (*Fomitopsis pinicola* и *Hormonema macrosporum*) – 14 дней. Интерпретацию результатов проводили визуально и по величине зоны подавления роста грибов (в миллиметрах).

Антимикробную активность веществ определяли диск-диффузионным методом по отношению к микроорганизмам различных таксономических групп, которые часто используются в качестве стандартных тест-объектов: *Bacillus subtilis* B-407, *Enterococcus durans* B-603, *Escherichia coli* B-1238 (предоставлены ВКМ) [15]. Культуры выращивались: *Bacillus subtilis* – на картофельном агаре, *Enterococcus durans* – на модифицированной среде для молочнокислых бактерий с Твин-80 (среда № 75 ВКМ), *Escherichia coli* – на мясо-пептонном агаре. Результат учитывался по диаметру зоны подавления роста (в миллиметрах).

С целью изучения проникновения гифов грибов сквозь пленку готовили 2%-е растворы полиакриловой кислоты и куприла, а также стерильную воду и наносили на поверхность застывшего сусло-агара в чашку Петри в объеме 3 мл до полного смачивания всей поверхности, затем лишнее убирали стерильным носиком. Помещали чашки Петри в термостат при 26 °С на сутки для подсыхания растворов. В условиях стерильного бокса в центр чашки помещали кусочек гриба и инкубировали в термостате в течение 2 суток быстрорастущие грибы и 2 недель медленнорастущие. Проводили фотофиксацию на микроскопе Optika (SZO-T WF10X/22, Италия) при увеличении 0,67 unit. Результаты

оценивали визуально по качеству и количеству гифов на микрофотографиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе работы на основе полиакриловой кислоты с различными молекулярными массами была синтезирована неполная медная соль, охарактеризованная по ИК-спектрам. Полиакриловая кислота с ионами Cu^{2+} образует устойчивый комплекс, в котором в координационную сферу иона входят две ионизированные карбоксильные группы (анионы COO^-). В карбоксилатных анионах двойная связь делокализована, а валентные колебания связи CO , чувствительные к геометрии и окружению группы COO^- , расщепляются на высокочастотную (as) и низкочастотную (s) составляющие [16, 17]. В ИК-спектре синтезированного куприла (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения $\text{as} (\text{COO}^-)$ 1614 cm^{-1} и $\text{s} (\text{COO}^-)$ 1548 cm^{-1} . Валентные колебания бидентатных карбонатов C-O находятся в области 1245 cm^{-1} . Полоса поглощения в области 1175 cm^{-1} относится к валентным колебаниям C-O . Валентные колебания C=O проявляются в области 1713 cm^{-1} . В ИК-спектрах полимерного металлокомплекса наблюдается широкая полоса поглощения с участием OH -групп в интервале 3208–2453 cm^{-1} (OH -ассоциированных).

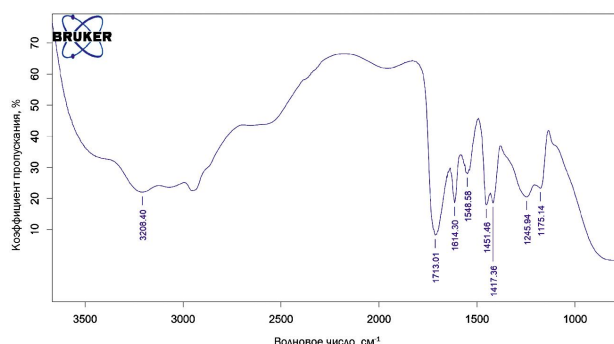


Рис. 1. Инфракрасный спектр куприла

Fig. 1. Infrared spectrum of cupril

Для оценки степени сохранности полученного комплекса в древесине мы изучили его устойчивость к вымыванию из пропитанной древесины с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии, а также оценили эффективность против растрескивания. Кроме того, с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии подбирали наиболее эффективный способ нанесения раствора куприла на поверхность древесины. Оказалось, что наиболее эффективный способ для полученного пленочного антисептика – нанесение с последующей температурной сушкой. В первые 5 минут эксперимента количество выщелоченной меди с поверхности древесины при атмосферной сушке выше в 1,8 раза, чем при температурной сушке, а спустя 30 минут выше в 2,8 раза (табл. 1). Вымачивание образцов древесины в течение 1 часа приводит к 4,06%-му содержанию меди в растворе для антисептика, нанесенного при атмосферной сушке, и 2,85%-му – для антисептика, нанесенного с использованием температурной сушки, при этом исходное содержание меди в растворе кон-

троля составляет 7,1%. Чтобы оценить эффективность пленочного антисептика, мы дополнительно приготовили 0,38%-й раствор ацетата меди (II), который на поверхности древесины не образует ограниченно вымываемую пленку (ацетат меди брали в количестве, используемом для синтеза куприла). Поскольку температурная сушка антисептика оказалась наиболее эффективным способом нанесения куприла, в случае ацетата меди (II) сушку проводили также при температуре. Показано, что ацетат меди быстрее, чем куприл, выщелачивается с поверхности древесины (см. табл. 1).

Таблица 1. Количество меди, выщелоченной из образцов сосны, пропитанных различными растворами

Table 1. Amount of copper leached from pine samples impregnated with different solutions

Время, мин	Действующее вещество, температура сушки		
	Куприл, 22 °C	Куприл, 105 °C	Ацетат меди (II), 105 °C
	Количество выщелоченной меди, %		
5	0,60±0,03	0,33±0,02	1,68±0,08
10	1,66±0,08	0,49±0,02	1,93±0,10
15	2,66±0,13	1,03±0,05	2,88±0,14
20	3,48±0,17	1,19±0,06	3,30±0,17
25	4,07±0,20	1,48±0,07	5,74±0,29
30	4,32±0,22	1,53±0,08	6,21±0,31
60	4,06±0,20	2,85±0,14	6,74±0,34
Исходная концентрация, %			
	7,10±0,36	7,10±0,36	7,90±0,40

Несмотря на активное использование на рынке пропиток для древесины на основе водорастворимых

соединений, данных об их эффективности против растрескивания крайне мало [18]. Данные по изменению массы спилов сосны после замачивания в воде и 1%-м растворе куприла с различными молекулярными массами полиакриловой кислоты представлены в табл. 2. Оказалось, что наибольшее количество раствора впитали в себя образцы, обработанные водой. На следующий день масса образцов, обработанных куприлом, снизилась на 3,6–17,2% от исходной массы сухих образцов, в то время как значение массы спилов, обработанных водой, было близко к исходному значению массы, а для одного образца и вовсе превышало исходное на 5%. Спустя неделю средняя потеря массы для образцов А составило 41,5%, для образцов В – 39,8%, для образцов С – 40,4%, для образцов D – 39,7% (расшифровку обозначения образцов см. в табл. 2). По прошествии 2–5 недель потеря массы в образцах была незначительной (по сравнению с 1-й неделей) и не превышала 0,2% для куприлов и 0,18% для воды. Общая потеря массы на момент окончания эксперимента не отличалась для опытных и контрольных образцов. Таким образом, нанесение полиакриловых полимеров не только не снижало потери влаги, а увеличивало их. Возможно, это связано с особенностями пространственного строения самой полиакриловой кислоты. Введение в состав полимера меди способствует образованию пористой объемной структуры, способной к удерживанию и выведению воды за счет капиллярных сил.

С другой стороны, взаимодействие на поверхности раздела фаз может увеличивать количество капиллярной воды. Подобные данные были получены для ацетилированных древесных поверхностей [19]. Отсутствие видимых трещин на поверхности спилов древесины связано с небольшой их толщиной (рис. 2). В этом случае при сушке не наблюдается напряжение, обычно приводящее к появлению трещин [20].

Таблица 2. Масса спилов сосны в сухом виде и после замачивания их в 1%-м растворе куприла и воды

Table 2. Pine cuts mass in dry form and after soaking them in a 1% solution of cupril and water

Шифр	Масса образцов, г						
	сухих	через 1,5 часа	через 1 день	через 1 неделю	через 2 недели	через 3 недели	через 4 недели
1A	41,14±0,01	45,78±0,02	37,16±0,01	25,92±0,01	25,84±0,01	25,99±0,01	25,99±0,01
2A	28,15±0,01	30,64±0,01	26,63±0,02	16,33±0,02	16,28±0,02	16,37±0,02	16,38±0,01
3A	20,77±0,02	22,39±0,02	19,86±0,01	11,30±0,01	11,27±0,01	11,33±0,01	11,34±0,01
1B	42,45±0,01	46,59±0,01	37,34±0,01	26,72±0,02	26,66±0,01	26,81±0,02	26,81±0,01
2B	29,83±0,01	32,31±0,02	28,32±0,01	18,22±0,01	18,18±0,01	18,28±0,01	18,28±0,01
3B	18,21±0,01	19,90±0,01	17,55±0,01	10,29±0,01	10,26±0,01	10,32±0,02	10,32±0,01
1C	49,28±0,02	54,16±0,01	46,30±0,01	29,95±0,02	29,86±0,02	30,03±0,01	30,03±0,01
2C	30,58±0,01	33,82±0,02	29,04±0,01	18,16±0,01	18,11±0,01	18,22±0,01	18,19±0,02
3C	17,04±0,01	18,87±0,01	14,10±0,02	9,98±0,01	9,96±0,01	10,02±0,01	10,02±0,01
1D	43,04±0,01	51,09±0,02	45,21±0,01	28,09±0,01	28,01±0,01	28,16±0,01	28,17±0,01
2D	31,09±0,01	35,93±0,01	31,00±0,01	18,54±0,01	18,49±0,01	18,59±0,01	18,60±0,01
3D	22,46±0,01	26,08±0,01	22,45±0,01	12,53±0,02	12,49±0,02	12,57±0,02	12,57±0,01

Примечание. Образцы обработаны: А–С – раствором куприла с различными молекулярными массами полиакриловой кислоты: А – 1–2 млн а.е.м., В – 2–3 млн а.е.м., С – 3 и более млн а.е.м.; D – водой.

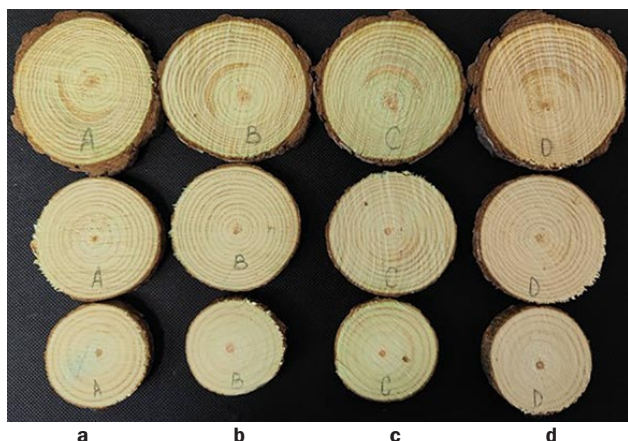


Рис. 2. Спили сосны различного диаметра, обработанные (по столбцам): а-с – раствором куприла с различными молекулярными массами полиакриловой кислоты: а – 1–2 млн а.е.м., б – 2–3 млн а.е.м., с – 3 и более млн а.е.м.; d – водой

Fig. 2. Pine cuts of different diameters treated with (by columns): а-с – cupril solution with different molecular weights of polyacrylic acid: а – 1–2 million a.m.u., б – 2–3 million a.m.u., с – 3 and more million a.m.u.; d – water

Нами исследована фунгицидная активность 2%-го раствора куприла с различными молекулярными массами исходной полиакриловой кислоты. В качестве контроля использовали ацетат меди в том количестве, которое используется для синтеза куприла (1,9 ммоль, 100 мл H₂O), а также воду. Выяснилось, что наиболее активен против грибов разных таксономических групп с разным типом метаболизма куприл со средней и высокой молекулярными массами (табл. 3, рис. 3). Так, для *Trichaptum laricinum* максимальная зона подавления роста составила 35 мм, для *Hormonema macrosporum* – 11 мм, для *Trichoderma harzianum* – 8 мм. *Fomitopsis pinicola* куприл подавлял достаточно слабо. В то же время *Fomitopsis pinicola* относится к грибам бурой гнили, которые обладают системной устойчивостью к меди. В литературе известен лишь один подобный пример, когда медьсодержащий препарат проявляет хорошую защиту от грибов, устойчивых к меди, и это 8-хинолинолат меди (оксин меди). Данное соединение предотвращает продукцию щавелевой кислоты в реакции Фентона, которая и обуславливает системную устойчивость грибов бурой гнили [21].

По данным табл. 3, подавление ацетатом меди наблюдается только в случае *Hormonema macrosporum* с небольшой зоной подавления – 8 мм.

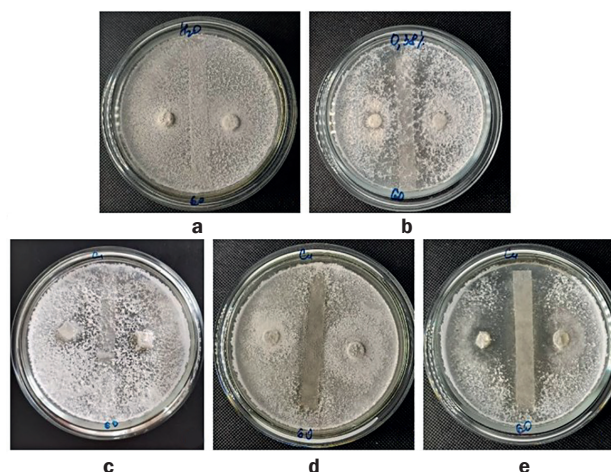


Рис. 3. Подавление *Trichaptum laricinum*: а – контроль (вода); б – ацетат меди; с-е – куприл с разной молекулярной массой полиакриловой кислоты: с – 1–2 млн а.е.м., d – 2–3 млн а.е.м., е – 3 и более млн а.е.м.

Fig. 3. Suppression of *Trichaptum laricinum*: а – control (water); б – copper acetate; с-е – cupril with different molecular weights of polyacrylic acid: с – 1–2 million a.m.u., d – 2–3 million a.m.u., е – 3 and more million a.m.u.

Грибы и бактерии, разлагающие древесину, живут либо в антагонистическом, либо в мутуалистическом симбиозе [22]. Показано, что сбалансированное взаимодействие между сообществами бактерий и грибов более эффективно разрушает древесину, чем отдельные микроорганизмы [23]. В связи с этим для лучшей защиты древесины от биodeградации антисептический препарат должен обладать не только фунгицидной, но и антибактериальной активностями.

Проверка антибактериальной активности показала, что все антисептики хорошо подавляли рост бактерий *Enterococcus durans* и *Bacillus subtilis* (табл. 4). Для *Bacillus subtilis* наибольшая зона подавления роста микроорганизма 26 мм наблюдается на фоне применения куприла с высокой молекулярной массой полиакриловой кислоты (3 и более млн а.е.м.). Кроме того, только куприл с наибольшей молекулярной массой полиакриловой кислоты подавлял рост *Escherichia coli* (15 мм), в остальных же случаях подавления не было вовсе (0 мм).

На следующем этапе была изучена возможность проникновения гифов грибов сквозь пленку куприла. Полиакриловую кислоту использовали с наибольшей моле-

Таблица 3. Фунгицидная активность куприла с разной молекулярной массой полиакриловой кислоты и ацетата меди (II)

Table 3. Fungicidal activity of cupril with different molecular weights of polyacrylic acid and copper acetate (II)

Действующее вещество	Концентрация, %	Молекулярная масса полиакриловой кислоты, млн а.е.м.	Зона подавления роста, мм			
			<i>Fomitopsis pinicola</i>	<i>Trichaptum laricinum</i>	<i>Trichoderma harzianum</i>	<i>Hormonema macrosporum</i>
Вода	–	–	1±0,03	0	0	1±0,29
Куприл	2,00	1–2	3±0,12	0	2±0,32	9±0,89
Куприл	2,00	2–3	4±0,15	11±0,58	8±0,58	11±0,58
Куприл	2,00	3 и более	3±0,14	35±2,6	1±0,29	9±0,58
Ac ₂ Cu*	0,38	–	0	0	0	8±0,58

Примечание. * – позитивный контроль.

Таблица 4. Бактериальная активность куприла с разной молекулярной массой полиакриловой кислоты и ацетата меди (II)

Table 4. Bacterial activity of cupril with different molecular weights of polyacrylic acid and copper acetate (II)

Действующее вещество	Концентрация, %	Молекулярная масса полиакриловой кислоты, млн а.е.м.	Зона подавления роста, мм		
			<i>Enterococcus durans</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>
Куприл	1,00	1–2	12±1,1	23±1,0	0
Куприл	1,00	2–3	13±1,4	23±1,1	0
Куприл	1,00	3 и более	15±1,0	26±1,5	15±1,2
Ac ₂ Cu	0,38	–	16±1,1	18±1,4	0

кулярной массой (3 и более млн а.е.м.). По результатам проведенной микроскопии оказалось, что нанесение полиакриловой кислоты на поверхность агара никак не ухудшило проникновение гифов грибов сквозь ее пленку, результаты сопоставимы с контролем (H₂O). В тоже время нанесение куприла способствовало замедлению роста и снижению проникновения в среду агара гифов грибов (рис. 4).

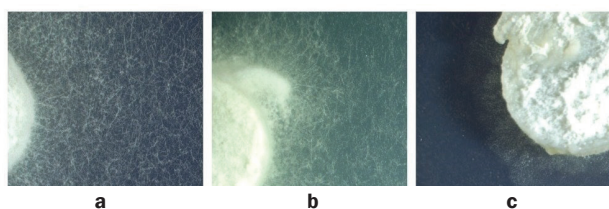


Рис. 4. Проникновение гифов *Trichaptum laricinum* в агар через пленку: а – контроль (вода); б – полиакриловая кислота; с – куприл

Fig. 4. Penetration of *Trichaptum laricinum* hyphae into agar through a film: а – control (water); б – polyacrylic acid; с – cupril

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследования синтезирован и охарактеризован методом ИК-спектроскопии комплекс полиакриловой кислоты с катионами Cu²⁺ с различными молекулярными массами полиакриловой кислоты. Показано, что наиболее подходящим способом нанесения раствора куприла на поверхность древесины является нанесение с последующей температурной сушкой (105 °С), поскольку выщелачивание меди из древесины происходит медленнее, в отличие от сушки при комнатной температуре (22 °С). Исследование фунгицидных свойств антисептика показало, что при использовании куприла со средней молекулярной массой полиакриловой кислоты у всех исследуемых грибов, в том числе и у *Fomitopsis pinicola*, наблюдалось наибольшее подавление роста. Проверка антибактериальной активности показала, что куприл с разными молекулярными массами полиакриловой кислоты одинаково подавлял рост бактерий *Enterococcus durans* и *Bacillus subtilis*, однако подавление *Escherichia coli* наблюдалось только в случае наибольшей молекулярной массы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Варфоломеев Ю.А. Обеспечение долговечности изделий из древесины. М.: Изд-во ИЧП «Фирма «Ассоль», 1992. 285 с.
2. Ayres P.G. Alexis Millardet: France's forgotten mycologist // Mycologist. 2004. Vol. 18, no. 1. P. 23–26. DOI: 10.1017/S0269-915X(04)00109-0.
3. Горшин С.Н. Консервирование древесины. М.: Лесная промышленность, 1977. 335 с.
4. Brient J.A., Manning M.J., Freeman M.H. Copper naphthenate – protecting America's infrastructure for over 100 years and its potential for expanded use in Canada and Europe // Wood Material Science & Engineering. 2020. Vol. 15, no. 6. P. 368–376. DOI: 10.1080/17480272.2020.1837948.
5. Eaton R.A., Hale M.D.C. Wood: decay, pests and protection. London – New York: Chapman & Hall, 1993. 546 p.
6. Townsend T., Dubey B., Tolaymat T., Solo-Gabriele H. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood // Journal of Environmental Management. 2005. Vol. 75, no. 2. P. 105–113. DOI: 10.1016/j.jenvman.2004.11.009.
7. Lebow S.T. Alternatives to chromated copper arsenate (CCA) for residential construction // Proceedings of the Environmental Impacts of Preservative-Treated Wood Conference (Orlando, 8–10 February 2004). Gainesville, 2004. 9 p.
8. Helsen L., Hardy A., Van Bael M.K., Mullens J. Tanalith E 3494 impregnated wood: characterisation and thermal behavior // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2007. Vol. 78, no. 1. P. 133–139. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.06.001.
9. Götttsch R., Marx H.-N. Kupfer-HDO – ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz // Holz als Roh- und Werkstoff. 1989. Vol. 47. S. 509–513. DOI: 10.1007/BF02613036.
10. Kim G.-H., Hwang W.-J., Yoshimura T., Imamura Y. Laboratory evaluation of the termiticidal efficacy of copper HDO // Journal of Wood Science. 2010. Vol. 56. P. 166–168. DOI: 10.1007/s10086-009-1072-y.
11. Jakobs-Schönwandt D., Mathies H., Abraham W.-R., Pritzkow W., Stephan I., Noll M. Biodegradation of a biocide (Cu-N-cyclohexyldiazonium dioxide) component of a wood preservative by a defined soil bacterial community // Applied and Environmental Microbiology. 2010. Vol. 76, no. 24. P. 8076–8083. DOI: 10.1128/AEM.01092-10.
12. Freeman M.H., McIntyre C.R. A comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronized or dispersed copper systems // Forest Products Journal. 2008. Vol. 58, no. 11. P. 6–27.
13. Sakhno T.V., Barashkov N.N., Irgibaeva I.S., Pus-tovit, S.V., Sakhno Yu.E. Polymer coatings for protection of wood and wood-based materials // Advances in Chemical Engineering and Science. 2016. Vol. 6, no. 2. P. 93–110. DOI: 10.4236/aces.2016.62012.
14. Newman S., Krigbaum W.R., Laugier C., Flory P.J. Molecular dimensions in relation to intrinsic viscosities // Journal of Polymer Science. 1954. Vol. 14, no. 77. P. 451–462.

15. Решедько Г.К., Стецюк О.У. Особенности определения чувствительности микроорганизмов диско-диффузионным методом // Клиническая микробиология и анти-микробная химиотерапия. 2001. Т. 3. N 4. С. 348–354.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. М.: Мир, 1991. 535 с.
17. Tarabukina E.B., Fatullaev E.I., Filippov A.P., Abzaeva K.A. Behavior of metal complexes of polyacrylic acid in solutions // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2019. Vol. 24, no. 1. P. 10–17. DOI: 10.1080/1023666X.2018.1514691.
18. Kurkowiak K., Emmerich L., Militz H. Biological durability and wood–water interactions of sorbitol and citric acid (SorCA) modified wood // Journal of Wood Science. 2023. Vol. 69. P. 34. DOI: 10.1186/s10086-023-02108-y.
19. Fredriksson M., Digaitis R., Engqvist J., Thybring E.E. Effect of targeted acetylation on wood–water interactions at high moisture states // Cellulose. 2024. Vol. 31. P. 869–885. DOI: 10.1007/s10570-023-05678-8.

REFERENCES

1. Varfolomeev Yu.A. *Ensuring the durability of wood products*. Moscow: Firma "Assol"; 1992, 288 p. (In Russian).
2. Ayres P.G. Alexis Millardet: France's forgotten mycologist. *Mycologist*. 2004;18(1):23-26. DOI: 10.1017/S0269-915X(04)00109-0.
3. Gorshin S.N. *Wood preservation*. Moscow: Lesnaya promyshlennost'; 1977, 336 p. (In Russian).
4. Brient J.A., Manning M.J., Freeman M.H. Copper naphthenate – protecting America's infrastructure for over 100 years and its potential for expanded use in Canada and Europe. *Wood Material Science & Engineering*. 2020;15(6):368-376. DOI: 10.1080/17480272.2020.1837948.
5. Eaton R.A., Hale M.D.C. *Wood: decay, pests and protection*. London – New York: Chapman & Hall; 1993, 546 p.
6. Townsend T., Dubey B., Tolaymat T., Solo-Gabriele H. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. *Journal of Environmental Management*. 2005;75(2):105-113. DOI: 10.1016/j.jenvman.2004.11.009.
7. Lebow S.T. Alternatives to chromated copper arsenate (CCA) for residential construction. In: *Proceedings of the Environmental Impacts of Preservative-Treated Wood Conference*. 8–10 February 2004, Orlando. Gainesville; 2004, 9 p.
8. Helsen L., Hardy A., Van Bael M.K., Mullens J. Tanalith E 3494 impregnated wood: characterisation and thermal behaviour. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007;78(1):133-139. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.06.001.
9. Göttisch R., Marx H.-N. Kupfer-HDO – ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1989;47:509-513. (In German). DOI: 10.1007/BF02613036.
10. Kim G.-H., Hwang W.-J., Yoshimura T., Imamura Y. Laboratory evaluation of the termiticidal efficacy of copper HDO. *Journal of Wood Science*. 2010;56:166-168. DOI: 10.1007/s10086-009-1072-y.
11. Jakobs-Schönwandt D., Mathies H., Abraham W.-R., Pritzkow W., Stephan I., Noll M. Biodegradation of a biocide (Cu-N-cyclohexyldiazonium dioxide) component of a wood preservative by a defined soil bacterial community. *Applied and Environmental Microbiology*. 2010;76(24):8076-8083. DOI: 10.1128/AEM.01092-10.
12. Freeman M.H., McIntyre C.R. A comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronized or dispersed copper systems. *Forest Products Journal*. 2008;58(11):6-27.
13. Sakhno T.V., Barashkov N.N., Irgibaeva I.S., Pustovit S.V., Sakhno Yu.E. Polymer coatings for protection of wood and wood-based materials. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2016;6(2):93-110. DOI: 10.4236/aces.2016.62012.
14. Newman S., Krigbaum W.R., Laugier C., Flory P.J. Molecular dimensions in relation to intrinsic viscosities. *Journal of Polymer Science*. 1954;14(77):451-462.
15. Reshedko G.K., Stetciouk O.U. Specificities of the susceptibility testing by disk-diffusion method. *Clinical Microbiology and Antimicrobial Chemotherapy*. 2001;3(4):348-354. (In Russian).
16. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley & Sons; 1986, 496 p. (Russ. ed.: Nakamoto K. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Moscow: Mir; 1991, 535 p.).
17. Tarabukina E.B., Fatullaev E.I., Filippov A.P., Abzaeva K.A. Behavior of metal complexes of polyacrylic acid in solutions. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2019;24(1):10-17. DOI: 10.1080/1023666X.2018.1514691.
18. Kurkowiak K., Emmerich L., Militz H. Biological durability and wood–water interactions of sorbitol and citric acid (SorCA) modified wood. *Journal of Wood Science*. 2023;69:34. DOI: 10.1186/s10086-023-02108-y.
19. Fredriksson M., Digaitis R., Engqvist J., Thybring E.E. Effect of targeted acetylation on wood–water interactions at high moisture states. *Cellulose*. 2024;31:869-885. DOI: 10.1007/s10570-023-05678-8.
20. Fu Z., Chen J., Zhang Y., Xie F., Lu Y. Review on wood deformation and cracking during moisture loss. *Polymers*. 2023;15(15):3295. DOI: 10.3390/polym15153295.
21. Clausen C.A., Green F. Oxalic acid overproduction by copper-tolerant brown-rot basidiomycetes on southern yellow pine treated with copper-based preservatives. *International*

Biodeterioration & Biodegradation. 2003;51(2):139-144.
DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00098-7.

22. Embacher J., Zeilinger S., Kirchmair M., Rodriguez-R L.M., Neuhauser S. Wood decay fungi and their bacterial interaction partners in the built environment – a systematic review on fungal bacteria interactions in dead

wood and timber. *Fungal Biology Reviews*. 2023;45:100305.
DOI: 10.1016/j.fbr.2022.100305.

23. Murray A.C., Woodward S. *In vitro* interactions between bacteria isolated from Sitka spruce stumps and *Heterobasidion annosum*. *Forest Pathology*. 2003;33(1):53-67.
DOI: 10.1046/j.1439-0329.2003.00307.x.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Матвеева Елена Александровна,

к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
✉ elenamatveeva01@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1518-2738>

Кузнецова Виктория Евгеньевна,

младший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
uchiha-viksyia@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2056-1839>

Усманов Руслан Тимурович,

младший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
usmanov@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2923-2289>

Самульцев Дмитрий Олегович,

к.х.н., заместитель директора,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
samulcev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9847-9317>

Беловежец Людмила Александровна,

д.б.н., заведующий лабораторией,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
lyu-sya@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9847-9317>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Elena A. Matveeva,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
✉ elenamatveeva01@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1518-2738>

Victoria E. Kuznetsova,

Junior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
uchiha-viksyia@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2056-1839>

Ruslan T. Usmanov,

Junior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
usmanov@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2923-2289>

Dmitriy O. Samultsev,

Cand. Sci. (Chemistry), Deputy Director,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
samulcev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9847-9317>

Lyudmila A. Belovezhets,

Dr. Sci. (Biology), Head of the Laboratory,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
lyu-sya@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9847-9317>

Вклад авторов

Е.А. Матвеева – проведение исследования, визуализация, написание черновика рукописи, написание рукописи – рецензирование и редактирование.
В.Е. Кузнецова – проведение исследования, визуализация, написание черновика рукописи.
Р.Т. Усманов – проведение исследования.
Д.О. Самульцев – разработка концепции, разработка методологии.
Л.А. Беловежец – научное руководство, разработка концепции, разработка методологии, написание черновика рукописи, написание рукописи – рецензирование и редактирование.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.10.2024.
Одобрена после рецензирования 28.11.2024.
Принята к публикации 28.02.2025.

Contribution of the authors

Elena A. Matveeva – investigation, visualization, writing – original draft, writing – review & editing.
Victoria E. Kuznetsova – investigation, visualization, writing – original draft.
Ruslan T. Usmanov – investigation.
Dmitriy O. Samultsev – conceptualization, methodology.
Lyudmila A. Belovezhets – supervision, conceptualization, methodology, writing – original draft, writing – review & editing.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 22.10.2024.
Approved after reviewing 28.11.2024.
Accepted for publication 28.02.2025.