

● 综述 ●

三丁基锡(TBTO)木材防腐剂国外发展现状 及在我国的展望

李云 施振华

(中国林科院热林所 广州 510520)

1 前言

三烷基锡化合物早于1954年被建议用作木材防腐剂^[1],并由此促进了在荷兰、美国、日本和英国对三烷基锡化合物的研究^[2]。以后采用标准木块法主要对三乙基锡和三丁基锡化合物进行试验^[3]。三丁基锡化合物(简称三丁基锡)因其对哺乳动物毒性小和杀菌活性大而优先在生产上大量应用。美国于1959年将氧化双-三丁基锡(TBTO)作为木材防腐剂使用^[4],随后其他一些国家,特别欧洲国家用以保护地上木材,如建筑材和室外细木工制品。70年代以后三丁基锡大量应用,到80年代末每年使用量增加到1200~1400吨^[5]。使用量最大的为TBTO和环烷酸三丁基锡(TBTN),此外苯二甲酸三丁基锡和磷酸三丁基锡作为木材防腐剂在一些国家大量应用。主要的三丁基锡有氧化双正三丁基锡(TBTO)、环烷酸三丁基锡(TBTN)、邻苯二甲酸三丁基锡(TBTP)、氨基磺酸三丁基锡(TBTS)、正十二烷酸三丁基锡(TBTL)、醋酸三丁基锡(TBTA)、富马酸三丁基锡、氯化三丁基锡(TBCl)、氟化三丁基锡(TBTF)、苯甲酸三丁基锡(TBTB)、磷酸三丁基锡、乙烷磺酸三丁基锡(TBTES)、甲烷磺酸三丁基锡(TBTMS)。在已往30多年的研究和应用中,三丁基锡作为木材防腐剂显示出广谱的杀菌活性,对木腐菌效果很好,对蓝变菌和霉菌也具中等的效力,但对蛀木害虫活性不强。因此,为获得既防虫又防腐的双重效果,通常与触杀性杀虫剂混和使用^[6,7]。在三丁基锡防腐剂的发展中,同时出现了水溶型配方,通过添加特殊的乳化剂或分散剂使三丁基锡在水中乳化或分散。水溶型配方的防腐效力得到了加强,人们对其机理进行了研究和解释^[8~11]。三丁基锡对人类健康及生态环境的影

响,一直是人们最关心和进行大量研究的问题^[5~7]。结果表明:三丁基锡的毒性低于五氯酚,并且是非累积型的,可以通过排泄系统排出,在正常使用和操作情况下不会对人体健康和安全产生危害。在自然环境中受光线、温湿度等因素作用而逐渐分解,最后变成无毒的 SnO_2 。北美和欧洲普遍研究和使用了30多年,目前东南亚一些国家也正在评价环烷酸三丁基锡作木材防腐。我国防腐业相对来说比较落后,对三丁基锡木材防腐剂的研究和应用也少见报道。笔者曾做过TBTO对桉树的防腐试验^[12]。近年来又采用东北师大研制的三丁基锡SD340添加分散剂对人造板、竹材上常见霉菌,橡胶木和马尾松蓝变菌以及白、褐腐菌进行了一些试验,以祈在我国得到应用。

2 三丁基锡防腐剂配方的改进

对褐腐菌的毒性 三丁基锡具有广谱的杀真菌活性,对褐腐菌效果更好。采用不同试验方法测定三丁基锡毒性值的结果见表1^[4]。

复配三丁基锡防腐剂 三丁基锡对白腐菌与软腐菌的毒性值比对褐腐菌要高得多,对蓝变菌和表面霉菌只有中等效力,杀虫活性也是有限的。将数种特效的杀菌、杀虫剂复配起来比单一组分更具广谱性,而且在一些情况下出现增效效应^[4]。

水溶型三丁基锡防腐剂 水溶型木材防腐剂具有成本低和减少火灾等优点。通过添加乳化剂或季铵盐化合物可以配成水溶型三丁基锡或选择助水溶的X基团合成水溶型的三丁基锡防腐剂,如X基团为 C_2H_5 , SO_3 , CH_3SO_3 时可使其化合物水溶性提高数百倍以上^[14],这些配方对木腐菌和昆虫均具活性。研究表明,水溶型三丁基锡的活力大大加强,最初的结果表明,三丁基锡氧化物的防腐效力在极性溶剂中为非极性溶剂的2倍,后来的结果表明

收稿日期:1993-03-30,修改稿收到日期:1993-07-21

表1 TBTO与TBTN对一些褐腐菌的毒性值
(单位: kg a.i./m³)

试 验 菌	TBTO	TBTN
<i>Coniophora puteana</i>		
新处理试材	0.34~0.70	1.3~2.0
沥滤后试材	0.68~2.11	1.3~2.0
挥发后试材	—	1.4~2.0
<i>Poria monticola</i>		
新处理试材	0.002~0.055	<0.3
沥滤后试材	0.021~0.055	<0.3
挥发后试材	—	0.22~0.35
<i>Lentinus lepideus</i>		
新处理试材	0.054~0.144	<0.3
沥滤后试材	0.056~0.140	0.3~0.5
挥发后试材	—	0.55~0.88

注: 试验方法 DIN52176, EN84, EN73
可能更大, 且这种增强并不局限于溶剂的特性和浓度。这种结果的原因还未完全清楚, 可能是三丁基锡透入木材细胞壁保护它们免遭酶的分解^[15], 也可能三丁基锡阳离子部分在水溶剂中更易与真菌中活性蛋白位点上的自由硫醇基团结合。也有人认为^[6]在水或其它能使纤维素膨胀的溶剂中, 三丁基锡基团更易有效地向纤维素的1, 4位置移动并相互缩合, 协调一致地达到最好的防腐效果。

为了进一步增强防腐效力, 水溶型三丁基锡可与其它复合杀灭剂混合, 以增加其谱幅和高效性。如水溶型的TBTN与Azaconazole的复合物对真菌的毒性列于表2^[16, 17]。

由表2可明显看出, 水溶型复合防腐剂对*C. puteana*的毒性值较单一的三丁基锡溶剂系统要低(见表1), 甚至对三丁基锡不太敏感的白腐菌如采绒革盖菌(*C. versicolor*)也有很好的效力, 这主要由单个组分的生物活性的增效效应所致。

3 防腐机理

对三丁基锡木材防腐的机理已进行了大量探索和研究, 但目前尚不十分清楚。同样, 三丁基锡浸注到木材中后其化学性质也未得到充分阐明。Richardson提出TBTO的化学阻栓过程, 包括三丁基锡基团缩合到木材纤维中的端点羟基基团上^[6]。然而Bravery等^[15]采用电镜研究采绒革盖菌对山毛榉TBTO处理材的作用结果, 未能提供任何证据支持这种理论。

¹¹⁹Sn光谱研究证明, 用TBTO浸注后的欧洲

表2 水溶型复配防腐剂对真菌的毒性
(单位: kg a.i./m³)

试 验 菌	TBTN/Azaconazole(2/1)
<i>Coniophora puteana</i>	
新处理试材	0.25~0.40
沥滤后试材	0.41~0.68
挥发后试材	0.66~1.06
<i>Poria monticola</i>	
新处理试材	<0.24
沥滤后试材	<0.26
挥发后试材	<0.28
<i>Lentinus lepideus</i>	
新处理4材	<0.25
沥滤后试材	0.27~0.40
挥发后试材	0.66~1.05
<i>Coriolus versicolor</i>	
新处理试材	1.30~2.30
沥滤后试材	0.63~0.89
挥发后试材	0.66~1.09

注: 试验方法 EN113, EN84, EN73
赤松锯末中以双-三丁基锡碳酸盐形式存在。此外, 在三丁基锡和木纤维之间可能存在着氢键作用。近来研究指出: 当TBTO浸注进木材之后, 其它形式的、以三丁基锡氧键结合的化合物也可能形成。最近有人用¹¹⁹Sn¹³C核磁共振谱法研究表明: 氧化双-三丁基锡浸注到松木中后与树脂组分相互作用, 很快转变成三丁基锡羧酸盐^[18]。

在山毛榉木材内TBTO对采绒革盖菌的作用基本上在于有效的抑制作用和对侵入菌丝的毒杀作用。事实上也就是TBTO在细胞内的基本毒理方式。三丁基锡可以抑制线粒体的氧化磷酸化作用, 因此抑制动植物细胞的总代谢, 对真菌的毒理也可能如此。

4 对哺乳动物及人的毒性

急性哺乳动物毒性 几种三丁基锡的LD₅₀值见表3。通过三丁基锡的摩尔量比较 (mmolBu₃Sn/kg) 表明X基团很少有影响, 而且三丁基锡酯类在一定环境条件和生理条件下水解, 产生TBTO, 因此TBTO可以作为评价三丁基锡的代表^[19]。TBTO和TBTN不同方式的急性哺乳动物毒性结果见表4。

口服处理后的主要症状为感觉迟钝和衰弱, 喂药2天和6天后开始死亡, 对其尸体解剖来看, 炎症反应主要在胃肠道中。皮肤吸收的急性毒性比口服

表3 三丁基锡对大鼠的急性口服毒性

X	LD ₅₀ (mg/kg)	LD ₅₀ (mmolBu ₃ Sn/kg)
氟化物	94	0.30
氯化物	122	0.38
氧化物	127	0.42
苯甲酸	99	0.24
亚油酸	190	0.34
松香酸	158	0.27
环烷酸	224	0.37

表4 不同方式的急性哺乳动物毒性

途径	物种	参数	TBTO	TBTN
口服	大鼠	LD ₅₀ (mg/kg)	127	224
	小鼠		152	—
皮肤吸收	兔	LD ₅₀ (mg/kg)	11700	—
	大鼠		605	4600
微粒吸入	大鼠	LC ₅₀ (mg/m ³)	65	152
蒸汽吸入	大鼠	死亡率 (7hr)	无	无

吸收低得多。

当用TBTO和TBTN喷雾使大鼠吸入时，表现明显的毒性，就吸入微粒直径小于10μm的药剂，经过4小时暴露后，TBTO与TBTN的LC₅₀分别为65mg/m³和152mg/m³。另一方面，在整个暴露过程中或14天观察过程中，将大鼠置于充满饱和TBTO和TBTN等三丁基锡的空气中，7小时内无死亡现象发生，只有轻微的症状产生。说明单一的三丁基锡的蒸汽是不会引起急性吸入危险的^[7]。

其它方面的毒性 在早期的文献中，有关于三丁基锡可能损伤中枢神经系统的迹象。在较近期对TBTO、TBTN和TBTCl的作用研究中，即使有些研究特别关注大脑和脊髓的反应，也未发生损害或形态上的变化。对微生物染色体的试验和小鼠的小核试验表明，未产生任何诱变和致癌现象^[16,17]。同时人们也研究了TBTO对胚胎的毒性，包括在小鼠、大鼠和兔子身上的畸形作用。在不会对母体产生毒害的低剂量前提下，TBTO不会对胚胎或胎儿产生不良影响，也不会影响母体的繁殖力。

对人类健康和安全影响 虽然三丁基锡生产已有30多年的历史并相当规模地用于木材防腐和其它用途，还未有急性系统毒性事件或对操作人员产生长期不良影响的报道。实际应用表明：0.5%的三丁基锡的防腐效果相当于5%的五氯酚。大鼠口服三丁基锡氧化物急性半致死量（LD₅₀）为127mg/kg，五氯苯酚为78mg/kg，相当于0.5%三

丁基锡氧化物25.4g/kg，5%五氯酚1.56g/kg。因此，在正常的工作浓度下5%的五氯酚浓度的毒性相当于0.5%三丁基锡氧化物的16倍。近年倾向于以1%三丁基锡氧化物代替5%五氯苯酚，但其毒性仍只有五氯苯酚的1/8。在医务监督的条件下，与三丁基锡接触的工人个别出现不同程度的皮炎的情况已有报道，损害的滞后特性是过度暴露的结果，若立即将受影响的皮肤区擦干净可以阻止刺激。

美国有机锡工厂的人员都有年度详细体检^[7]。与其它工厂的工作人员的差异是微弱的，其红血球数，血红蛋白和血球密度都保持在正常范围内。欧洲体检包括普遍体检和血液化学诊断及血液学研究。在常规检查以及受污染后的特殊检查中，都没有关于三丁基锡不利影响的迹象。

在生产和使用含有三丁基锡的木材防腐剂时，操作人员不可避免地要暴露在其中，主要通过皮肤和吸入接触。很显然，对于未稀释的原液活性成分和高浓度的配方必须保护好皮肤和眼睛免受接触，污染的工作服应当马上换掉，在悬浮颗粒存在的情况下（如以三丁基锡配方喷洒），充分保护呼吸道是必要的。由于三丁基锡的强固定性、低流失性和挥发性，使用三丁基锡浸注处理的木材不会对健康有危害。

对生态环境的影响 由于三丁基锡在木材防腐中的应用形式，主要考虑其对淡水生态系统和陆地土壤的影响，考虑到三丁基锡在水溶型的情况下有较高的毒性，因此应避免流进水域中。按照英国环境部门的规定，如果淡水生物连续暴露在浓度为20×10⁻⁶mg/l以下的三丁基锡中不会产生危害和影响。采用相同步骤短期暴露，安全水平为300×10⁻⁶mg/l以下。根据美国评价水质标准的指南，有人计算出并建议以三丁基锡浓度为26×10⁻⁶mg/l作为淡水生态系统的允许浓度，该值与英国标准相吻合。为了达到这些标准，有必要将防腐厂的废水排放控制在最低水平。有迹象表明，在土壤中可以产生生物降解，因此，对土壤生物的毒性以及对地下水污染是很低的。

5 三丁基锡木材防腐剂在我国的应用前景

三丁基锡木材防腐剂与目前常用的防腐剂比较，用来处理建筑材，细木工用材，室内用材等防腐效果好，无色，处理后的木构件可以上各种颜色的油漆，在国外深受用户的欢迎。目前世界上已有十多个国家和地区使用，主要为美国、加拿大、澳

大利亚、丹麦、英国、法国、德国、瑞典、荷兰和我国台湾等。日本在使用了几十年之后,因为担心由于应用在防船蛆油漆中可能引起海生生物体内的积累,最近已禁止使用。与此同时,一些主要的东南亚国家有关部门正申请TBTN用作木材防腐剂,目前正在对其评价^[7]。

我国虽早在60年代开始研制有机锡农药,大连油漆厂生产过氟化三丁基锡及TBTO,前者和油漆混合后防治船蛆,因在试用中发生了中毒死亡事故,故近30年来几乎处于停止状态,研究应用试验也未见报道。笔者用TBTO作过对柠檬桉的防腐试验,0.5%TBTO对采绒革盖菌的效力相当于2%五氯酚钠^[12]。90年代以来,笔者又以东北师范大学化学系提供的三丁基锡SD340,SD341的乳剂和分散剂作了一些初步试验,结果表明TBTO、SD对蓝变菌和霉菌的效力高于或相当于五氯酚,对腐朽菌的试验正在进行中。希望通过一系列试验,能使三丁基锡在我国木材防腐业中逐步得到应用,桉树、相思树等速生树种,其木材较耐腐或不耐腐,目前主要用作薪炭材、造纸和人造板材,对它们进行防腐处理后可以扩大使用范围。用三丁基锡木材防腐剂处理后作木地板、家具、门窗等对于扩大相思木的利用范围、提高经济效益具有现实意义。

根据国外的经验和我国的实际情况,应对三丁基锡产品的质量和纯度进行检验和分析。因为三甲基锡和三乙基锡化合物是剧毒物质,如果在产品中含有过量的这类杂质,将会造成不良后果。此外,三丁基锡价格较贵,希生产部门降低生产成本,我国目前木材防腐用药成本一般不宜超过50元/m³,否则竞争力不强。

三丁基锡木材防腐剂在我国推广应用需要有关部门的共同努力,在与现有木材防腐剂做深入的比较研究和生产应用性试验等工作之后,对其进行评价以确定其在我国木材防腐业中的地位。

6 参考文献

- 1 Van Derkerk G J M, Luijten J G A. Investigations on organotin compounds, III. The biocidal properties of organotin compounds. J. Appl. Chem. 1954, 4, 314~319
- 2 Richardson B A. Organic solvent type preservatives. The use of organotin compounds, Wood, 29, 57~60; Tin and its uses, 1964, 64, 5~9
- 3 Fahlstrom G B. Organotin compounds, evaluation of preservative properties by soil-block techniques. Proc. Amer. Wood Preserv. Assoc. 1958, 54, 178
- 4 Evans C J, Karpel S. Organotin compounds in modern technology. J. Organomet. Chem. Lib., Elsevier, Amsterdam, 1985, 16, 101
- 5 Hill, R. Chemical and biological investigations of organotin compounds as wood preservatives. Proc. Amer. Wood-preserv. Asso. 1988, 84, 131~146
- 6 Richardson B A. Organotin wood preservatives activity and safety in relation to structure. Proc. Amer. Wood-Preserv. Asso. 1988, 84, 56~69
- 7 Thompson R. The chemistry of wood preservation, The Royal Society of Chemistry Press, Cambridge, 1991, 193~223
- 8 Richardson, B A, Cox T R G. Aqueous organotin wood preservatives, Tin and its uses, 1974, 102, 6~10.
- 9 Richardson B A. Control of biologiccal growths. Stone Ind. 1973, 8 (2) : 22~26
- 10 Bravery A F. Preliminary observations on some effects of wood cell wall penetration by organic solvent type wood preservatives. Int. Biodet. Bull., 1970, 6 (4) : 145~147
- 11 Baker J M et al. Wood protection research at the forest products laboratory. Rec. Ann. Conv. BWPA, 1971, 173~187
- 12 施振华等. 柠檬桉木材防腐试验. 全国速生丰产林和间伐材综合利用学术讨论会, 1987, 44
- 13 Landsiedel H A B. Int. Res. Gp. Wood Preserv., Doc. IRG/WP/3426, 1987
- 14 许振福等. 有机锡木材保护剂之研究(四): 有机锡化合物的耐腐性试验, 台湾林产工业, 1991, 10 (1) : 103~112
- 15 Bravery A F et al. Electron microscopic investigations on the effect of tri-n-butyltin oxide on the decay of beech wood by *Polystictus versicolor*, Part 2. Observations on preservative-treated material. Mater. and organism, 1975, 10, 31
- 16 Schweinfurth H et al. Tributyltin compounds in wood preservation; health and safety aspects. Int. Res. Group Wood Pres. Doc. No IRG/WP/3396, 1986

