

VYBRANÉ AKTUÁLNĚ POUŽÍVANÉ CHEMICKÉ PŘÍPRAVKY PROTI DŘEVOKAZNÝM HOUBÁM A MECHANISMUS JEJICH ÚČINKU

FRANTIŠEK ZALEŠ a JIŘÍ GABRIEL

Mikrobiologický ústav AVČR, v. v. i., Videňská 1083,
142 20 Praha 4
gabriel@biomed.cas.cz

Došlo 12.5.20, přijato 8.6.20.

Klíčová slova: fungicidy, dřevokazné houby, ochrana dřeva, nanočástice, kreosot, triazoly, měď, bor

Obsah

1. Úvod
2. Rozklad dřeva houbami
3. Fungicidní látky
 - 3.1. Anorganické fungicidy
 - 3.1.1. Fungicidy na bázi boru
 - 3.1.2. Fungicidy na bázi mědi
 - 3.1.3. Fungicidy na bázi chromu a arsenu
 - 3.2. Organické fungicidy
 - 3.2.1. Kvartérní amoniové sloučeniny
 - 3.2.2. Triazoly
 - 3.2.3. Kreosot
 - 3.2.4. Pentachlorfenol
4. Závěr: nanočástice – budoucnost fungicidů?

1. Úvod

Cílem této práce je podat zájemcům informace o aktuálně používaných látkách při ochraně dřeva před škůdci, zejména dřevokaznými houbami. Termínem „dřevokazné houby“ se označují všechny druhy hub, které ke svému růstu a rozmnožování vyžadují dřevní hmotu. Ta se, zjednodušeně řečeno, skládá ze dvou hlavních složek – celulosy a ligninu. Dřevokazné houby náležející mezi bazidiomycety (tedy houby stopkovýtusné) se během evoluce rozdělily podle potravní strategie do dvou velkých skupin, na tzv. „houby bílé hniloby“ a „houby hnědé hniloby“. Houby bílé hniloby (angl. white-rot fungi), někdy zvané i lignivorní, jsou schopny svým enzymovým aparátem rozkládat kromě celulosy (světlé) i lignin (tmavohnědý); napadené dřevo mívá světlou barvu a vláknitou strukturu. Houby hnědé hniloby (angl. brown-rot fungi), někdy zvané celulosovorní, nemají aparát schopný rozkladu ligninu a využívají pouze celulosu. Napadené dřevo získává tmavohnědou barvu a rozpadá se kostkovitě, v posledních stádiích až na jemný prášek. Oba druhy hub se běžně vyskytují v přírodě, kde významně napomáhají koloběhu uhlíku. Často se shrnují pod vžitý, ale striktně taxonomicky nesprávný termín „choroše“.

Mechanismu rozkladu dřeva extracelulárními enzymovými popř. neenzymovými systémy hub bílé i hnědé hniloby je věnována početná literatura a v současné době je k dispozici mnoho přehledných prací či monografií. Výskytem dřevokazných hub v budovách v České republice se rozsáhleji věnoval P. Vampola, který popsal 40 nejčastějších druhů, se kterými se ve své dvacetileté praxi při opravách a rekonstrukcích dřevěných střech a krovů či dalších dřevěných konstrukcí setkal¹; recentní stav v Evropě shrnul Gabriel a Švec². Mezi druhy vyskytujícími se v domech a stavbách výrazně dominují houby hnědé hniloby. Podle nedávno publikovaných pozorování z Německa je mezi 20 nejčastějšími dřevokaznými houbami pouze pět reprezentantů bílé hniloby³. Nejčastějšími houbami hnědé hniloby, vyskytujícími se na opracovaném dřevě jsou v Evropě^{2,4} bezpochyby dřevomorka domácí (*Serpula lacrymans* (Wulfen) P. Karst), rozšířená původně z Himalájí a severní Ameriky, následovaná popraškou sklepní (*Coniophora puteana* (Schumach.) P. Karst.) a trávovkami (*Gloeophyllum* sp.). Udává se, že škody způsobené jen dřevomorkou dosahují miliard dolarů ročně⁵. Příkladně, škody ve Francii dosahovaly ještě nedávno cca 30 milionů EUR ročně⁶ a ve Spojeném království odhadem 3 miliony liber týdně⁷.

2. Rozklad dřeva houbami

Houby hnědé hniloby, které páchají nejvíce hospodářských škod, lignin rozkládat neumějí, nanejvýš ho mohou chemicky měnit. energii a živiny získávají převážně štěpením polysacharidů. Nejrychleji jsou rozkládány glukomannany, následované xylany a celulosou, popř. dalšími polysacharidy na bázi arabinosy nebo glukuronové kyseliny. Zajímavé je, že houby hnědé hniloby dávají všeobecně přednost listnatým stromům před jehličnany. Důvodem snad může být různé chemické složení jejich dřeva, resp. ligninu a jeho monomerů^{8,9}.

Na vlastním rozkladu dřeva se u hub hnědé hniloby kromě hydrolytických enzymů (především endoglukanas, endoxylanas, celobiohydrolas, pektinas, 1,4-beta-glukosidas a oxidoreduktas) podílejí i neenzymové fentonovské systémy – procesy využívající tvorby oxidativních radikálů z peroxidu vodíku, případně organických peroxidů v přítomnosti železnatých iontů. V posledních několika letech se pro dřevomorku objevily nové údaje o účasti derivátů atromentinu – sekundárních metabolitů rozšířených mezi hřibovitými houbami, které způsobují modrání jejich dužniny na řezu při styku se vzdušným kyslíkem – především kyseliny variegové při redukcii železnatých iontů a tvorbě reaktivních radikálů^{10,11}. V současné době se odhaduje, že houby hnědé hniloby, mezi něž dále patří např. dobře známé a rozpoznatelné druhy březovník obecný

(*Piptoporus betulinus*), troudnatec pásováný (*Fomitopsis pinicola*) nebo sírovec žlutooranžový (*Laetiporus sulphureus*), tvoří jen asi 6 % druhů všech dřevokazných hub.

3. Fungicidní látky

Degradaci celulosy dochází k výraznému narušení mechanických vlastností dřeva, což zvláště v případech technických či obytných staveb vede ke značným ekonomickým škodám. Snahy o ochranu dřeva jsou asi stejně staré, jako využívání dřeva samo; někdy zahrnovaly fyzikální postupy (opalování) či chemicko-biologické (cca od roku 1000 př. n. l. natírání konstrukcí dehtem nebo mnohem později trámů chalup volskou krví^{12–14}). První vážný zájem o přípravu nových účinných dřevoprotektivních látek vzbudila potřeba ochránit jednak loďstvo (v r. 1801 mělo britské královské námořnictvo ve službě 202 plachetnic, avšak dalších 277 na opravách v docích, z nichž několik muselo být v důsledku napadení houbami sešrotováno¹⁵), jednak v dobách počínající průmyslové revoluce telegrafní sloupky a dřevěné pražce, kde šlo o miliony kusů nutných zaopatřit ročně. Moderní fungicidy, tedy látky inhibující růst hub, jsou v současnosti vesměs produktem chemické syntézy, avšak existují i fungicidy na bázi přírodních látek (zpravidla využívané v medicíně či zemědělství, tedy mimo záběr této práce).

Vývoj nových fungicidů je (podobně jako u léčiv) zdoluhavý a nákladný proces. Látka, která aspiruje na to stát se fungicidem, musí být nejprve schválena příslušným státním orgánem, který zaručí, že se nejedná o fytotoxickou látku a že je minimálně toxická pro živočichy a člověka. Dále je nutné, aby měla určitou životnost, to znamená, že kontaktní fungicidy nepodlehnu vlivům počasí (oploch deštěm, rozklad UV zářením), a také musí splnit očekávání spotřebitelů. Fungicidy, které jsou využívány v ochraně dřeva, by měly obvykle vykazovat současně biocidní aktivitu vůči dřevokazným houbám i dřevokaznému hmyzu¹⁶; v případě využití ve vnitřním prostředí jsou výhodou i vlastnosti spočívající v omezování hoření (retardéry hoře-

ní). Z hlediska vývoje a aplikací fungicidů je důležité definování tříd ohrožení dřeva biotickými škůdci (tab. I).

Fungicidy se nejčastěji rozdělují do skupin podle účinné látky v daném fungicidu. Dále je lze rozdělit na organické a anorganické, nebo (tab. II) podle mechanismu jejich účinku^{17,18}. Z hlediska praxe je nejdůležitější jejich dělení podle jejich rozpustnosti ve vodě resp. již zmíněných tříd ohrožení dřevěných konstrukcí. Tedy na anorganické sloučeniny vyluhovatelné vodou (pro třídy 1 a 2, aplikují se nátěrem, máčením i tlakovou impregnací) a nevyluhovatelné vodou (pro třídy 3 a 4, aplikují se zpravidla vakuotlakovou impregnací nebo dlouhodobým máčením) a organické sloučeniny rozpustné ve vodě (pro třídy 1–3 s aplikací nátěrem, máčením postříkem nebo vakuotlakovou impregnací) nebo organické sloučeniny rozpustné v organických rozpouštědlech. Spolu s impregnačními oleji destilovanými z černouhelného dehtu jsou určeny zpravidla jen do exteriéru pro třídy ohrožení 3–5.

3.1. Anorganické fungicidy

Anorganické fungicidy byly prvními biocidními látkami, které se cíleně užívaly proti dřevokazným houbám a plísním. V dnešní době jsou součástí moderních fungicidů, neboť vykazují širokou aktivitu, jsou spolehlivé a také mají relativní odolnost vůči degradaci¹⁶. Jde například o sloučeniny¹⁹ na bázi boru (B^{III}), mědi (Cu^{II}), stříbra (Ag^I), kadmia (Cd^{II}) či zinku (Zn^{II}). Dříve se používaly i sloučeniny na bázi chromu (Cr^{III} a Cr^{VI}), arsenu (As^{III} a As^V) či rtuti (Hg^{II}). Fungicidy na bázi rtuti byly obzvláště toxické pro okolní prostředí a jejich užívání bylo později zakázáno; v současné době se výrazně omezuje použití rtuti a jejich sloučenin z důvodu znečišťování životního prostředí obecně²⁰.

Pokud anorganické fungicidy neobsahují fixační látku, jsou často velice snadno vymývateľné ze dřeva a je tedy vhodné takové fungicidy využívat pro ochranu dřevěných produktů ve vnitřním prostředí s omezenou expozicí vlhkosti či srážek¹⁹. V dnešní době jsou nejčastěji komerč-

Tabulka I

Třídy ohrožení dřeva biotickými škůdci podle ČSN EN 335 (cit.⁷²)

Třída ohrožení 1 – Dřevo v interiéru staveb, chráněné před povětrností, bez rizika vyluhování vodou, bez kontaktu se zemí a neizolovaným zdivem, vlhkost dřeva ani dočasně nepřevyšší 20 %. Riziko napadení houbami a plísněmi je zanedbatelné, napadení hmyzem je možné.

Třída ohrožení 2 – Dřevo v interiéru staveb, chráněné před povětrností, bez rizika vyluhování vodou, vysoká vlhkost prostředí může vést k občasnému (ne trvalému) zvýšení vlhkosti dřeva nad 20 %. Je možné napadení houbami, plísněmi i hmyzem.

Třída ohrožení 3 – Dřevo v exteriéru staveb, nechráněné před povětrností a vyluhováním vodou, není v přímém kontaktu se zemí a vodou, vlhkost dřeva je opakovaně a často vyšší než 20 %. Napadení dřeva houbami, plísněmi i hmyzem je pravděpodobné.

Třída ohrožení 4 – Dřevo je v přímém a trvalém kontaktu se zemí nebo sladkou vodou, vlhkost dřeva je trvale vyšší než 20 %. Riziko napadení dřeva houbami, plísněmi i hmyzem je vysoké.

Třída ohrožení 5 – Dřevo je v přímém a trvalém kontaktu s mořskou vodou.

Tabulka II
Rozdělení fungicidů podle mechanismu jejich účinku

Mechanismus účinku	Příklady fungicidů
Inhibitory respirace	sloučeniny mědi, sloučeniny arsenu
Inhibitory buněčného dělení	deriváty benzimidazolu
Inhibitory syntézy aminokyselin a proteinů	kasugamycin, blastidin-S
Inhibitory syntézy nukleových kyselin	acylananiny
Inhibitory signální transdukce	quinoxifen, fludioxonil
Inhibitory syntézy lipidů a membrány	dicloran
Inhibitory biosyntézy sterolů	propiconazol
Inhibitory syntézy buněčné stěny	polyoxin, validamycin
Inhibitory syntézy melaninu	tricyclazol
Aktivace obranného systému hostitele	kyselina salicylová
Více míst působení	různé sloučeniny boru
Neznámý	kreosot, minerální oleje

ně využívané anorganické fungicidy na bázi boru (produkty obsahující tetraboritan sodný, kyselinu boritou apod.) a také na bázi měďnatých sloučenin (produkty obsahující oxid měďný, uhličitan měďnatý, organokovové sloučeniny mědi apod.)¹⁸. V případě, že je dřevokazná houba odolná vůči hlavní složce fungicidu, používá se kombinace více účinných látek¹⁶.

3.1.1. Fungicidy na bázi boru

Popularita fungicidů na bázi boru v posledních letech stoupá. Je to způsobeno tím, že se jedná o účinné látky proti široké škále dřevokazných organismů, nízké toxicitě vůči savcům a limitovaném dopadu vůči životnímu prostředí²¹. Dalším důvodem je i fakt, že žádná známá houba hnědé hniloby nemá rezistenci vůči fungicidům na bázi boru. Je to velká výhoda těchto sloučenin, jelikož některé houby si vyvinuly odolnost vůči fungicidům na bázi mědi či arsenu²². Mezi nejčastěji využívané fungicidy na bázi boru patří kyselina boritá, tetraboritan sodný či tetrahydrát oktaboritanu disodného (DOT – disodium octaborate tetrahydrate)^{23,24}. V dalším textu se držíme u zkratk fungicidů ustálených anglických výrazů, neboť někdy je přesné složení fungicidu obtížné určit (viz přehled zkratk). Tyto fungicidy se nejčastěji nanášejí ve formě vodního roztoku či pomocí difuze k ochraně vlhkého dřeva; jejich další významnou vlastností je fakt, že zpomalují hoření, nachází uplatnění např. v konzervaci dřevěných trámů u starých budov a památek (v dávkách přibližně 3–20 kg m⁻³ dřeva)¹⁸. Mezi hlavní nevýhody těchto fungicidů patří jejich snadné vymývání ze dřeva, kdy k ochraně dřeva, které je vystavené vlivům počasí, se musejí tyto sloučeniny nanášet spo-

lečně s fixačními látkami či s voděodpudivými látkami^{25,26}. Mezi nejčastěji využívané fixační látky patří polyvinylalkoholy, které s ionty boru tvoří stabilní komplexy²⁷. Přesto však hlavní doménou využití fungicidů na bázi boru zůstávají vnitřní prostory²⁸.

Mechanismus účinku sloučenin na bázi boru patrně spočívá v toxicitě komplexů, které tetrahydroborátový iont tvoří s biologicky významnými polyoly (vitaminy, NAD⁺, NADP⁺, NMN⁺ apod.), které se nacházejí jak ve dřevě, tak i v organismu, které dřevo napadá²⁹. To vede k pozmeněnému metabolismu a interferenci s elektronovým transportem, což ve finále ovlivňuje syntézu proteinů, ATP, resp. DNA či RNA³⁰.

Nejnámější fungicid, aktuálně komerčně dostupný v ČR, založený na solích boru je patrně Bochemit.

3.1.2. Fungicidy na bázi mědi

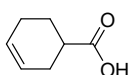
Inhibiční vlastnosti sloučenin mědi na růst mikroorganismů jsou dlouho známy; využívání měďnatých solí coby anorganických fungicidů se datuje cca rokem 1882 a obvykle se jednalo o směs síranu měďnatého s vápencem, nebo byly historické fungicidy založeny na hydroxidu měďnatém či oxychloridu mědi¹⁷. V současnosti jsou měďnaté fungicidy využívány hlavně k ochraně dřeva, které je v kontaktu s půdou, nebo je plně vystaveno vlivu počasí^{31,32}.

Mezi výhody měďnatých fungicidů patří snadná výroba vodných nebo olejových roztoků a zpomalení vlivu UV radiace a vody na degradaci dřeva³³. Aby se předešlo vymývání fungicidů, ve dřevě se fixují. Fungicidy na olejové (či jiné organické) bázi se ve dřevě fixovat nemusí, jelikož jsou samy o sobě těžko rozpustné ve vodě²³.

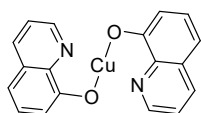
Nespecifický denaturační účinek sloučenin mědi na proteiny vede mimo jiné k inhibici respirace a buněčné smrti. Nicméně houby hnědé hniloby, které k rozkladu celulosy využívají oxidativní procesy Fentonovských systémů, jsou vůči měďnatým fungicidům relativně tolerantní, jelikož dochází ke vzniku neaktivních krystalů oxalátu mědi^{34,35}. Rezistence některých hub (včetně *S. lacrymans*) vůči měďnatým fungicidům je tak jejich hlavní nevýhodou. Mezi další nevýhody patří toxicita vůči vodním organismům³³ a fakt, že dřevo natřené měďnatým fungicidním nátěrem mívá zelenou barvu.

Používané preparáty (kromě čistě anorganických) jsou zpravidla založeny na ACZA (ammoniacal copper zinc arsenate), CCA (chromated copper arsenate), ACQ (alkaline copper quaternary salts), CBA-A a CBA-B (copper azoles). Používají se i látky odvozené od naftenových kyselin (*I*) a Cu-8-chinolinátu (*II*) (cit.^{24,36,37}). Dříve používané sloučeniny na bázi ACC (acid copper chromate), ACA (ammoniacal copper arsenate), ACC (ammoniacal copper chromate) nebo copper dimethyl-dithiocarbamate již nejsou komerčně dostupné.

V ČR jsou mj. komerčně dostupné ochranné prostředky obsahující kombinace Cu/B (Adolit TA 100, Wolmanit CX), Cu/Cr (Katrit CK-13), Cu/Cr/B (Resistan CKB, Wolmanit CB). Více je možné zjistit např. v práci³⁸.



(I) Příklad naftenové kyseliny (Naphtenic acid CAS 1338-24-5)



(II) Cu-8-chinolinát (Copper quinolate CAS 10380-28-6)

3.1.3. Fungicidy na bázi chromu a arsenu

Sloučeniny chromu jsou ve dřevě po aplikaci poměrně pevně vázány. CCA je tvořen směsí kyseliny chromové, oxidu měďnatého a arseničného a patřil svého času³⁹ mezi nejpoužívanější fungicidy v USA. Používal se při tlakovém ošetření dřeva (při pH 1,6–2,5); k jeho ústupu však vedl nezanedbatelný výluh, zejména sloučenin arsenu (ve dřevě je pak přítomen ve formě arsenitanu chromitého)⁴⁰.

V ČR jsou mj. komerčně dostupné³⁸ ochranné prostředky obsahující kombinace Cu/B (Adolit TA 100, Wolmanit CX), Cu/Cr (Katrít CK-13), Cu/Cr/B (Resistan CKB, Wolmanit CB).

3.2. Organické fungicidy

Prvním organickým fungicidem, který se začal komerčně využívat, byl kreosot. Další organické fungicidy byly poprvé syntetizovány ve 30. letech minulého století a v mnoha využitích nahradily fungicidy anorganické. Výhodou je i omezená rezistence dřevokazných hub vůči jejich působení¹⁷. Postupem času se organické fungicidy staly standardní ochranou dřevěných stožárů, pražců a srubů či roubenek, ale i venkovních konstrukcí jako altánů, mostů či lávek^{4,19}. Mezi významné organické fungicidy, které se v současnosti nejvíce využívají, patří zejména kvartérní amoniové sloučeniny (QAC), kreosot či triazoly.

3.2.1. Kvartérní amoniové sloučeniny

Kvartérní amoniové sloučeniny (QAC) jsou kladně nabitě víceatomové struktury, které jsou definovány kvartérním atomem dusíku, na kterém jsou navázané hydrofobní alkylové řetězce⁴¹. Kvartérní amoniové sloučeniny jsou dobře rozpustné ve vodě a mísitelné s alkoholem; nejčastěji se užívají k ochraně dřeva před plísní a jsou obvykle účinnější proti plísním než vůči dřevokazným houbám. Fungicid DDAC (didecylmethylamonium-chlorid) je dostatečně účinný i proti dřevokazným houbám⁴². QAC jsou ve dřevě fixovány pomocí iontových reakcí s karbonylovými skupinami ligninu a hemicelulosou, a interakcemi s jejich OH skupinami⁴³.

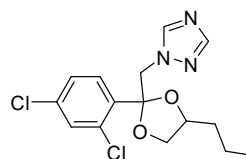
Na rozdíl od měďnatých fungicidů nejsou QAC vhodné pro ochranu dřeva, které je v kontaktu se zemí, jelikož jsou méně stabilní ve venkovním prostředí a mají vliv na vyšší absorpci vody z prostředí. V dnešní době jsou QAC využívány k ochraně strukturního dřeva v interiéru a exte-

riéru, které není v kontaktu s půdou a jsou obvykle nanášeny v kombinaci s měďnatými fungicidy, fungicidy na bázi boru, nebo s triazolami. Fungicidní aktivita QAC spočívá v jejich schopnosti modifikovat buněčnou stěnu hub, ve které se poté vytvoří otvory, následkem čehož dojde k vytloučení buněčného obsahu a houba zahyne¹⁹.

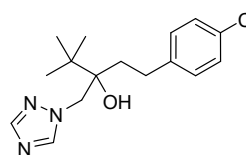
3.2.2. Triazoly

Do této skupiny patří deriváty 1,2,4-triazolu, které jsou účinné proti plísním a dřevokazným houbám. Mezi nejznámější a nejpoužívanější triazoly patří propikonazol (\pm cis/trans(1-[[2-(2,3-dichlorfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol; III) a tebukonazol (α -[2-(4-chlorofenyl)-ethyl]- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol; IV), které jsou komerčně užívány v řadě fungicidů pro ochranu dřeva před všemi typy dřevokazných hub⁴⁴. Antifungální vlastnosti triazolů spočívají v potlačení biosyntézy sterolu, který je nezbytný pro správnou funkci buněčných membrán hub⁴¹. U propikonazolu k tomu dochází tak, že propikonazol inhibuje demethylaci sterolu, konkrétně se jedná o inhibici aktivity enzymu lanosterol-14- α -demethylasy, který je zodpovědný za odstranění methylové skupiny na lanosterolu (který je finálním prekurzorem přítomných sterolů) na pozici C-14 a houba tak nemůže syntetizovat své steroly a musí je nahradit jinými steroly (např. lanosterolem). To vede k propustné buněčné membráně a ke zpomalení či úplnému zastavení růstu houby, její smrti a tedy i k zastavení kolonizace dřeva^{17,45}. Tato demethylace probíhá pouze při syntéze ergosterolu, nikoliv při syntéze sterolu u rostlin, zvířat či lidí a z tohoto důvodu mohou být azolové sloučeniny použity i jako léky v humánní medicíně při mykózách.

Hraniční hodnota účinnosti propikonazolu a tebukonazolu proti dřevokazným houbám je 0,2–1,2 kg m⁻³ resp. 0,05–0,5 kg m⁻³. Někdy se toxická hodnota propikonazolu uvádí⁴⁶ mezi 0,2–0,5 kg m⁻³, ale tyto hodnoty nejsou adekvátní k ochraně dřeva, které je v kontaktu se zemí, jelikož testovací dřevěné bločky podlely hnilobě již po 8 týdnech⁴⁷. V prostředí potom mohou ovlivňovat další organismy a v nedávných studiích bylo zjištěno, že triazo-



(III) Propikonazol (CAS 60207-90-1)



(IV) Tebukonazol (CAS 107534-96-3)

ly inhibují celkovou aktivitu bakterií⁴⁸. I přes možná nebezpečí jsou v dnešní době triazololy jedny z nejčastěji využívaných fungicidů k ochraně dřevěných oken, venkovních dveří a dalších dřevěných produktů.

Kombinaci tebukonazolu a propikonazolu obsahuje mj. v ČR dostupný preparát DEKSAN Profi+.

3.2.3. Kreosot

Kreosot je tmavá, viskózní a olejovitá kapalina s fungicidními a insekticidními účinky, kterou můžeme získat difrakční destilací černouhelného dehtu a byla poprvé patentována německým chemikem Franzem Mollem v roce 1836. Ke komerční ochraně dřeva ji o dva roky později poprvé použil jistý John Bethell a od té doby byla tato směs aromatických uhlovodíků (různé kreosoty mohou obsahovat 200–800 různých sloučenin) používaná k ochraně dřeva po celém světě. Z několika stovek různých aromatických uhlovodíků obsahují kreosoty kolem 96 % různých nepolárních polycyklických aromatických uhlovodíků, jako je např. antracen či fenantren, a zbylá 4 % jsou fenoly dehtu, jako je kresol či naftol. Svého největšího využití se kreosot dočkal během 19. a 20. století, kdy s rozmachem železnice byl využíván k industriální ochraně dřevěných železničních pražců, stožárů, mostů a dalších dřevěných struktur před vlivy počasí a dřevokazných hub či hmyzu^{49,50}. Účinná dávka proti hmyzu a houbám se pohybuje od 30 kg m⁻³ (pro hmyz a houby hnědé a bílé hniloby) do 120 kg m⁻³ (pro houby měkké hniloby). Kreosot má i další výhody – např. nemá žádný korozivní vliv na dřevo a kovy, a má také nízkou pořizovací cenu, nicméně již zmíněná stabilita byla součástí studie starých železničních pražců. Ty byly naimpregnovány před 25–30 lety a zjistilo se, že v pražcích zůstala pouhá jedna třetina původního nanoseného množství kreosotu¹⁹. Mezi další nevýhody patří jeho tmavá barva, zápach a různorodé složení, díky kterému není prakticky možné přesně určit jeho mechanismus účinku, neboť každý obsažený uhlovodík ve směsi má různý vliv na organismus. Dále je to vysoká viskozita, díky které se musí nanášet pod tlakem a za vysokých teplot (100–140 °C); navíc zvyšuje hořlavost dřeva a má negativní vliv na lidské zdraví^{24,51}. Bylo také zjištěno, že nejvíce toxickou součástí kreosotu jsou dehtové kyseliny⁵². Obecně se předpokládá, že od užívání kreosotu se bude především pro jeho toxické účinky^{53–55} postupně upouštět.

3.2.4. Pentachlorfenol

Pentachlorfenol (PCP) byl v USA i jinde používán od 40. let minulého století, zejména v těch případech, kdy impregnované dřevo mělo být v kontaktu s vlhkou půdou či vodou. Důvodem je jeho nerozpustnost ve vodě. Dřevo dostávalo hnědou barvu²⁴, což v případě pražců či telegrafních tyčí nijak neškodilo. Účinnost PCP v ochraně dřeva je srovnatelná s kreosotem, i když jsou z poslední doby studie, svědčící o určité možnosti některých mikroorganismů PCP degradovat. V celé Evropské unii je dodávání biocidních přípravků na trh obsahujících PCP zakázáno s účinkem od 1. 9. 2006 (v souladu s čl. 4 odst. 2 nařízení Komise (ES) č. 2032/2003)⁵⁶.

4. Závěr: nanočástice – budoucnost fungicidů?

Biocidní vlastnosti nanočástic jsou delší dobu známé; řada studií se věnuje jejich využití v medicíně^{57,58}, které bylo v první linii zájmu. V posledních letech narůstá počet článků, popisujících antimikrobiální, resp. antifungální vlastnosti nanočástic různých kovů^{59–63} a jejich využití i v dalších oborech. Nejstarší známky využití biocidních vlastností nanočástic se týkají bezpochyby stříbra. Tak např. z 1814 výrobků v oblasti ochrany dřeva, dostupných na trhu v roce 2015 byly nanočástice stříbra obsaženy v 24 % výrobků⁶⁴. Nanočástice stříbra jsou v ochraně dřeva slibné; nanočástice mědi, zinku a dalších dvojmocných kovů jsou totiž účinnější spíše vůči houbám bílé hniloby^{61,65}.

Stříbro bylo pro své antimikrobiální účinky využíváno již mnohými kulturami i v dávných dobách. Biologický mechanismus účinku nenabitých stříbrných nanočástic (Ag) závisí na jejich oxidaci ve vlhkém dřevě, což vede ke vzniku jemně dispergovaných stabilních stříbrných iontů (Ag⁺), které mají biocidní účinky. Stříbrné nanočástice mohou penetrovat skrze buněčnou membránu houby a uvnitř buňky slouží jako zdroj stříbrných iontů Ag⁺. Tyto stříbrné ionty poté způsobují toxicitu, jejíž hlavním mechanismem je oxidativní stres, který způsobuje poškození DNA, aktivaci antioxidantních enzymů a vyčerpání dostupných antioxidantních molekul⁶⁶. Dalším důležitým faktorem, který se musí vzít v úvahu, je velikost stříbrných nanočástic, jelikož menší nanočástice mají k dispozici větší specifický povrch a nenabitě stříbrné nanočástice tak mohou rychleji oxidovat, což vede k rychlejšímu nástupu biocidního účinku. Dá se tedy říct, že toxicita stříbra je úzce spjata s vypouštěním stříbrných iontů Ag⁺. Z tohoto důvodu je značně obtížné určit, jaká část toxicity pochází od nanočástic stříbra a jaká část pochází od stříbrného iontu⁶⁶. Co se týče environmentální toxicity stříbrných nanočástic, tak jsou obecně považovány za velice bezpečné vůči lidem a dalším savcům, nicméně stříbrné nanočástice mohou být toxické pro vodní živočichy^{67,68}.

Kromě nanočástic stříbra jsou v literatuře dále jako zdroje potenciálních fungicidů zmiňovány mimo jiné nanočástice oxidu zinečnatého⁶⁹, titaničitého⁷⁰, měďnatého⁷¹ nebo fluoridů hořečnatého a vápenatého⁶¹. Jaký ale bude jejich význam a skutečné použití v praxi, ukáže teprve budoucnost.

Autoři děkují za finanční podporu Grantové agentuře ČR v projektu GA17-05497S a Mikrobiologickému ústavu AV ČR (RVO 61388971).

Přehled zkratk fungicidů

U každé zkratky zveřejňujeme dostupné informace, které každou látku stručně charakterizují. Často se jedná o směsi, jejichž složení je vyjadřováno jako oxidy (kovů). U některých z nich vzniká vlastní fungicid až teprve po interakci se složkami dřeva.

ACA	(ammoniacal copper arsenate) obsahuje sloučeniny mědi a arsenu v amoniakálním prostředí, uváděné jako CuO a As ₂ O ₅
ACC	(acid copper chromate) obsahuje sloučeniny mědi a chromu (obsah je uváděný ve formě CuO a Cr ₂ O ₃)
ACQ	(alkaline copper quaternary salts) obsahuje sloučeniny Cu ^{II} a kvartérní amonium aryl- nebo alkyl-sloučeniny
ACZA	(ammoniacal copper zinc arsenate) obsahuje komplexy aminoměďnaté, aminozinečnaté, arsenát a další aditiva (bikarbonát, hydroxid amonný aj.)
CCA	(chromated copper arsenate) je směs sloučenin chromu (III)(VI), mědi(II) a arsenu (jako arseničnan měďnatý) v různých poměrech
CBA-A a CBA-B	(copper azoles) obsahují součiny mědi, kyseliny borité a tebukonazolu. Typ B obsahuje vyšší koncentrace mědi a tebukonazolu, ale ne sloučeniny boru
DDAC	didecyldimethylamonium-chlorid)
DOT	(disodium octaborate tetrahydrate) obsahuje oktaboritan disodný tetrahydrát
QAC	kvartérní amoniové sloučeniny

Další zkratky

NAD ⁺	nikotinamidadenindinukleotid
NADP ⁺	nikotinamidadenindinukleotidfosfát
NMN ⁺	nikotinamidmononukleotid

LITERATURA

- Vampola P.: Mykol. Listy 104, 21 (2008).
- Gabriel J., Švec K.: Fungal Biol. Rev. 31, 212 (2017).
- Schmidt O.: Mycol. Prog. 6, 261 (2007).
- Fojtík R., Lokaj A., Gabriel J.: *Dřevěné mosty a lávky*, ČKAIT, Praha 2018.
- Palfreyman J. W.: Int. Biodeterior. Biodegrad. 8305, 369 (1995).
- Maurice S., Le Floch G., Le Bras-Quéré M., Barbier G.: J. Microbiol. Methods 84, 208 (2011).
- Rayner A. D. M., Boddý L.: *Fungal decomposition of wood: Its biology and ecology*. Wiley, Chichester 1988.
- Griffin H. D., v knize: *Fungal Physiology*, str.164. Willey-Liss, New York 1994.
- Talbot J. M., Yelle D. J., Nowick J., Treseder K. K.: Biogeochemistry 108, 279 (2012).
- Gabriel J.: Živa 2/2013 str. 54; <https://ziva.avcr.cz/2013-2/>, staženo 5. 5. 2020.
- Eastwood D. C. a 47 spoluautorů: Science 333, 762 (2011).
- Pallaske M.: *COST Action E22: Environmental optimisation of wood protection*. Proceedings of the final conference, 22-23 March 2004, Lisboa, Portugal.
- Losos L., v knize: *Historické úpravy dřeva* (Kotlíková O., ed.) str. 15. Společnost pro technologie ochrany památek, Praha 2000.
- Youngs D. R. L.: Interdiscip. Sci. Rev. 7, 211 (1982).
- Levy J.: Adv. Bot. Research 2, 323 (1966).
- Stirling R., Temiz A., v knize: *Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials* (Schultz T. P., Goodell B., Nicholas D. D., ed.), str. 185. American Chemical Society, Washington, 2014.
- Deacon J. W.: *Fungal biology*, 4. vyd. Blackwell Pub, Malden 2006.
- Reinprecht L.: *Fungicides for Wood Protection - World Viewpoint and Evaluation/Testing in Slovakia, Fungicides*, (Odile Carisse, ed.). InTech 2010. <http://www.intechopen.com/books/fungicides/fungicides-for-wood-protection-world-viewpoint-and-evaluation-testing-in-slovakia>, staženo 5. 5. 2020.
- Reinprecht L.: *Wood Deterioration, Protection and Maintenance*. J. Wiley, Oxford 2016.
- Černá M.: Chem. Listy 98, 916 (2004).
- Love D. J., v knize: *The Chemistry of Wood Preservation* (Thompson R., ed.), str. 282. Elsevier, Sawston 2005.
- Drysdale J. A.: *The International Research Group on Wood Protection, 25th Annual Meeting, Nusa Dua, Bali, Indonesia, 29 May – 3 June 1994*, IRG/WP 94-30037, Book of Abstracts, str. 22.
- Freeman M. H., McIntyre C. R.: For. Prod. J. 58, 22 (2008).
- Groenier J. S., Lebow S.: <https://www.fs.usda.gov/treearch/pubs/25451> staženo 5. 5. 2020.
- Lopes D. J. V., Barnes H. M., Bobadilha G. D.: Forests 11, 201 (2020).
- Babuder G., Petric M., Cadež F., Humar M., Pohleve F.: *The International Research Group on Wood Protection, 35th Annual Meeting, Ljubljana, Slovenia, 4 June – 10 June 2004*, IRG/WP 04-30348, Book of Abstracts str. 6.
- Mohareb A., Thévenon M. F., Wozniak E., Gérardin P.: *The International Research Group on Wood Protection, 41st Annual Meeting, Biarritz, France, 09 May – 13 May 2010*, IRG/WP 10-30526, Book of Abstracts str. 11.
- Obanda D. N., Shupe T. F., Barnes H. M.: Bioresour. Technol. 99, 7312 (2008).
- Lloyd J. D., Dickinson D. J., Murphy R. J.: *The International Research Group on Wood Protection, 21st Annual Meeting, Rotorua, New Zealand, 13 May – 18 May 1990*, IRG/WP 1450, Book of Abstracts str. 22.
- Freeman M. H., McIntyre C. R., Jackson D.: <https://pdf4pro.com/view/a-critical-and-comprehensive-review-of-boron-in-30ab9f.html>, staženo 5. 5. 2020.
- Richardson H. W. (ed.): *Handbook of copper compounds and applications*. Marcel Dekker, New York 1997.
- Lebow S., Winandy J., Bender D.: Wood Des. Focus 14(2), 4 (2004).
- AWPA Book of Standards. <https://awpa.com/info/publications/standards>, staženo 5. 5. 2020.
- Hastrup A. C. S., Green F., Clausen C. A., Jensen B.: Int. Biodeterior. Biodegrad. 56, 173 (2005).

35. Schilling J. S., Inda J. J.: *The International Research Group on Wood Protection, 41st Annual Meeting, Biarritz, France, 09 May – 13 May 2010*, IRG/WP 10-20445, Book of Abstracts str. 10.
36. Briant A., Freeman M. H.: *The International Research Group of Wood Preservation, 43rd Annual Meeting, Kuala Lumpur, Malaysia, 06 May – 10 May 2012*, IRG/WP 12-30600, Book of Abstracts str. 4.
37. Nicoletti G., Domalewska E., Borland R.: *Mycol. Res.* 103, 1085 (1999).
38. Kizlink J., Reinprecht L., Hroch M., Pavlita V., Vlček A., Babuš O.: *CHEMagazín* 19, 15 (2009).
39. Poppenga R. H.: *Vet. Clin. North Am.: Food Anim. Pract.* 27, 73 (2011).
40. Constable P. D., Hinchcliff K. W., Done S. H., Grünberg W. (ed.): *Veterinary Medicine*. Elsevier, Nottingham 2017.
41. Schultz T. P., Militz H., Freeman M. H., Goodell B., Nicholas D. D. (ed.): *Development of Commercial Wood Preservatives: Efficacy, Environmental, and Health Issues*, American Chemical Society, Washington 2020.
42. Micales-Glaeser J. A., Lloyd J. D., Woods T. L.: *The International Research Group on Wood Protection, 35th Annual Meeting, Ljubljana, Slovenia, 4 June – 10 June 2004*, IRG/WP 04-30338, Book of Abstracts str. 14.
43. Jin L., Preston A. F.: *Holzforschung* 45, 455 (1991).
44. Wüstenhöfer B., Wegen H.-W., Metzner W.: *Holz-Zentralblatt* 119, 984, 988 (1993).
45. US Environmental Protection Agency: Propiconazole in Wild Rice, Apricots, Nectarines, Peaches, Plums and Prunes. Washington. R061733 (1993).
46. Valcke A. R.: *The International Research Group on Wood Protection, 20th Annual Meeting, Lappeenranta, Finland, 22 May – 26 May 1989*, IRG/WP 3529, Book of Abstracts str. 18.
47. Herring I. J., Dickinson D. J., Gray S. M., Carey J. K.: *The International Research Group on Wood Protection, 28th Annual Meeting, Whistler, Canada, 25 May – 30 May 1997*, IRG/WP 97-20116, Book of Abstracts str. 15.
48. Milenkovski S., Bååth E., Lindgren P.-E., Berglund O.: *Ecotoxicology* 19, 285 (2010).
49. Richardson B. A.: *Wood preservation*. Construction Press, New York 1993.
50. Webb D. A.: *The International Research Group on Wood Protection, 45th Annual Meeting, St. George, USA, 11 May – 15 May 2014*, IRG/WP 14-30658, Book of Abstracts str. 6.
51. Melber C., Kielhorn J., Mangelsdorf I.: International Programme on Chemical Safety (2004), World Health Organization. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad62.htm#7.9>, staženo 5. 5. 2020.
52. Anonymous: *The International Research Group on Wood Protection, 3rd Annual Meeting, Brussels, Belgium, 15 November – 17 November 1971*, IRG/WP 36, Book of Abstracts str. 30.
53. Bowman C. E., Muhleman M. F., Walters E.: *Postgrad. Med. J.* 60, 499 (1984).
54. Karlehagen S., Andersen A., Ohlson C. G.: *Scand. J. Work, Environ. Health* 18, 26 (1992).
55. Karlehagen S., Andersen A., Ohlson C.-G.: *The International Research Group on Wood Protection, 21st Annual Meeting, Rotorua, New Zealand, 13 May – 18 May 1990*, IRG/WP 3572, Book of Abstracts str. 30.
56. Úřední věstník Evropské unie, L 307, 24.11.2003, s. 1–96 (ES, DA, DE, EL, EN, FR, IT, NL, PT, FI, SV), zvláštní vydání v českém jazyce: Kapitola 03 Svazek 041, str. 92.
57. Clausen C. A.: *The International Research Group on Wood Protection, 38th Annual Meeting, Jackson, USA, 20 May – 24 May 2007*, IRG/WP 07-30415, Book of Abstracts str. 10.
58. Dwivedi P., Narvi S. S., Tewari R. P.: *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 11, 129 (2013).
59. Borges C. C., Tonoli G. H. D., Cruz T. M., Duarte P. J., Junqueira T. A.: *CERNE* 24, 397 (2018) <http://cerne.ufla.br/site/index.php/CERNE/article/view/1860>.
60. Guzman M., Dille J., Godet S.: *Nanomed. Nanotechnol., Biol. Med.* 8, 37 (2012).
61. Usmani S. M., Stephan I., Hübert T., Kemnitz E.: *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 1444 (2018).
62. Weitz I. S., Knani K., Maoz M., Freitag C., Morrell J. J.: *The International Research Group on Wood Protection, 42nd Annual Meeting, Queenstown, New Zealand, 08 May – 12 May 2011*, IRG/WP 11-30569, Book of Abstracts str. 8.
63. Siegel J., Staszek M., Kaimlová M., Švorčík V.: *Chem. Listy* 114, 41 (2020).
64. Vance M. E., Kuiken T., Vejerano E. P., McGinnis S. P., Hochella M. F., Rejeski D., Hull M. S.: *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 1769 (2015).
65. Green F., Clausen C. A.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 56, 75 (2005).
66. McShan D., Ray P. C., Yu H.: *J. Food Drug Anal.* 22, 116 (2014).
67. Ellis J. R.: *The International Research Group on Wood Protection, 38th Annual Meeting, Jackson, USA, 20 May – 24 May 2007*, IRG/WP 07-30420, Book of Abstracts str. 6.
68. Yue Y., Li X., Sigg L., Suter M. J.-F., Pillai S., Behra R., Schirmer K.: *J. Nanobiotechnol.* 15, 16 (2017).
69. de Peres M. L., de Avila Delucis R., Amico S. A., Gatto D. A.: *Nanomater. Nanotechnol.* 9, 1 (2019).
70. de Filpo G., Palermo A. M., Rachiele F., Nicoletta F. P.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 85, 217 (2013).
71. Shiny K. S., Sundararaj R., Namatha N., Lingappa B.: *Maderas: Cienc. Tecnol.* 21, 347 (2019).
72. ČSN EN 335 (490080): *Trvanlivost dřeva a materiálů na bázi dřeva – Třídy použití: definice, aplikace na rostlé dřevo a na výrobky na bázi dřeva* (říjen 2013).

F. Zaleš and J. Gabriel (*Institute of Microbiology, Czech Academy of Sciences, Prague*): **Selected Currently Used Chemical Preparations Acting Against Wood-Destroying Fungi and the Mechanism of their Action**

This review summarizes essential information about fungicides currently used in the protection of wooden structures. It describes the basic mechanisms of wood decomposition by wood-destroying fungi and, for selected fungicides, their properties and mechanism of action, if known. The article is intended for all those interested in the field of chemistry and microbiology.

Keywords: fungicides, wood-rotting fungi, wood protection, nanoparticles, creosote, triazoles, copper, boron

Acknowledgement

This work was supported by grant from the Czech Science Foundation (GACR) No. GA17-05497S and by the Institute of Microbiology, Czech Acad Sci (RVO 61388971).