

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Ajda PAJOR

**VPLIV KEMIČNIH, KI POVZROČAJO NABREKANJE CELIČNE
STENE, NA IMPREGNABILNOST SMREKOVINE**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**INFLUENCE OF THE WOOD SWELLING AGENTS ON THE
IMPREGNABILITY OF THE NORWAY SPRUCE**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2012

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani. Analiza izpranega bakra je bila opravljena v laboratoriju za Gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela odobril prof. dr. Miho Humarja, za somentorja dr. Boštjana Lesarja in za recenzenta prof. dr. Franca Pohlevna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisana Ajda Pajor se strinjam z objavo svojega diplomskega dela v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddala v elektronski obliki identična tiskani verziji.

Ajda PAJOR

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 630*841.1
KG	zaščita lesa/baker-etanolaminski pripravki/nabrekanje celične stene/izpiranje bakra/impregnacija smrekovine
AV	PAJOR, Ajda
SA	HUMAR, Miha (mentor)/LESAR, Boštjan (somentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2012
IN	VPLIV KEMIČNIH, KI POVZROČAJO NABREKANJE CELIČNE STENE, NA IMPREGNABILNOST SMREKOVINE
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	IX, 64 str., 12 pregl., 13 sl., 80 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Baker-etanolaminski pripravki so trenutno ena izmed najpomembnejših skupin za zaščito lesa v 3. in 4. razredu izpostavitve po standardu SIST EN 335-1/2. Pogosto jih uporabljamo za zaščito naravno neoporne smrekovine, ki v Sloveniji predstavlja najpogostejše uporabljano lesno vrsto v konstrukcijske namene. Pri impregnaciji smrekovine z baker-etanolaminskimi pripravki se soočamo s problemom slabe penetracije in izpiranjem bakra iz impregniranega lesa. Z namenom, da bi to težavo omilili, smo obstoječemu Cu-EA pripravku Silvanolinu dodali pet različnih kemikalij, ki povzročajo nabrekanje celične stene (amonijak, dimetil sulfoksid, etilen glikol, trietanolamin in mravljinčno kislino) v treh različnih koncentracijah (2,5 %, 5 % in 10 %). S posameznimi raztopinami smo impregnirali smrekove vzorce z vakuumsko-tlačnim in vakuumskim postopkom in nato določili mokre navzeme, globino penetracije ter delež izpranega bakra po standardu ENV 1250-2. Ugotovili smo, da sta dodatka mravljinčne kisline in trietanolamina močno povečala penetracijo in navzem Cu-EA pripravka v les, obenem pa sta poslabšala fiksacijo bakra v lesu.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn

DC UDC 630*841.1

CX wood preservation/copper-ethanolamine preservatives/wood swelling agents/copper leaching/impregnation of spruce wood

AU PAJOR, Ajda

AA HUMAR, Miha (supervisor)/LESAR, Boštjan (co-supervisor)/POHLEVEN, Franc (reviewer)

PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology

PY 2012

TI INFLUENCE OF THE WOOD SWELLING AGENTS ON THE IMPREGNABILITY OF THE NORWAY SPRUCE

DT Graduation Thesis (University studies)

NO IX, 64 p., 12 fig., 13 tab., 80 ref.

LA sl

AL sl/en

AB Copper-ethanolamine based preservatives are one of the most important preservatives for wood protection in 3rd and 4th use class according to EN 335-1/2. They are often used to protect spruce wood, naturally not durable enough, nevertheless, frequently used for construction applications. One of the issues related to copper-ethanolamine solutions is insufficient penetration, and copper leaching from impregnated spruce wood. In order to overcome these issues, commercial Cu-EA based solution was supplemented with five different wood swelling agents (ammonia, dimethyl sulfoxide, ethylene glycol, triethanolamine and formic acid) in three different concentrations (2.5 %, 5 % and 10 %). Spruce wood specimens were impregnated with particular solutions, and two different protocols were utilized (vacuum and vacuum-pressure). Uptakes of preservative solution, depth of penetration and percentage of leached copper were determined according to ENV 1250-2. The results show that formic acid and triethanolamine improve the depth of penetration and uptakes of preservative solution, but on the other hand, both of these wood swelling agents increase copper leaching from impregnated wood.

KAZALO VSEBINE

str.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI).....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD)	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK.....	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI.....	IX
1 UVOD.....	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	1
1.2 CILJI RAZISKOVANJA	1
1.3 DELOVNE HIPOTEZE.....	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 RAZKROJ LESA	2
2.1.1 Dejavniki razkroja lesa	2
2.1.2 Naravna odpornost lesa	3
2.1.3 Trajnost lesa.....	4
2.2 ZAŠČITA LESA	6
2.2.1 Konstrukcijska zaščita	7
2.2.2 Voski in druga vodoodbojna sredstva	7
2.2.3 Modifikacija lesa	7
2.2.4 Biocidna zaščita lesa.....	8
2.2.4.1 Anorganski biocidni proizvodi.....	10
2.2.4.2 Organski biocidni proizvodi	10
2.2.5 Najpomembnejši biocidi za zaščito lesa.....	11
2.2.5.1 Anorganski biocidi	11
2.2.5.1.1 Bakrove učinkovine	11
2.2.5.1.2 Borove učinkovine.....	11
2.2.5.2 Organski biocidi	12
2.2.5.2.1 Kreozotno olje	12
2.2.5.2.2 Piretroidi.....	12
2.2.5.2.3 Triazoli	13
2.2.5.2.4 Karbamati.....	13
2.2.5.2.5 Izotiazonoli.....	14
2.2.5.2.6 Alkilamonijeve spojine	14
2.2.5.2.7 Juvenilni hormoni	14
2.2.6 Bakrovi pripravki	15
2.2.6.1 Fungicidne in fungistatične lastnosti bakrovih spojin.....	15
2.2.6.2 Klasični bakrovi pripravki za zaščito lesa	16
2.2.6.3 Novejši bakrovi pripravki za zaščito lesa	18
2.2.7 Baker-etanolaminski pripravki	19
2.2.7.1 Dejavniki, ki vplivajo na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa	20
2.2.7.1.1 Čas	20

2.2.7.1.2	Temperatura.....	21
2.2.7.1.3	Vrednost pH	22
2.2.7.1.4	Lesna vrsta.....	23
2.2.7.1.5	Postopek zaščite.....	24
2.2.7.1.6	Razmerje med bakrom in etanolaminom	24
2.2.7.1.7	Sestava pripravka.....	25
2.2.7.1.8	Koncentracija.....	25
2.2.8	Postopki impregnacije.....	26
2.2.9	Rešitve za izboljšanje imregnabilnosti	27
2.3	KEMIKAJIJE, KI POVZROČAJO NABREKANJE CELIČNE STENE	29
3	MATERIAL IN METODE	30
3.1	MATERIALI	30
3.1.1	Smrekovina.....	30
3.1.2	Priprava Vzorcev	31
3.1.3	Sestava in priprava baker-etanolaminskega zaščitnega pripravka	32
3.1.4	Dodatki k obstoječemu baker-etanolaminskemu pripravku (KPNCS)	32
3.2	METODE	33
3.2.1	Impregnacija vzorcev.....	33
3.2.2	Določanje mokrega navzema	34
3.2.3	Kondicioniranje vzorcev	35
3.2.4	Izpiranje vzorcev.....	35
3.2.5	Določanje količine bakra v izpirkih z AAS metodo	37
3.2.6	določanje globine prodora bakrovih in borovih ionov	38
3.2.6.1	Določanje globine prodora bakrovih ionov	38
3.3	DOLOČANJE GLOBINE PRODORA BOROVIH IONOV	39
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	40
4.1	STABILNOST RAZTOPIN	40
4.2	MOKRI NAVZEM	40
4.2.1	Impregnacija z vakuumom	40
4.2.2	Impregnacija z vakuumom in nadtlakom	42
4.3	PENETRACIJA BAKROVIH IN BOROVIH IONOV	43
4.3.1	Impregnacija z vakuumom	46
4.3.2	Impregnacija z vakuumom in nadtlakom	47
4.4	IZPIRANJE BAKROVIH SPOJIN IZ LESA	49
4.5	VPLIV PH VREDNOSTI NA IZPIRANJE	52
5	SKLEPI.....	54
6	POVZETEK.....	56
7	VIRI	58
	ZAHVALA.....	64

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1: Razvrstitev jedrovine lesnih vrst v razrede naravne odpornosti po standardu SIST EN 350-2 (1995).....	3
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335-1/2, 2006).....	5
Preglednica 3: Sestava baker-etanolaminskega zaščitnega pripravka.....	32
Preglednica 4: Trajanje posameznih ciklov izpiranja pa standardu ENV 1250-2 (1994).....	36
Preglednica 5: Vpliv dodanih KPNCS na mokri navzem Cu-EA pripravka po vakuumski impregnaciji smrekovine.....	41
Preglednica 6: Vpliv dodanih KPNCS na navzem Cu-EA pripravka po vakuumsko-tlačni impregnaciji smrekovine.....	43
Preglednica 7: Oznake vzorcev s pripadajočo koncentracijo in vrsto KPNCS ter postopkom impregnacije (nanaša se na Sliki 8 in 9)	45
Preglednica 8: Globina penetracije bakrovih in borovih ionov v radialni in tangencialni smeri v smrekovini po vakuumski impregnaciji z baker-etanolaminskim pripravkom z dodanim KPNCS.....	47
Preglednica 9: Globina penetracije bakrovih in borovih ionov v radialni in tangencialni smeri v smrekovini po vakuumsko-tlačni impregnaciji z baker-etanolaminskim pripravkom z dodanim KPNCS.....	49
Preglednica 10: Količina izpranega bakra po vakuumski impregnaciji.	51
Preglednica 11: Količina izpranega bakra po vakuumsko-tlačni impregnaciji.	51
Preglednica 12: Vpliv dodatka KPNCS na vrednost pH Cu-EA pripravkov z 10 % koncentracijo KPNCS.....	52

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Premazovanje čel z epoksidnim premazom.....	31
Slika 2: Označeni smrekovi vzorci dimenzij $1,5 \times 2,5 \times 5$ cm.....	31
Slika 3: Vakuumsko-tlačna komora KAMBIČ.....	33
Slika 4: Čaše z impregniranimi vzorci na električnem stresalniku KAMBIČ	35
Slika 5: Vzorci vode z izpirki v centrifugirkah, pripravljeni na nadaljnje analize (AAS)	36
Slika 6: Cu-EA pipravek brez dodatka.....	40
Slika 7: Cu-EA po dodani mravljinčni kislini	40
Slika 8: Prečni prerez impregniranih vzorcev, temno obarvana površina predstavlja prisotnost bakrovih ionov.....	44
Slika 9: Prečni prerez impregniranih vzorcev, oranžno obarvana površina predstavlja prisotnost borovih ionov	44
Slika 10: Odvisnost med mokrim navzemom Cu-EA pripravkov z dodanimi KPNCS in globino penetracije pri smrekovih vzorcih po vakuumski impregnaciji	46
Slika 11: Odvisnost med mokrim navzemom Cu-EA pripravkov z dodanimi KPNCS in globino penetracije pri smrekovih vzorcih po vakuumsko-tlačni impregnaciji.....	48
Slika 12: Primerjava med vrednostjo pH Cu-EA pripravkov z 10 % koncentracijo KPNCS in deležem izpranega bakra pri vzorcih impregniranih z vakuumskim postopkom.....	53
Slika 13: Primerjava med vrednostjo pH Cu-EA pripravkov z 10 % koncentracijo KPNCS in deležem izpranega bakra pri vzorcih impregniranih z vakuumsko-tlačnim postopkom.	53

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

AAS	atomska absorpcijska spektroskopija
Cu-EA	baker-etanolaminski biocidni proizvodi za zaščito lesa
DMSO	dimetil sulfoksid
KPNCS	kemikalije, ki povzročajo nabrekanje celične stene
SIST EN	privzet slovenski standard
V	vakuumaska impregnacija
V-T	vakuumsko-tlačna impregnacija

1 UVOD

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Za les, ki je izpostavljen pogostemu močenju ali je vgrajen v tleh ali vodi, poleg drugih zaščitnih pripravkov pogosto uporabljamo baker-etanolaminske pripravke, ki uspešno zaščitijo les pred napadom insektov in okužbo gliv. Pri impregnaciji smrekovega lesa se soočamo s problemom slabe penetracije. Penetracijo lahko izboljšamo na več načinov. Z vrezovanjem, ustreznim postopkom impregnacije ali optimizacijo zaščitnega pripravka. Problem penetracije je še posebej pereč pri smrekovini, ki je le ena izmed najpogosteje uporabljenih lesnih vrst za konstrukcijske namene v Sloveniji. Po drugi strani, pa je smrekovina zelo slabo impregnabilna lesna vrsta in ima zelo slabo naravno odpornost. Ena od možnosti, s katero želimo izboljšati prodiranje baker-etanolaminskih pripravkov v les, je dodajanje kemikalij, ki povzročajo nabrekanje celične stene. Znanе so nekatere snovi, ki povzročajo nabrekanje celične stene (KPNCS). Ni pa še raziskano, kako le-te delujejo v kombinaciji z baker-etanolaminskimi pripravki.

1.2 CILJI RAZISKOVANJA

- Določiti vpliv dodajanja petih različnih KPNCS obstoječemu baker-etanolaminskemu pripravku (Silvanolinu) na navzem, globino penetracije in izpiranje zaščitnega pripravka iz smrekovine.
- Določiti minimalno koncentracijo posamezne KPNCS, ki vpliva na boljši navzem in manjše izpiranje zaščitnega pripravka iz smrekovine.
- Določiti vpliv dodajanja KPNCS na vrednost pH zaščitnega pripravka in njegovo fiksacijo v les.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Različne koncentracije KPNCS bodo vplivale na navzem in izpiranje zaščitnega pripravka različno. Pričakujemo, da bodo nekatere KPNCS povečale navzem in zmanjšale izpiranje zaščitnega pripravka. Na navzem in izpiranje zaščitnega pripravka vplivata tudi njegova pH vrednost in postopek impregnacije.

2 PREGLED OBJAV

2.1 RAZKROJ LESA

2.1.1 Dejavniki razkroja lesa

Les kot organska snov razpada zaradi različnih dejavnikov v anorgansko. Vsi ti dejavniki imajo v naravi na splošno pozitivno vlogo. Z vidika uporabnosti lesa, ta sicer koristen razkroj, poteka prehitro, zato ga poskušamo upočasniti z različnimi ukrepi (Kervina-Hamović, 1990).

Les je izpostavljen abiotskim in biotskim vplivom, ki povzročajo na lesu raznolike poškodbe. Med abiotske dejavnike štejemo predvsem padavine, visoke in nizke temperature ter sončno svetlobo. Razen v primeru gorenja, so poškodbe, ki jih povzročajo abiotski dejavniki, sorazmerno majhne in šele v nekaj letih postanejo vidne v obliki razpok, barvnih sprememb, kosmatosti in reliefnosti površine lesa. Hitrejše in bolj drastične poškodbe pa na lesu povzročajo biotski ali biološki dejavniki, ki lahko že v nekaj tednih ali mesecih močno razvrednotijo ali pa celo uničijo les in lesne izdelke. Med te dejavnike v prvi vrsti prištevamo lesne glive in insekte (Pohleven, 2009).

Razkroj, ki ga povzročajo glive

Lesne glive pri ugodnih pogojih okužijo les s trosi. Podgobje, ki požene iz trosi, prodre v notranjost in s pomočjo encimov razkroja sestavine lesa. Nekatere glive, kot na primer plesni in glive modrivke, povzročajo le barvne spremembe lesa, prave razkrojevalke pa lahko les popolnoma uničijo in govorimo o trohnobi (Pohleven, 2009). Spremenijo se mehanske, fizikalne in kemijske lastnosti. Glive pa lahko s svojim razkrojem vplivajo na toplotno vrednost, prevajanje toplote in vnetljivost lesa (Pohleven, 2007/2008).

Dejavniki, ki vplivajo na rast in razvoj gliv :

- temperatura (optimalna 23 - 30 °C)
- lesna vlažnost (optimalna 30 - 60 %)
- relativna zračna vlažnost (optimalna 90 %, za spore 92 - 95 %)
- pH (optimalno 4 - 6) (Pohleven, 2007/2008).

Poškodbe, ki jih povzročajo insekti

Lesni insekti direktno poškodujejo les z vrtanjem rogov. Direktne poškodbe predstavljajo deformacijo lesnega materiala, oslabitev mehanskih lastnosti in možnost okužbe z glivami (Pohleven, 2007/2008). Še posebno nevarni so insekti, ki napadejo suh les. Med temi sta najbolj znana navadni trdoglavec in hišni kozliček. Trdoglavec in njemu sorodne vrste napadajo predvsem pohištvo in razne umetniške predmete, hišni kozliček pa se pojavlja predvsem v ostrejših in konstrukcijah ter napada predvsem beljavo (Pohleven, 2009).

Vpliv okolja na razvoj insektov:

- temperatura (optimalna 20 - 30 °C)
- vlaga lesa (optimalna 7 - 60 %)
- vlaga zraka (optimalna 60 - 70 %)
- svetloba (ugodna za oplojene samice, neugodna za lesne larve)
- zrak (pomembno za sekundarne in terciarne insekte, ki napadajo suh les)

(Pohleven, 2007/2008).

2.1.2 Naravna odpornost lesa

Naravna odpornost je lastnost, ki jo ima les v naravnem zdravem stanju in pomeni dovzetnost za škodljivce in je odvisna od kemične sestave in anatomske zgradbe lesa. (Pohleven, 2009).

Po standardu SIST EN 350-2 (1995), glede na naravno trajnost lesa na prostem, razvrščamo jedrovine lesnih vrst v pet razredov naravne odpornosti (Preglednica 1).

Preglednica 1: Razvrstitev jedrovine lesnih vrst v razrede naravne odpornosti po standardu SIST EN 350-2 (1995)

Razred odpornosti	Trajnost lesa na prostem (leta)	Drevesna vrsta
1 Zelo odporne	20+	robinja (1-2)*, iroko, tik
2 Odporne	15 do 20	kostanj, dob, tisa
3 Zmerno odporne	10 do 15	oreh, macesen, bor (3-4), duglazija
4 Neodporne	5 do 10	smreka, jelka, brest
5 Zelo občutljive	<5	javor, breza, gaber, topol, lipa, bukev

Med kemične snovi, ki pospešujejo napad škodljivcev spadajo škrob, sladkorji in beljakovine, saj za škodljivce predstavljajo vir hrane. Medtem ko smole, tanini, pektini, alkaloidi, glikozidi, fenoli in druge strupene ekstraktivne snovi zavirajo ali preprečujejo te napade in vplivajo pozitivno na naravno odpornost lesa (Kervina-Hamović, 1990), lahko pa vplivajo tudi na vonj, gostoto, trdoto in trdnost lesa (Čufar, 2006).

Prav zaradi razlike v kemični sestavi je beljava zaradi vsebnosti rezervnih snovi, kot so škrob, sladkorji in beljakovine, veliko manj naravno odporna kot jedrovina. V procesu ojedritve se namreč večina rezervnih snovi izloči ali pa spremeni v jedrovinske. Jedrovina tako vsebuje smole, fenolne spojine, alkaloide in druge podobno delujoče snovi.

Pozitivno pa na naravno odpornost vpliva tudi delež kasnega lesa in zimski čas sečnje. Kasni les namreč nastane na koncu vegetacijskega obdobja, zato vsebuje manj rezervnih snovi in je gostejši. Les je najgostejši oziroma vsebuje največji delež kasnega lesa na visokogorskih rastiščih, kjer je vegetacijska doba relativno kratka. Kot je znano, lahko možnost napada lesnih škodljivcev zmanjšamo tudi s pravilno izbranim časom sečnje. Leta je najugodnejši pozimi. To je čas, ko je drevo v mirovanju in tako les vsebuje najmanj rezervnih snovi, ki bi utegnile povečati možnost napada lesnih škodljivcev takoj po sečnji ali v kasnejšem obdobju (Kervina-Hamović, 1990; Čufar, 2006; Pohleven, 2009).

2.1.3 Trajnost lesa

Trajnost lesa je čas, v katerem les oziroma lesni izdelek ohrani vse svoje naravne lastnosti. Od trajnosti lesa je odvisna njegova uporabnost in vrednost. Poleg naravne odpornosti na trajnost vplivata še dva dejavnika:

- način in mesto uporabe,
- postopanje z lesom po sečnji,

Mesto uporabe ima na trajnost lesnega izdelka bistven pomen. Med najbolj ogrožene spadajo izdelki, ki so v stiku z zemljo ali izpostavljeni stalnemu vlaženju in vodi. Na trajnost lesa pozitivno vpliva hiter odvoz lesa po sečnji in pravilno sušenje, saj je

pomembno, da les ne razpoka. Razpoke so namreč najprimernejša mesta za naselitev lesnih škodljivcev in njihovo prodiranje v globino lesa. Veliko bolj kot naravna odpornost, vpliva na trajnost izdelka njegova izpostavljenost škodljivcem.

Glede na mesto uporabe, izdelke v skladu s standardom SIST EN 335-1/2 (2006), razvrščamo v pet različnih razredov izpostavitve (Preglednica 2).

Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335-1/2, 2006)

Razred uporabe	Splošne razmere na mestu uporabe	Opis vlažnosti zaradi izpostavljenosti navlaževanju na mestu uporabe	Lesni škodljivci	Prisotnost termitov
1.	Znotraj, pod streho	Suho	Lesni insekti	V primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 1T
2.	Zunaj pod streho	Občasno vlažen	Lesni insekti, glive modrivke, plesni, glive razkrojevalke	V primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 2T
3.	3.1. Na prostem, nad zemljo z ustrezno konstrukcijsko zaščito	Občasno vlažen	Lesni insekti, glive modrivke, plesni, glive razkrojevalke	V primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 3.1T oziroma 3.2T
	3.2. Na prostem, nad zemljo, brez konstrukcijske zaščite	Pogosto vlažen		
4.	4.1. Na prostem, v stiku s tlemi in/ali sladko vodo	Pogosto ali stalno vlažen	Lesni insekti, glive modrivke, plesni, glive razkrojevalke, glive mehke trohnobe	V primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 4.1T oziroma 4.2T
	4.2. Na prostem, v stiku s tlemi (ostri pogoji) in/ali sladko vodo	Stalno vlažen		
5.	V stalnem stiku z morsko vodo	Stalno vlažen	Glive razkrojevalke, glive mehke trohnobe, morksi lesni škodljivci	A ladijske svedrovke, lesne mokrice
				B ladijske svedrovke, lesne mokrice, kreozotno olje, tolerantne lesne mokrice
				C ladijske svedrovke, lesne mokrice, kreozotno olje, tolerantne lesne mokrice, pholade

Najbolj je škodljivim vplivom izpostavljen les, ki je vgrajen na prostem v stiku s tlemi in tisti, ki je v neposrednem stiku z morsko vodo. Takšnim razmeram so izpostavljeni piloti, mostovi, plovila, pristaniške naprave, pomoli itd. Prav tako je zelo izpostavljen les vgrajen v tleh ali vodi (pragovi, drogovi, les v neposrednem stiku s sladko vodo). Občasnemu ali pogostemu močenju so izpostavljene skodle, balkonske ograje in zgornji deli mostov. Okna, vhodna vrata, napušč in fasadni opaž so vgrajeni nad tlemi, vendar so izpostavljeni nevarnosti občasnega močenja. Najmanj je ogrožen les vgrajen v notranje prostore, ki je pokrit, nad tlemi in je praktično vedno suh (okna, vrata, pohištvo, notranji opaži, parket) (Preglednica 2).

Glede na ogroženost lesa zaradi škodljivih dejavnikov je potrebno upoštevati ustrezne zaščitne ukrepe. Splošni ukrepi, ki veljajo za končne lesne izdelke so:

- uporaba lesa, ki je odporen proti napadom škodljivcem, ki so verjetni glede na mesto uporabe
- vgrajevanje zdravega in suhega lesa
- preprečevanje vlaženja vgrajenega lesa
- vzdrževanje strehe, žlebov, inštalacij
- pregled lesnih predmetov, ki jih vnašamo v stavbo
- redna kontrola lesa znotraj stavb in lesa, ki je v uporabi zunaj.

2.2 ZAŠČITA LESA

Z ustrezno zaščito podaljšamo trajnost lesa in zmanjšamo njegovo porabo, velike stroške zamenjav, sanacij in rekonstrukcij, kar je tudi iz ekonomskega vidika pozitivno. Način zaščite vedno izberemo glede na namen in mesto uporabe (Kervina-Hamović, 1990).

Z različnimi ukrepi poskušamo les napraviti bolj vodoodbojen, manj higroskopen oziroma želimo spremeniti njegovo kemijsko strukturo tako, da ga insekti in glive ne bodo več prepoznali kot možen vir hrane (Humar, 2009).

Poleg biocidne zaščite poznamo tudi nebiocidno in konstrukcijsko zaščito, v zadnjem času pa se še posebej uveljavlja modifikacija lesa.

2.2.1 Konstrukcijska zaščita

S pravilnimi konstrukcijskimi rešitvami in s skrbnim vzdrževanjem moramo zagotoviti, da bodo lesni izdelki ves čas suhi. Zračno suh les je popolnoma varen pred okužbo z lesnimi glivami in napadom insektov vlažnega lesa. Če pa so objekti in izdelki narejeni iz jedrovine odpornejših drevesnih vrst, bodo varni tudi pred večino lesnih insektov, ki napadejo suh les (Pohleven in Petrič, 1992). Z gradbeno tehničnimi rešitvami lahko izdelkom zelo izboljšamo pogoje. Že naklon strehe ter večji napušč, pomik stavbnega pohištva v notranjost fasade, zračni kanali na zunanji strani toplotne izolacije, pokritost balkonov in teras, orientacija lesenega opaža in odkapalni profili lahko bistveno prispevajo k trajnosti izdelka (Gockel, 1996; Schober in sod., 2006). Konstrukcijska zaščita sovpada z novejšimi trendi zaščite lesa. Naravna nekemična zaščita ima prednost pred kemično in samo v primeru, ko ne moremo s konstrukcijo zagotoviti ustrezne trajnosti, pristopimo h biocidni zaščiti lesa (Pohleven, 2009).

2.2.2 Voski in druga vodoodbojna sredstva

V lesarstvu se voski uporabljajo kot sredstva za preprečevanje navlaževanja lesa oziroma za povečevanje vodoodbojnosti površine. Uporabljajo se samostojno za površinsko zaščito lesa ali kot dodatek pripravkom (lazure in laki) za površinsko obdelavo lesa ali kot dodatek lepilom za povečanje vodoodpornosti lesnih kompozitov (Wolfmeier, 2003; SpecialChem, 2010; ChemCor, 2010). Uporabljajo se naravni voski kot so čebelji, karnauba in montanski. Vedno bolj pa se uporabljajo tudi sintetični voski, ker so cenejši in imajo lastnosti, prilagojene za specifično uporabo.

2.2.3 Modifikacija lesa

Modifikacija lesa predstavlja alternativno rešitev kemični zaščiti, s katero izboljšamo naravno odpornost lesa in omogočimo njegovo širšo uporabnost.

Les lahko modificiramo z različnimi postopki, ki jim je skupno, da se gradnikom olesenele celične stene med postopkom modifikacije spremeni kemična struktura. S spremembo strukture na molekularnem nivoju spremenimo lastnosti lesa. Les modificiramo v želji, da

mu izboljšamo dimenzijsko stabilnost in povečamo odpornost proti biološkim škodljivcem (Teicshinger in Stingl, 2002).

Z modifikacijo lesa dosežemo, da se les v primerjavi z neobdelanim lesom bistveno manj krči, nabreka in poka. Manjše pokanje prispeva k boljši trajnosti lesa, saj v razpokah ne zastaja voda. Zaradi manjšega delovanja lesa so tudi površinski premazi na termično modificiranem lesu obstojnejši kot pri običajnem lesu. Nižja ravnovesna vlažnost modificiranega lesa izboljša tudi odpornost proti lesnim glivam. Ker se les manj navlaži, ga velikokrat glive ne morejo razkrajati. Z izbiro ustreznega postopka modifikacije lahko dvignemo odpornost lesa smreke ali topola na vrednost, primerljivo z jedrovino macesna, hrasta ali bora. Modificiran les uporabljamo večinoma za stenske obloge, ograje, vrtno pohištvo in savne (Humar, 2009).

Glede na način modifikacije poznamo tri glavne postopke modifikacije lesa.

- Termična modifikacija: les segrevamo v odsotnosti kisika in mu tako spremenimo osnovno molekularno strukturo. Produkt je odpornejši in dimenzijsko stabilnejši les, vendar mehansko oslavljen. Les med postopkom potemni.
- Kemična modifikacija: med kemičnim reagentom in makromolekulami celične stene poteče reakcija. Večina kemijskih reagentov reagira s hidroksilnimi (-OH) skupinami lesnih polimerov. Najbolj običajni reakciji sta estrenje in etrenje. Lastnosti kemično modificiranega lesa so odvisne od reagenta in od stopnje modifikacije.
- Encimska modifikacija: sprememba osnovne strukture lesa poteka s pomočjo encimov, pri čemer zadostujejo že sobni pogoji. Znan primer je encim lakaza, ki spremeni strukturo lignina. Ta postopek modifikacije je najmanj raziskan in se ga v praksi še ne uporablja (Rep in Pohleven, 2002).

2.2.4 Biocidna zaščita lesa

Na žalost ne moremo vedno zagotoviti pogojev, da bi bil les ves čas suh. Razne ograje, zunanji opaži, predvsem pa lesni izdelki v stiku z zemljo (stebri, drogovi, pragovi), so zelo izpostavljeni lesnim škodljivcem in jim s konstrukcijo ne moremo zagotoviti zahtevane

trajnosti. V takšnih primerih je potrebno lesne izdelke pred vgraditvijo preventivno zaščititi z biocidnimi proizvodi, ki v les globoko prodrejo in se tam dobro fiksirajo. V zadnjem času se, zaradi varovanja okolja, v zaščito, glede na ogroženost in mesto uporabe izdelka, uvaja strogo namenska uporaba biocidov (Pohleven in Petrič, 1992).

Preden izvedemo biocidno zaščito moramo glede na mesto uporabe, zahteve in možnosti izbrati ustrezen biocidni proizvod in temu primeren postopek s katerim vnesemo zaščitno sredstvo v les. Biocidne proizvode po sestavi delimo na organska in anorganska, po topnosti na topna in netopna v organskih topilih, po delovanju pa na insekticide (biocide, ki negativno vplivajo na insekte oziroma njihov razvoj), fungicide (biocide, ki negativno vplivajo na glive oziroma njihov razvoj) biocide s kombiniranim delovanjem (negativno vplivajo na insekte in glive) in antipirene (protipožarna sredstva za zaščito lesa).

Dober biocidni proizvod za zaščito lesa mora že v majhnih količinah delovati toksično na lesne škodljivce, ne pa na ljudi, živali in okolje. V les mora penetrirati globoko in v zadostni količini in se iz lesa ne sme izpirati. V lesu se mora enakomerno porazdeliti, omogočiti nadaljnjo površinsko obdelavo, ne sme poškodovati ali obarvati kovin, stekla, embalaže in drugih materialov, ne sme zviševati vnetljivosti lesa, razpadati na škodljive pline in oddajati močnega vonja. Biti mora preprost za uporabo in na voljo v zadostnih količinah in po taki ceni, da ekonomsko utemeljuje zaščito lesa. Vseh teh lastnosti nima noben biocidni proizvod za zaščito lesa, zato izberemo tistega, ki optimalno ustreza potrebnim lastnostim impregniranega lesa, glede na kraj in namen njegove uporabe.

Biocidni proizvod za zaščito lesa sestoji iz t.i. aktivnih komponent in topila, ki je lahko voda ali organsko topilo. Razen teh lahko vsebuje še dodatke, ki zmanjšujejo površinsko napetost, veziva, pigmente in drugo (Kervina-Hamović, 1990).

2.2.4.1 Anorganski biocidni proizvodi

Anorganski biocidni proizvodi za zaščito lesa so topni v vodi in so prav zato cenejši od organskih, saj je voda najcenejše topilo. Navadno so v trdni obliki (kristali, prah) in jih je zato lahko transportirati. Večina je brez vonja, zaščiten les pa lahko kasneje nadalje obdelujemo. Ne povečujejo vnetljivosti in gorljivosti lesa, z njimi lahko zaščitimo vlažen in suh les. Dobro prodirajo tudi v vrste lesa (smreka, jelka), v katere nekatera organska sredstva prodirajo težje. Penetracijo in navzem lahko določimo s preprostimi in hitrimi metodami kemične analize ali gravimetrično. Impregniran les je po fiksaciji suh in čist, vrsta snovi pa postane za človeka neškodljivih (kromove, bakrove, amonijeve spojine) (Kervina-Hamović, 1990; Pohleven, 2008/2009).

Pomanjkljivost anorganskih zaščitnih sredstev je ta, da lahko les zaradi vode po impregnaciji in sušenju včasih nabrekne, se krivi in razpoka. Nekatere anorganske soli lesu spremenijo barvo in les dobi lisasto površino. Večina anorganskih snovi je vsaj v fazi proizvodnje in postopka zaščite močno toksičnih. Trdna oblika (prah) predstavlja pri pripravi raztopine zdravju škodljive učinke na ljudi in okolico. Vrsta soli zahteva pri impregnaciji visoko raven zaščite. Nekatere glive (*Poria monticola*, *Antrodia vaillanti*) zakisajo podlago in na ta način povzročijo izpiranje zaščitnega sredstva iz lesa.

2.2.4.2 Organski biocidni proizvodi

Organski biocidni proizvodi so primerni za vse obstoječe postopke impregnacije. Zaradi organskih topil relativno dobro prodirajo tudi v suh les (bolje od vodotopnih). Primerni so za zaščito stavbnega pohištva, ker ne povzročajo nabrekanja, zvijanja, pokanja in deformacij. Uporabni so pri enostavnih postopkih zaščite, kot so premazovanje, brizganje in namakanje, kar jim daje široko uporabno vrednost. Manj se izpirajo in učinkovito delujejo proti škodljivcem.

Velika pomanjkljivost organskih biocidnih proizvodov je ta, da so, zaradi organskih topil, škodljiva za človeka in okolje in tudi draga oziroma dražja kot anorganska zaščitna sredstva. So tudi močnega vonja, vnetljiva in pogosto zvišajo gorljivost lesa ter zaradi

mastne površine preprečujejo naknadno obdelavo lesa (Kervina-Hamović, 1990; Pohleven, 2008/2009). Zaradi ostrejšje okoljske zakonodaje, je danes mogoče organske biocidne proizvode dobiti le v obliki vodnih raztopin.

Biocidna zaščita še vedno predstavlja temelj preventivne zaščite lesa. V EU letno zaščitimo okoli 24 mio m³ lesa, od tega 95 % z biocidnimi proizvodi (Sutte in Englund, 2008). Kljub temu, da je za zaščito lesa dovoljeno uporabljati 35 aktivnih učinkovin, v praksi 95 % uporabljenih pripravkov sestavlja 18 učinkovin, najpomembnejše med njimi so opisane v naslednjih poglavjih (Humar, 2009).

2.2.5 Najpomembnejši biocidi za zaščito lesa

2.2.5.1 Anorganski biocidi

2.2.5.1.1 Bakrove učinkovine

Bakrove spojine (bakrov oksid, bakrov hidroksid in bakrov karbonat) so edini preostali klasični biocid, ki jih še danes uporabljamo v zaščiti lesa. Prvi zapiski o industrijski uporabi bakrovih spojin v zaščiti lesa sežejo v leto 1838. Bakrovih učinkovin ne uporabljamo samostojno, saj se iz lesa izpirajo. V preteklosti so jih zato kombinirali s kromovimi spojinami, danes pa vezavo zagotovimo z amini, najpogosteje z etanolaminom. Ker je baker težka kovina, obstaja verjetnost, da bodo bakrove pripravke za zaščito lesa v prihodnosti umaknili iz uporabe. Do tega bo po vsej verjetnosti prišlo šele, ko bo razvita okolju prijaznejša, primerljivo učinkovita in ekonomsko upravičena alternativa, primerna za zaščito lesa v stiku z zemljo. Bakrovi pripravki so primerni za zaščito lesa od 2. do 5. razreda izpostavitve (Humar, 2009).

2.2.5.1.2 Borove učinkovine

Za zaščito lesa uporabljamo borove spojine v treh oblikah: borova kislina, boraks in trimetilborat. V Nemčiji več kot 90 % biocidnih proizvodov na vodni osnovi vsebuje borove spojine. Glavna lastnost borovih spojin je poleg dobre penetracije, ki omogoča globinsko zaščito slabo permeabilnih lesnih vrst, še širok spekter delovanja proti insektom

in glivam. Slaba stran dobre difuzivnosti je, da se borove spojine iz lesa izpirajo, zato je uporaba borovih spojin za zaščito lesa omejena na uporabo v suhih pogojih z občasno povišano vlažnostjo (1.-3. razred izpostavitve). V zaščitnih pripravkih uporabljamo borove spojine samostojno ali pa jih kombiniramo s kvartarnimi amonijevimi spojinami ter bakrovimi učinkovinami (primerno za 4. razred izpostavitve). Nenazadnje je ena od pomembnejših lastnosti boratov tudi nizka toksičnost (Peylo in Willeitner, 2001).

2.2.5.2 Organski biocidi

2.2.5.2.1 Kreozotno olje

Kreozotno olje je eno najstarejših in najbolj znanih zaščitnih sredstev. Včasih se je pridobivalo kot stranski proizvod pri suhi destilaciji premoga. Danes pa ga pridobivamo tudi iz nafte. Destilacijo poteka med 250 in 300 °C. Ima dobre fungicidne in insekticidne lastnosti, ter preprečuje dostop vode do lesa. Iz lesa se praktično ne izpira, varuje les pred vlago in pokanjem. Kreozotno olje je rjavo črna gosta, viskozna in gorljiva tekočina, neprijetnega in obstojnega vonja, ki se večinoma uporablja za zaščito železniških pragov in lesenih telekomunikacijskih drogov, torej za zaščito lesa v 4. razredu izpostavitve (Kervina-Hamović, 1990; Humar, 2008/2009).

2.2.5.2.2 Piretroidi

Piretroidi so sintetični analogi piretrinov, katere v cvetni glavici akumulira rastlina bolhač (*Tanacetum cinerariifolium*). Tako piretrini, kot tudi sintetični piretroidi so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter členonožcev. Naravni piretrini so manj nevarni, a so žal tudi manj stabilni, kar izboljšujemo z dodatkom antioksidanta (piperonil butoksid) in UV stabilizatorjev. Njihovo pridobivanje je žal bistveno dražje kot sinteza piretroidov. Najpogosteje uporabljeni sintetični piretroidi so cipermetrin, deltametrin in permetrin. Najdemo jih v večini zaščitnih pripravkov za zaščito lesa v 1. in 2. razredu izpostavitve. Piretroidi so učinkoviti že v manjših koncentracijah, ki so manj toksični za sesalce. Pogosto se uporabljajo tudi v kurativni zaščiti.

V zadnjem času pa se pojavljajo vprašanja o okoljski primernosti piretroidov. Pri dolgotrajni uporabi so opazili povečano število okvar živčevja tako pri ljudeh kot pri živalih. Zato so v Nemčiji že leta 1993 uporabo deltametrina v zaprtih prostorih močno omejili (Freeman in sod., 2007). V komercialnih pripravkih piretroide kombiniramo s triazoli, karbamati (IPBC) in juvenilnimi hormoni (Humar, 2009).

2.2.5.2.3 Triazoli

Triazoli so odlični in že uveljavljeni fungicidi, ki jih skoraj dvajset let uporabljamo za zaščito stavbnega pohištva. Spadajo v skupino okolju prijaznejših biocidnih učinkovin. V les dobro prodirajo in se ne izpirajo. Primerni so za zaščito lesa v 2. in 3. razredu izpostavitve, v kombinaciji z bakrovimi učinkovinami pa tudi za zaščito lesa v 4. razredu izpostavitve. Za zaščito lesa se najpogostejše uporabljata vodotopni propikonazol ter v organskih topilih topen tebukonazol. Obe učinkovini sta stabilni in se ne izpirata iz lesa. V komercialnih pripravkih sta najpogosteje dostopni v kombinaciji z insekticidi, ponavadi s piretroidi. Zelo znan pa je biocidni proizvod Tanalith E, kjer so triazoli dodani v baker-etanolaminski pripravek (Humar, 2009).

2.2.5.2.4 Karbamati

Za zaščito lesa se karbamati uporabljajo že od leta 1975. Najpomembnejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat). IPBC dodajajo površinskim premazom za zunanjo uporabo, saj učinkovito preprečuje razvoj plesni in gliv modrivk ter izboljša delovanje triazolov. Večina teh pripravkov se uporablja za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva (2. in 3. razred izpostavitve). IPBC je trenutno eden izmed okoljsko primernejših organskih fungicidov uporabljenih za zaščito lesa, njegovo širšo uporabo pa preprečuje dejstvo, da ga v vlažnem okolju bakterije hitro razgradijo. Uporablja se jih tudi v kombinaciji s piretroidi (Humar, 2009).

2.2.5.2.5 Izotiazonoli

Izotiazonoli so znani pod komercialnim imenom Kathone. Najprej so jih uporabljali kot dodatek (konzervans) kozmetičnim pripravkom (kreme, ličila), kasneje pa so ugotovili, da bi jih lahko uporabili tudi v zaščiti lesa. Uporabljajo se za zaščito lesa od 2. do 4. razreda izpostavitve. Imajo dobre fungicidne in bakteriocidne lastnosti, poleg tega so bio-razgradljivi, kar je še posebej pomembno iz okoljskega vidika. V zaščiti lesa se je še posebno izkazal DCOIT. Ta organska učinkovina je ena redkih, ki jo uporabljajo tudi za zaščito lesa v stiku z zemljo. Razmah te učinkovine preprečuje dejstvo, da povzroča alergije in draži kožo (Pallaske, 2006).

2.2.5.2.6 Alkilamonijeve spojine

Fungicidno delovanje alkilamonijevih spojin (AAC) je poznano že od leta 1965, vendar se zaradi cenejših in učinkovitejših anorganskih zaščitnih sredstev uporaba AAC spojin ni uveljavila. AAC niso močno strupene spojine, niso rakotvorne, nekoliko pa so dražee. V novi generaciji bakrovih pripravkov, AAC spojine dodajamo baker-etanolaminskim pripravkom. AAC spojine se dandanes veliko uporabljajo za zaščito lesa, saj preprečujejo razvoj gliv razkrojevalk, kot tudi modrivk. Nekatere pa imajo celo termiticidne in algicidne lastnosti. Uporabljajo se v 1., 2. in 3. razredu izpostavitve. Ker jih bakterije lahko razgradijo, jih v stiku z zemljo (4. razred izpostavitve) ne uporabljamo samostojno (Unger in sod., 2001).

2.2.5.2.7 Juvenilni hormoni

Juvenilni hormoni spadajo v skupino ciljnih biocidov, ki delujejo le na izbranega škodljivca in naj ne bi imeli negativnega vpliva na ostala živa bitja. Načrtovani so tako, da škodljivca ne ubijejo, temveč le preprečijo ali upočasnijo njegov razvoj. Najbolj znani ciljni insekticidi so juvenilni (farox, fenoxycarb) in rastni (flurox, flufenoxoron, diflubenzuron, piriproxyfen) hormoni insektov, ki preprečujejo razvoj jajčec v larve, razvoj larv v bube in blokirajo tvorbo hitina oziroma obnovo skeleta. Uporabljajo jih za preventivno in kurativno zaščito lesa (Unger in sod., 2001).

2.2.6 Bakrovi pripravki

Bakrovi pripravki se za zaščito lesa uporabljajo že skoraj 200 let in so še danes najpomembnejši fungicidi za zaščito lesa. Najverjetneje se bodo uporabljali tudi v prihodnosti, saj zanje zaenkrat še ni ustrezne alternative (Humar in Pohleven, 2005).

Industrijska uporaba bakrovih pripravkov za zaščito lesa se je pričela s patentiranjem Boucherie postopka, za zaščito sveže posekane hlodovine z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Tako zaščiten les na prostem ni imel veliko trajnosti, saj se je baker iz lesa hitro izpiral. Ko so v začetku dvajsetega stoletja rešili težavo povezano z izpiranjem bakrovih pripravkov iz lesa, je njihova poraba strmo narasla. Zaščitna sredstva, ki vsebujejo bakrove spojine, ščitijo les pred glivami in tudi pred algami. Poleg tega tudi preprečujejo usidranje morskih škodljivcev na podvodne dele ladij in lesenih konstrukcij.

Letno se za zaščito lesa porabi 100.000 ton bakrovih pripravkov (Hughes, 1999; Preston, 2000). Količina pa še narašča. Razlogov za to je več:

- bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah učinkoviti na glive, alge in bakterije, na višje rastline ne vplivajo, v nizkih koncentracijah je baker celo nujno potreben za njihovo rast in razvoj (Gupta, 1979),
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in sorazmerno varna v primerjavi z drugimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997),
- prepoved oziroma strožji nadzor nad nekaterimi klasičnimi organskimi biocidi za les, zaradi strupenosti ali njihove okoljske neprimernosti (pentaklorofenol, DDT, Lindan, kreozotno olje, organokositrovi pripravki) (Pohleven, 1998),
- velik vpliv pa ima tudi hiter razvoj tretjega sveta in s tem povezane večje potrebe po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

2.2.6.1 Fungicidne in fungistatične lastnosti bakrovih spojin

Baker je eden od sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za rast gliv in rastlin. Višje koncentracije spojin bakra pa delujejo fungicidno (Gupta, 1979). Z bakrovimi pripravki zaščiten les pa ogrožajo vedno bolj razširjeni na baker prilagojeni sevi

gliv. Ta problem postaja vedno bolj pereč v zahodni Evropi, ker tolerantne glive ogrožajo zaščiten les v uporabi, torej les, ki ima največjo uporabno in s tem povezano ekonomsko vrednost (Humar in Pohleven, 2005).

Težke kovine v celicah povzročijo poškodbe, ki so rezultat usklajenih učinkov (Lukens, 1971). Zaradi raznolikih interakcij med toksičnimi kovinami in živimi organizmi, je lahko prizadeta prav vsaka stopnja v razvoju, diferenciaciji in metabolizmu. Stopnja poškodbe je odvisna od organizma, oblike bakrove spojine in od koncentracije ter različnih fizikalno-kemijskih vplivov. Pri večini zastrupitev se najprej poškodujejo celične membrane. In ko membrana ni več selektivno prepustna, lahko v celico vdrejo snovi iz okolice (Cooney in sod., 1989).

2.2.6.2 Klasični bakrovi pripravki za zaščito lesa

Od prve komercialne uporabe bakrovih pripravkov za impregnacijo lesa po Boucherie postopku v letu 1838 so bili razviti številni pripravki, ki vsebujejo baker. Eden izmed pomembnejših pripravkov je bil ACZOL, ki so ga razvili leta 1907. To je bila raztopina fenola, bakra, cinka in amonijaka. Ta pripravek se je uporabljal za zaščito lesa več kot 30 let (Hughes, 1999).

Veliko prelomnico v razvoju zaščitnih pripravkov za les pomeni Brumingovo odkritje iz leta 1913, ko so odkrili da kromove spojine bistveno izboljšajo vezavo aktivnih komponent. Prvi znani komercialni pripravek na osnovi bakrovega sulfata in natrijevega dikromata je leta 1926 patentiral Gilbert Gunn. Kmalu so odkrili, da tako zaščiten les ni odporen proti termitom in tolerantnim izolatom lesnih gliv.

Te težave so bile v veliki meri odpravljene z odkritjem indijskega raziskovalca Sonti Hamesana. Ugotovil je, da krom ne fiksira le bakrovih spojin, temveč tudi arzenove. Kasneje (1953) so vodno raztopino bakrovega sulfata, natrijevega dikromata in arzenovega pentoksida poimenovali CCA. Dodatek arzena v pripravke je izboljšal tako fiksacijo bakra in kroma kot tudi odpornost s CCA zaščenega lesa proti termitom in tolerantnim izolatom gliv (Richardson, 1993). CCA pripravki so danes na trgu dostopni pod različnimi

komercialnimi imeni (Celcure A, Tanalin C, Smoe K33, Langwood itd.) (Humar in Pohleven, 2005).

Arzenovih spojin pa niso dodajali le zaščitnim pripravkom na osnovi kromovih in bakrovih spojin, temveč tudi pripravkom na osnovi bakrovih spojin in amonijaka. Leta 1940 je Gordon tak pripravek tudi patentiral. Amonijakalni pripravki so v ZDA v uporabi še danes. Poleg bakrovih soli v amonijakalne pripravke dodajajo tudi cinkove. Večjega razmaha zaradi dražječega vonja amonijaka in neugledne površine zaščitenelega lesa niso doživeli (Humar, 2004).

Uporaba arzena za zaščito lesa v skladu z direktivo o biocidih (BDP 98/08/EC) v EU ni več dovoljena. Poleg tega pa uporabo arzena v EU omejujejo še druge direktive. Najpomembnejši je dokument, ki prepoveduje uporabo arzenovih zaščitnih pripravkov za zaščito otroških igral, vrtnega, stavbnega pohištva itd. Arzen je dovoljeno uporabljati edino še za zaščito telekomunikacijskih drogov, infrastrukture in lesa v stiku z morskovo vodo (Murphy in sod., 2004) v zelo omejenem obsegu z dovoljenjem EU komisije.

Pripravke, v katerih so arzenove spojine nadomestile borove, imenujemo CCB pripravki. Nekateri proizvajalci so namesto bora uporabljali fosfor (Jermen in sod., 2004). Fiksacija bakra je v kombinaciji kroma in fosforja bistveno boljše kot v kombinaciji z borom, zato so ti pripravki primerni za zaščito lesa na vodnih območjih, saj je baker zelo škodljiv za vodne organizme (Humar in Pohleven, 2005).

Poleg vodotopnih so za zaščito lesa veliko uporabljali tudi bakrove karboksilate, topne v lak bencinu. Bakrov naftenat so odkrili leta 1889 v Rusiji. Prvi komercialni pripravek so leta 1911 na Danskem prodajali pod blagovno znamko Cuprinol. Zelena raztopina bakrovega naftenata je še danes dokaj množično uporabljano zaščitno sredstvo za les, prodaja se pod različnimi blagovnimi znamkami (Oborex, KP Cuprinol). Z bakrovimi naftenati prepojeni les pa ni odporen proti insektom, razen v primeru, ko je še vedno prisotna prosta organska kislina. Slabost bakrovega naftenata je nekompatibilnost s površinskimi premazi (Humar in Pohleven, 2005).

Bakrov kinolinolat (baker oksin) je zelo podoben bakrovemu naftenatu. Za zaščito celuloznih materialov so ga prvič uporabili že leta 1944. Slaba topnost v vodi in v številnih organskih topilih omejuje širšo uporabnost tega biocida. Bakrov kinolinolat z lesom ne reagira. Ko topilo izhlapi, v lesu izpade v netopni obliki (Richardson, 1997).

2.2.6.3 Novejši bakrovi pripravki za zaščito lesa

Prva resna alternativa klasičnim zaščitnim pripravkom na osnovi bakra in kroma je bila aktivna učinkovina, imenovana Cu-HDO (N-cikloheksil-N-nitrozohidroksil amin baker), ki so jo razvili v podjetju dr. Wolman. Na trgu je bila najprej dostopna pod komercialnim imenom Wolmanit CXS, danes pa kot Wolmanit CX. Na leto izdelajo okoli 1000 ton te učinkovine za zaščito lesa (Hughes, 1999). Pripravek se veže v les s kristalizacijo zaradi spremembe pH vrednosti impregniranega lesa, zato ne potrebuje fiksativa za izboljšanje vezave (Unger in sod, 2001; Lebow, 2004).

V novejših pripravkih so amonijak uspešno nadomestili z amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombinirajo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki učinkujejo tudi kot sekundarni fungicidi. Takšne pripravke v ZDA označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000b). Les, zaščiten s pripravki na osnovi aminov in bakra, v določenih primerih lahko vgrajujemo tudi v zemljo. Vendar je navzem pripravek v tem primeru skoraj še enkrat večji kot pri lesu, ki smo ga zaščitili s CCA (Humar in Pohleven, 2005).

Ker se bor kot sekundarni biocid iz lesa zelo izpira, so dolgo časa iskali primeren vodotopen biocid, ki bi imel tako fungicidne, kot tudi insekticidne lastnosti. Kot zelo učinkoviti so se izkazali pripravki na osnovi bakrovih spojin aminov in azolov.

Večina novejših pripravkov je manj učinkovitih, kot sta klasična pripravek CCA in CCB, zato moramo les prepojit z večjo količino zaščitnih učinkovin. Priporočen navzem za lesene droge, vgrajene v zemljo, je za pripravek na osnovi bakra, aminov in kvartarnih amonijevih spojin (ACQ) skoraj šestkrat višji kot pri impregnaciji s sredstvom CCA. Zaradi večjih navzemov, se bodo iz tako zaščenega lesa sproščale tudi večje količine

težkih kovin. Postavlja se vprašanje, ali je uvedba novih zaščitnih pripravkov res vedno najboljša rešitev. Baker je še posebej škodljiv za morske organizme, zato se za zaščito lesa v stiku z morskovo vodo še vedno najpogosteje uporabljajo pripravki CCA. (Humar in Pohleven, 2005).

V zadnjih letih so razvili nov zaščitni pripravek na osnovi bakra. S suspendiranjem netopnih bakrovih učinkovin v vodi nastane t.i. mikroniziran baker. Delci mikroniziranega bakra so zelo drobni, veliki od 1 nm do 5 nm, zato lahko prodrejo v les in se zaradi netopnosti iz njega ne izpirajo. Tako zaščiten les se pojavlja pod komercialnimi imeni YellaWood, MicroPro, SmartSense, vendar v praksi še ni preizkušen v zadosti meri (Humar, 2008/2009).

2.2.7 Baker-etanolaminski pripravki

Baker in etanolamin, ki je nadomestil okoljko sporne kromove spojine (Englot, 2006), sta najpomembnejši sestavini številnih komercialnih pripravkov, kot so: Silvanolin (Silvaprodukt, SI), Kuproflorin (Regeneracija, SI), Tanalin E (Arch, UK), Wolmalit CX10 (Wolman, D)... (Humar 2008).

Kljub temu, da so baker-etanolaminski pripravki na trgu že skoraj dve desetletji, vezava teh pripravkov v les še ni v celoti pojasnjena. Les je rahlo kisel substrat in večina reakcij poteče med karboksilnimi skupinami lignina ter polioz in etanolaminom (Humar, 2008). V literaturi je moč zaslediti naslednje možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov:

- izmenjava ligandov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloze, pri tem pa se sprostijo ena ali več molekul amina (Thomason in Pasek, 1997);
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod. 1993);
- nastanek v vodi netopnih kompleksov v lesu zaradi spremembe vrednosti pH (Humar in sod., 2007c).

- med impregnacijo se zaradi spremembe vrednosti pH nevtralni kompleksi bakra in etanolamina nabijejo ter reagirajo s karboksilnimi in hidroksilnimi skupinami lignina in polioz (Humar, 2006)
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972).

Zadnja razlaga pojasni del fiksacije pri zaščitnih sredstvih na osnovi močno hlapnega amonijaka, pri zaščitnih sredstvih na osnovi manj hlapnih aminov, z višjim vreliščem, pa omenjeni mehanizem ne velja za bistvenega. Pri lesu, impregniranem s pripravki na osnovi etanolamina, so dokazali, da ves etanolamin iz lesa ne izpari, temveč ga del reagira tudi z lesom, del pa ostane koordiniran na baker (Humar in Petrič, 2000).

2.2.7.1 Dejavniki, ki vplivajo na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa

Na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa vplivata tako čas in temperatura med fiksacijo, kot tudi drevesna vrsta, postopek zaščite ter koncentracija in pH Cu-EA pripravkov.

2.2.7.1.1 Čas

Vezava zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina je bistveno hitrejša kot vezava pripravkov na osnovi bakra in kroma (Richardson, 1993). Takoj po končani impregnaciji se je iz lesa izpralo le 6,5 % navzetega bakra. Po drugi strani pa se iz lesa, impregniranega s pripravki na osnovi bakra in kroma, takoj po impregnaciji izpere kar 32 % Cu (Hughes, 1999).

Reakcija Cu-EA pripravkov je končana en dan do dva tedna po impregnaciji, odvisno od koncentracije bakra v pripravkih. Višja kot je koncentracija, počasnejša je fiksacija. Kot sta zapisala Humar in Pohleven (2007) je verjetno glavni razlog za to, dejstvo, da pri vzorcih, impregniranih s pripravki najvišjih koncentracij, ni bilo na voljo dovolj enostavno dostopnih funkcionalnih skupin, zato je reakcija med Cu-EA učinkovinami in lesom potekala dlje časa.

Žal pa se kasneje (po štirih tednih) izpiranje pripravkov iz lesa poveča. Glavni vzrok za to povišano izpiranje bakrovih učinkovin je po vsej verjetnosti etanolamin (Humar in Pohleven, 2007). Med impregnacijo lesa s pripravki, ki vsebujejo etanolamin nastanejo prosti radikali, ki cepijo β -aril etrske vezi lignina in tako depolimerizirajo lignin (Claus in sod., 2004; Petrič in sod., 2004). Odcepljene komponente lignina se skupaj z bakrom izperejo iz lesa, kar se kaže v povišanih deležih izpranega bakra. Depolimerizacija je pri sobni temperaturi relativno počasna, zato pride do izraza šele mesec ali več po impregnaciji (Humar in Pohleven, 2007).

Dejstvo, da se vezava Cu-EA pripravkov v les sčasoma poslabšuje, predstavlja veliko težavo pri uporabi zaščitenega lesa v praksi, saj ne vemo, koliko časa poteka proces depolimerizacije lignina oziroma, kdaj se konča (Humar in Pohleven, 2007).

V raziskavi, kjer so bile uporabljene iveri smrekovine (*Picea abies*) in bukovine (*Fagus sylvatica*) je Humar (2008) prišel do ugotovitve, da se večinski delež vezanih bakrovih učinkovin adsorbira v les v prvih šestih urah (60 – 80 %), po 72 urah pa je adsorpcija Cu-EA pripravkov v les bolj ali manj končana. V tem času se v les veže med 90 in 100 % vsega adsorbiranega bakra. Do podobnih podatkov sta prišla tudi Ung in Cooper (2005), ki poročata, da je vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les v povprečju končana v štirih dneh.

2.2.7.1.2 Temperatura

Po podatkih Humarja in Pohlevna (2007) povišana temperatura med fiksacijo negativno vpliva na vezavo Cu-EA pripravkov v smrekovino. Med temperaturo fiksacije in deležem izpranega bakra iz lesa obstaja skoraj linearna odvisnost. Ti podatki so v nasprotju s podatki Unga in Cooperja (2005), ki poročata, da fiksacija pri 50 °C izboljša vezavo Cu-EA pripravkov v les.

Tudi v tem primeru je glavni vzrok za intenzivnejše izpiranje bakrovih spojin etanolamin. Etanolamin sproži depolimerizacijo lignina, ki je še intenzivnejša pri višjih temperaturah. Cu-EA kompleksi, ki so reagirali z depolimeriziranimi ligninskimi monomeri, so bistveno bolj izpostavljeni izpiranju kot bakrovi ioni, vezani na makromolekulo lignina (Humar in

Pohleven, 2007). Proces etanolaminske razgradnje lignina ni neznan, saj so nekateri strokovnjaki že preučevali možnost uporabe etanolamina za delignifikacijo lesne kaše pri proizvodnji celuloze (Wallis, 1976; Claus in sod., 2004).

Drugi razlog, ki pojasnjuje negativni vpliv temperature na fiksacijo bakrovih pripravkov, je dejstvo, da je za dobro fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov potrebna ustrezno visoka vlažnost lesa (Cao in Kamden, 2004a). Če voda iz lesa prehitro izhlapi, je vezava bakra v les slabša. Med sušenjem pri visokih temperaturah večina vode relativno hitro izhlapi iz lesa, kar se pozna tudi na slabši fiksaciji v les (Humar, 2006).

Zelo izrazit vpliv na adsorpcijo ima temperatura med impregnacijo. Impregnacija, ki je bila izvedena s toplejšim pripravkom (50 °C) je močno izboljšala adsorpcijo bakrovih učinkovin v les. V les se je adsorbiralo bistveno več bakrovih učinkovin kot pri impregnaciji, ki je potekala s pripravkom sobne temperature (Humar, 2008).

2.2.7.1.3 Vrednost pH

Od vrednosti pH pripravka je odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Absorpcija bakra je pri višjih vrednostih pH pripravka večja kot pri nižjih. Pri višjih vrednostih pH se zaščitno sredstvo tudi enakomerneje porazdeli po celični steni (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem 2000a).

Vrednost pH Cu-EA pripravkov se giblje med 9 in 9,5, medtem ko je les rahlo kisel substrat, z vrednostjo pH okoli 5 (Albert in sod., 1999). Smrekovina ima pH 5,4. Po podatkih Zhanga in Kamdema (2000a) je reakcija baker-aminskih kompleksov z lesom povezana z vrednostjo pH sistema. Baker-aminski kompleksi so stabilnejši v pripravkih višjih pH vrednosti (bazično okolje), kar pomeni, da ne dosežejo zadovoljive interakcije med lesom in baker-etanolaminskimi kompleksi. Fiksacija je torej slabša.

Boljšo fiksacijo bakra v les dosežemo s Cu-EA pripravki, ki imajo nižji (kisel) pH. To je bolj očitno pri impregnaciji s Cu-EA pripravki, ki vsebujejo višje koncentracije učinkovin, kot tiste z nižjo koncentracijo (Humar in sod., 2007a).

Pri višji pH vrednosti (bazično okolje) je v raztopini zaščitnega sredstva prisotnih več nabitih baker-aminskih kompleksov (Zhang in Kamden, 2000a). Nabiti delci reagirajo z oktanojsko kislino in tvorijo slabo topne komplekse med bakrom, etanolaminom in oktanojsko kislino, ki so bolj odporni na izpiranje (Humar in sod., 2003).

2.2.7.1.4 Lesna vrsta

Baker-etanolaminski pripravki se ne vežejo v vse lesne vrste enako učinkovito. V literaturi je moč zaslediti, da se baker-etanolaminski pripravki najbolj vežejo v smrekovino, najslabše pa v bukovino. Razlike med bukovimi in smrekovimi vzorci so večje pri pripravkih z višjo koncentracijo sestavin, pri manj koncentriranih pa je vezava v les primerljiva, ne glede na to, katero drevesno vrsto smo uporabili (Humar, 2006). Kot je bilo že večkrat omenjeno, je po vsej verjetnosti glavni vzrok za povečano izpiranje etanolamin. Kot je bilo že omenjeno, se v ligninu cepi predvsem β -aril etrske vezi (Walis, 1976; Claus in sod., 2004). V ligninu bukovine je večji delež β -aril etrskih vezi kot v smrekovem ligninu (Adler, 1977), kar se kaže tudi v bolj intenzivni depolimerizaciji bukovega lesa in posledično večjem izpiranju bakrovih učinkovin.

Če primerjamo smrekovino, borovino in bukovino, doseže največje mokre navzeme po vakuumski impregnaciji borovina, najslabše pa smrekovina (Humar in Pohleven, 2006a). Glavni razlog za to razliko je slabša impregnabilnost smrekovega lesa v primerjavi z beljavo borovine (Richardson, 1993). Pri potapljanju pa je mokri navzem največji pri bukovini in najmanjši zopet pri smrekovini. Na mokri navzem pri potapljanju močno vpliva gostota lesa. Če je na voljo več lesne mase, ki lahko vpije zaščitni pripravek, je tudi mokri navzem večji (Humar in Pohleven, 2006a). Znano je, da se največ bakra veže na lignin. V iglavcih ga je približno 30 %, pri listavcih pa le 23 %, zato je pričakovano, da se Cu-EA pripravki bolje vežejo v les iglavcev, kot v les listavcev.

2.2.7.1.5 Postopek zaščite

Humar in Pohleven (2006a) sta v raziskavah primerjala količino izpranega bakra v vzorcih impregniranih s potapljanjem in z vakuumskim postopkom. Iz vzorcev, zaščitnih s potapljanjem, se je v povprečju izpralo za petino manj bakrovih spojin kot iz vzorcev, zaščitnih z vakuumskim postopkom. Verjetno je vzrok temu vnos prevelike količine bakrovih učinkovin z vakuumskim postopkom, v impregniranem lesu pa ni bilo na voljo dovolj mest za fiksacijo (Humar in sod., 2007b). Poleg tega je znano, da zaščitni pripravki na osnovi bakra in etanolamina za dobro vezavo v les potrebujejo vodno okolje (Cao in Kamdem, 2004b). Verjetno je lahko tudi to eden izmed razlogov za boljšo vezavo bakra v les, ki je bil med potapljanjem 24 ur v vodnem okolju, v primerjavi z vakuumsko impregniranim lesom, ki se je v zaščitnem pripravku namakal le dve uri, potem pa se je površina vzorcev že pričela sušiti (Humar in Pohleven, 2006a).

2.2.7.1.6 Razmerje med bakrom in etanolaminom

Vezavo bakrovih spojin lahko močno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Na splošno velja: nižja so razmerja, boljša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih molsko razmerje med bakrom in etanolaminom znaša med 1 : 2,5 do 1 : 6 (Zhang in Kamden, 2000b). To razmerje je odvisno od vira bakra in dodanih kobiocidov ter drugih aditivov. Kobiocidi v pripravku večinoma negativno vplivajo na vezavo bakrovih učinkovin. Razlogov za to si ne znamo v celoti pojasniti. Sekundarni biocidi pa so nujno potrebni v lesu, da zagotovimo ustrezno zaščito tudi pred najodpornejšimi lesnimi glivami. Najpogosteje se kot sekundarni biocid uporabljajo borove spojine. Navadno pa borove spojine v pripravku niso dovolj, zato je v večini komercialnih pripravkov poleg bakra, etanolamina in bora moč zaslediti še kvartarne amonijeve spojine ali triazole. Le ta kombinacija učinkovito zaščiti les tudi pred najodpornejšimi lesnimi glivami (Humar in sod., 2007b).

2.2.7.1.7 Sestava pripravka

Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les je navadno slabša od vezave klasičnih zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in kroma. Iz vzorcev, impregniranih s pripravki na osnovi bakra in kroma, se v povprečju izpere med 0,1 in 0,5 % navzetega bakra. Po drugi strani pa je izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa, zaščitene s pripravki na osnovi bakra in etanolamina, mnogo višje (1,6 do 20 %) (Humar in sod., 2005).

2.2.7.1.8 Koncentracija

Poleg sestave zaščitnih pripravkov ima na vezavo v les velik vpliv tudi koncentracija zaščitnih pripravkov. Najboljšo fiksacijo so (Albert in sod., 1999) z raziskavami določili pri pripravkih, ki so vsebovali 0,25 % Cu. Iz testiranega lesa, impregniranega z nižjimi ali višjimi koncentracijami, se je izlužil večji delež bakra. Razlogov za te razlike je več. V primeru lesa, impregniranega z manj koncentriranimi pripravki, se je zaradi velike puferske kapacitete lesa, pH sistema pomaknil od bazičnih proti nevtralnim vrednostim, kar se kaže v slabši vezavi v les. Po drugi strani pa, če v les vnesemo preveliko količino bakrovih učinkovin, zmanjka reakcijskih mest v lesu, zato se del bakrovih učinkovin le obori v celičnih lumnih, ko se les posuši. Zaradi slabših interakcij z lesom so te bakrove spojine bolj dovzetne za izpiranje kot tiste, ki so kemijsko vezane na lesne polimere. Na slabšo vezavo pripravkov z višjo koncentracijo v les vpliva tudi etanolamin. V bolj koncentriranih pripravkih ga je več, zato je večja verjetnost, da pride do depolimerizacije lignina in s tem povezanega povečanega izpiranja iz lesa (Humar, 2006).

Etanolamin zniža površinsko napetost zaščitnih pripravkov, zato pripravki z večjim deležem etanolamina lažje prodirajo v les kot tisti z nižjo. Poleg tega je smola topna v etanolaminu, zato se v pripravkih, ki vsebujejo več etanolamina, bolj stopi in tako omogoči zaščitnemu pripravku, da v les prodira tudi prek sproščenih smolnih kanalov (Humar in Pohleven, 2006a).

2.2.8 Postopki impregnacije

Za kvalitetno zaščito lesa je enako pomembno kot ustrezna izbira kemičnega sredstva, tudi primerno izbran postopek s katerim sredstvo vnesemo v les (Kervina-Hamović, 1990).

Najenostavneje to storimo s premazovanjem, vendar pri tem postopku zaščite aktivne učinkovine prodrejo le milimeter ali dva globoko in tako dosežemo bolj površinsko kot globinko zaščito. Zato je postopek premazovanja primeren le za les, ki ga bomo uporabljali v 1. in 2. razredu izpostavitve.

Podobne rezultate dosežemo z brizganjem, ki ga izvajamo z brizgalkami. Prednost brizganja je ta, da ga lažje izvajamo, dosežemo tudi težko dostopna mesta in z njim vnesemo zaščitno sredstvo tudi v razpoke. S tem postopkom pride do večjih izgub zaščitnega sredstva in povečane količine hlapov sredstva v ozračje.

Oblivanje najpogosteje uporabljamo v industriji stavbnega pohištva. Učinek je podoben kot pri premazovanju, postopek pa je hitrejši.

Boljši navzem in globino prodora dosežemo s potapljanjem. Poznamo kratkotrajno potapljanje, ki traja le nekaj minut, pri čemur je globina penetracije primerljiva s premazovanjem. Pri dolgotrajnem potapljanju pa dosežemo bistveno večje navzeme in globine prodora zaščitnega sredstva. Tako potapljanje traja 1, 8, 12, 24 ali 48 ur. Navzem in penetracija sredstva sta odvisni od vrste lesa, deleža beljave, površinske obdelave, vlažnosti lesa itd. Pomembno je torej, da ugotovimo kakšni so optimalni pogoji s katerimi dosežemo tudi s tem postopkom dobre rezultate. Boljše rezultate, kot s potapljanjem lesa v hladno zaščitno sredstvo, dosežemo, če les najprej potopimo v toplo raztopino, nato pa v hladno ali pa pustimo, da se sredstvo v isti kadi preprosto ohladi. Lahko pa les potopimo v hladno kemično sredstvo in ga nato segrevamo, temperaturo nekaj časa vzdržujemo, nato pa začnemo ohlajati. S takšnim načinom lahko impregniramo les z olji, kreozotnim oljem in drugimi organskimi zaščitnimi sredstvi.

Najbolj učinkoviti so vakuumsko-tlačni kotelski postopki. Izvajajo se v velikih kotlih, kjer kombiniramo nadtlak in podtlak v določenem obsegu ter trajanju. Edino s temi postopki lahko zagotovimo, da zaščitni pripravki prodrejo več kot en cm globoko v les in s tem zadostimo zahtevam standarda za uporabo zaščitenega lesa v stiku z zemljo. Poznamo Bethellov postopek polnih celic, Rupingov postopek praznih celic, Lowryev postopek, postopek dvojnega vakuum, oscilacijski in Royal postopek (Humar, 2008/2009).

V zadnjem času pa sta se uveljavila še dva alternativna postopka zaščite, plinski in superkritični postopek. Glavna prednost teh postopkov je dejstvo, da za imregnacijo ne uporabljamo vode kot topilo, zato les ne razpoka ter je takoj po impregnaciji suh in primeren za uporabo (Humar, 2009).

Pri plinskem postopku je pomembno, da je les, ki ga želimo impregnirati zelo suh (4 – 8 %). Les zaplinimo s trimetilboratom pri tem pa bor v les penetrira kot plin, reagira z vodo v borovo kislino. Tako zaščiten lesa lahko uporabimo v 1. ali 2. razredu izpostavitve.

Superkritični postopek. Pri dovolj visokem tlaku in temperaturi se tekočine obnašajo kot plini. Še posebno primeren medij v katerem raztopimo biocid je CO₂. Pri tem postopku porabimo veliko energije, les po postopku ne deluje v takšni meri kot pri plinskem postopku. Les se ne krči in ne nabreka.

2.2.9 Rešitve za izboljšanje imregnabilnosti

Po standardu (SIST EN 350-1, 1995) smrekovino glede na naravno trajnosti uvrščamo med neodporne lesne vrste, zato jo moramo glede na mesto in namen uporabe ustrezno zaščititi. Na žalost pa je smrekovina znana tudi po tem, da spada med težko impregnabilne vrste. Poznamo več rešitev s katerimi lahko izboljšamo impregnabilnost smrekovine. Pomembno je, da izberemo ustrezen zaščitni pripravek in postopek s katerim ga bomo vnesli v les, ter les pred impregnacijo optimalno pripravimo ter s tem zagotovimo čim boljši in globlji navzem zaščitnega sredstva.

Kot uspešno rešitev slabe impregnabilnosti smrekovine se uporablja superkritični postopek. Pri tem postopku je superkritični medij (najpogosteje CO₂) izpostavljen visokim tlakom (100 bar do 150 bar) in segret nad svojo kritično temperaturo (Kayihan, 1992). Pod takimi pogoji površinske napetosti skoraj ni in superkritični medij penetrira v les kot plin, vendar ima nekatere lastnosti tekočin. Prehod zaščitnega sredstva oziroma aktivnih učinkovin v les je dokaj enakomeren (Morsing in sod., 2005). Superkritični postopek je zaradi zahtevne opreme relativno drag, zato se redko uporablja za industrijsko zaščito lesa.

Navzem zaščitnega sredstva v les lahko povečamo z vrezovanjem pred impregnacijo. To lahko dosežemo z različnimi postopki, najpomembnejši so vrezovanje z rezili oziroma zobmi, z iglami in laserskim vrezovanjem. Vrezovanje je proces, ki izboljša vzdolžni tok od mesta vreznine do globine vrezovanja, nima pa vpliva na radialni in tangencialni tok biocidnega proizvoda v les.

Mnoge izboljšave tega postopka so vplivale na izboljšanje navzema zaščitnih sredstev in zmanjšale vizualne površinske poškodbe. Zaradi velikega napredka vrezovanja z rezili v zadnjih dvajsetih letih, postopka vrezovanja z iglami in laserjem v praksi še nista prišla do izraza (Morris, 1991; Lebow in Morell, 1993). Vrezovanje pa ni vedno najboljša izbira za povečanje navzema. Poleg neugledne površine zaradi vdolbin ki so posledica vrezovanja lahko v njih zastaja voda, to pa poveča možnost okužbe z glivami (Humar in sod., 2011).

Piknje otežujejo prodiranje biocidnih proizvodov pri večini lesnih vrst. Znano pa je tudi, da se mnoge glive razrastejo po lesu skozi piknje in jih kasneje tudi razgradijo. Ugotovili so, da les preraščen s plesnimi in drugimi glivami vpije večje količine zaščitnih sredstev kot zdrav oziroma neokužen les (Bergman, 1984). Plesni ne vplivajo na propustnost jedrovine, kar pa je po drugi strani omogočeno s predobdelavo z glivami bele trohnobe (Rosner in sod., 1998). Pri raziskovanju biovrezovanja z glivo *Physisporinus vitreus* so ugotovili, da s hifami najprej prodre skozi zamašene piknje, šele kasneje začne razgrajevati tudi celične stene traheid. Uspešneje razgrajuje kasni les kot rani les, saj ima rani les manj in manjše piknje kot kasni les. Za industrijsko uporabo je smiselno samo postopek biovrezovanja, ki je zelo kratek, z močnim povečanjem navzema in z minimalnim vplivom na mehanske lastnosti lesa (Lehringer in sod., 2010).

2.3 KEMIČNE, KI POVZROČAJO NABREKANJE CELIČNE STENE

Les nabreka, kadar v higroskopnem območju sprejema vezano vodo v celične stene, pri čemur povečuje svoje mere in prostornino. Volumensko nabrekanje je količinsko primerljivo volumnu sprejete vode. Pri tem celična stena nabreka, lumen celice pa ostane dimenzijsko nespremenjen. Poleg volumenskega nabreka poznamo tudi linearne nabreke (aksialnega, radialnega in tangencialnega), ki pa se zaradi kemične, anatomske in fizikalne anizotropije, med seboj razlikujejo (Gorišek, 2007/2008).

Pojav nabrekanja je značilen za vse elastične materiale in je odvisen od vrste materiala. Za trdne materiale lahko rečemo, da nabrekajo takrat, ko pride do navzema kapljevine (tekočine in plini) in so hkrati izpolnjeni naslednji pogoji (Nageli, 1854; Mantanis in sod., 1994):

- Dimenzije se materialu spremenijo oziroma povečajo zaradi temperaturne spremembe.
- Ohrani se njegova homogenost v mikroskopskem smislu (na mikroskopski ravni)
- Kohezija je v materialu porušena vendar ni uničena. Material je zato fleksibilen in mehek in ne krhek in trden.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Smrekovina

Navadna smreka (*Picea abies*) je ena najpomembnejših srednje Evropskih drevesnih vrst (Leikola, 1990). Avtohtona je v severni Evropi in gorovjih srednje Evrope, vendar se je zaradi gospodarjenja z gozdovi razširila po vsem kontinentu (Čufar, 2006). Zaradi ugodnega razmerja med gostoto, ki je dokaj nizka, in mehanskimi lastnostmi, ima smrekovina poseben pomen kot gradben in konstrukcijski les.

Les je rumenkastobel s svilnatim leskom, v starosti tudi rumenkastorjav. Les je mehak in srednje gost (gostota r_0 300...430...640 kg/m³), smolni kanali so majhni, pretežno posamezni, vidni s pomočjo lupe. Beljava in jedrovina se barvno ne ločita, branike so razločne, pogost je pojav smolnih žepov, ki predstavljajo napako v lesu.

Gostota lesa je nizka do srednja, zato je krčenje zmerno. Smrekovina je elastična in trdna, suši se brez težav, lahko se cepi in lepo se lušči. Les je malo nagnjen k zvijanju in pokanju in se z lahkoto obdeluje z ročnimi orodji ali strojno. Brez težav se površinsko obdeluje z vsemi komercialnimi laki. Dobro se lepí, žeblija in vijači.

Zaradi nizke vsebnosti ekstraktivov je les kemično komajda aktiven. Ob stiku z vodo, kislinami, bazami, alkoholom, maščobami, olji, bakrom ali medenino ne pride do obarvanja. Železo v stiku s smrekovino ne korodira, vendar se les sivkasto obarva. Nezaščiten les je zmerno odporen proti atmosferilijam in neodporen proti insektom in glivam. Pri uporabi na prostem mora biti smrekovina pravilno vgrajena in zaščitena oziroma površinsko obdelana. V primerjavi z borovino se bistveno slabše impregnira. Beljava svežega lesa se s kotelskimi postopki lahko zadovoljivo impregnira z vodotopnimi sredstvi, suha beljava pa z organskimi topili, zato je mogoče tudi ob neugodnih pogojih doseči večjo trajnost.

Kot je bilo že omenjeno, je smrekovina cenjena kot gradben in konstrukcijski les za visoke in nizke gradnje, ter za notranjo opremo. Uporablja se za ostrešja in konstrukcije stavb, za

mostove, za rudniške in ogrodne konstrukcije, za skeletne konstrukcije, stene, stropne, stopnice, okna, fasade, vrata, tla, balkone, pergole, vhodna vrata in ograje, za betonske opaže, drogove, zaboje, palete, lesno volno, lesene igrače, itd. Primerna je tudi za proizvodnjo lesnih tvoriv kot je luščen furnir za vezane plošče, sredice mizarskih plošč, okvire vrat, iverne in vlaknene plošče, ter plošče iz lesene volne, kot tudi za proizvodnjo celuloze in papirja. Pogosto se uporablja tudi za pohištvo. Resonančni les smreke se uporablja za glasbene instrumente (Čufar, 2006).

3.1.2 Priprava Vzorcev

Uporabili smo vzorce iz smrekovega (*Picea abies*) zračno suhega zdravega lesa, brez grč, smolnih žepov ali drugih vidnih napak. Vzorci so bili enako orientirani in dimenzij $1,5 \times 2,5 \times 5$ cm, kot zahteva standard SIST ENV 1250-2 (1994). Čela vzorcev smo dvakrat premazali z epoksidnim premazom (Slika 1), počakali da se posuši, ter jih označili (Slika 2) od 1 do 288 in jim z elektronsko tehtnico SARTORIUS gravimetrično določili maso na 0,0001g natančno. Čela smo premazali, da bi preprečili vpijanje zaščitnega sredstva v najbolj permeabilni, aksialni smeri.



Slika 1: Premazovanje čel z epoksidnim premazom



Slika 2: Označeni smrekovi vzorci dimenzij $1,5 \times 2,5 \times 5$ cm

3.1.3 Sestava in priprava baker-etanolaminskega zaščitnega pripravka

Za eksperiment smo pripravili baker-etanolaminski zaščitni pripravek, pod komercialnim imenom Silvanolin (Silvaproduct, Slovenija) z oznako CuEQB, ki je rezultat sodelovanja podjetja Silvaproduct in Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani (Humar in Pohleven, 2006b).

V čašo s prostornino 1 L smo zatehtali primerno količino bakrovega(II) sulfata (CuS), etanolamina (EA), alkil benzil amonijevega klorida (QUAT), oktanojske kisline (OA) in borove kisline (B). Dodali smo vodo (H₂O) do mase 1000 g. Uporabili smo tehntnico ŽELEZNIKI.

Koncentracija bakra v pripravku je znašala 0,25 %, molarno razmerje bakra in etanolamina pa 1 : 6. Natančna sestava biocidnega proizvoda je razvidna iz preglednice 3.

Preglednica 3: Sestava baker-etanolaminskega zaščitnega pripravka

Okrajšava	m (g)
CuS	9,825
EA	14,400
QUAT	5,000
B	5,000
OA	2,000
H ₂ O	963,770

3.1.4 Dodatki k obstoječemu baker-etanolaminskemu pripravku (KPNCS)

Baker-etanolaminskemu pripravku (Cu-EA) smo dodali pet agentov oziroma kemikalij, ki povzročajo nabrekanje celične stene (KPNCS) in sicer:

- amonijak (uporabili smo 25 % vodno raztopino amonijaka),
- etilen glikol,
- dimetil sulfoksid (DMSO),
- mravljinčno kislino in
- trietanolamin

v treh različnih koncentracijah (2,5 %, 5 % in 10 %). Kemikalije smo izbrali na podlagi že znanih učinkov na nabrekanje celičnih sten, ki jih navaja literatura (Mantanis in sod., 1994).

Predhodno smo stabilnost raztopin določili v 50 mL centrifugirkah. S pH metrom smo izmerili tudi pH posameznih raztopin, ki kot je znano vpliva na fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov v les.

3.2 METODE

3.2.1 Impregnacija vzorcev

Pripravili smo 32 čaš in v vsako vstavili 9 vzorcev. Na vzorce smo položili plastično mrežico in uteži, ki so zagotovile, da so bili vzorci konstantno potopljeni. Vzorce smo nato prelili s Cu-EA pripravki, ki smo jim dodali različne koncentracije KPNCS. Kontrolne vzorce smo prelili z čistim Cu-EA brez dodatkov.

Za impregniranje vzorcev smo uporabili laboratorijsko vakuumsko-tlačno komoro (KAMBIČ) (Slika 3), s pomočjo katere smo izvedli dva postopka impregnacije. Vakuumskega in vakuumsko-tlačnega



Slika 3: Vakuumsko-tlačna komora KAMBIČ

V... volumen vzorca (m^3)

3.2.3 Kondicioniranje vzorcev

Po impregnaciji vzorcev in določanju mokrega navzema zaščitnega sredstva smo vzorce tri tedne kondicionirali na sobni temperaturi 25 °C in vlažnosti 65 %. Med časom kondicioniranja je potekla tudi dokončna fiksacija nehlapnih komponent zaščitnega sredstva v les in vzorci so bili pripravljeni na nadaljnje postopke.

3.2.4 Izpiranje vzorcev

Izpiranje smo izvedli z nekoliko prilagojenim postopkom kot ga narekuje standard ENV 1250-2 (1994). Naš izvedeni postopek se je od standardnega razlikoval v dveh prilagoditvah. Namesto petih smo v posamezno čašo vstavili po tri vzorce in izpiranje izvajali s pomočjo električnega stresalnika KAMBIČ namesto z magnetnim mešalom.

Pripravili smo 64 čas in vstavili po tri predhodno impregnirane in zračno suhe vzorce. Uporabili smo po šest vzorcev (od skupno devetih), impregniranih po istem postopku in z isto raztopino biocidnega proizvoda. Teh šest vzorcev smo razdelili v dve čaši, da smo dosegli 2 vzporedna postopka. Vzorce smo nato pokrili s plastično mrežico, jih obtežili, da so bili konstantno potopljeni, in prelili s 300 mL destilirane vode. Vse čaše smo zložili na električni stresalnik KAMBIČ (Slika 4), ki je poskrbel za mešanje vode in s tem boljšo difuzijo bakrovih in borovih učinkovin iz lesa.



Slika 4: Čaše z impregniranimi vzorci na električnem stresalniku KAMBIČ

Izpirali smo v šestih ciklih. Vodo smo zamenjali po 1, 2, 4, 8, 16 in 48 urah, kot to predpisuje standard ENV 1250-2 (1994). Vsakič ko smo vodo z izpirki zamenjali s svežo destilirano vodo, smo tisto z izpirki shranili v pripadajočo zbirno plastenko. Po končanem izpiranju smo tako imeli 64 zbirnih plastenk z izpirki po prvem dnevu in še 64 zbirnih plastenk, ki so vsebovale izpirke drugega, tretjega in četrtega dneva izpiranja (Preglednica 4).

Preglednica 4: Trajanje posameznih ciklov izpiranja pa standardu ENV 1250-2 (1994)

I. cikel	1 h	1. dan 1. sklop plastenk (64)
II. cikel	2 h	
III. cikel	4 h	
16 ur smo vzorce pustili pokrite in brez vode		
IV. cikel	8 h	2.dan
V. cikel	16 h	3.dan 2. sklop plastenk (64)
VI. cikel	48 h	4.dan

Za nadaljne analize, kjer smo uporabili AAS metodo za določanje količine bakra v izpirkih, smo vodo z izpirki iz posameznih plastenk najprej stekali in iz vsake vzeli po 50 mL vzorca (Slika 5). Vzorce v centrifugirkah smo ustrezno označili in zamrznili v zamrzovalniku pri -20 °C. S tem smo preprečili, da bi se v vodnih izpirkih pojavili mikroorganizmi, ki bi lahko vplivali na rezultat.



Slika 5: Vzorce vode z izpirki v centrifugirkah, pripravljeni na nadaljnje analize (AAS)

3.2.5 Določanje količine bakra v izpirkih z AAS metodo

Z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) smo v izpirkih določili koncentracijo bakra. Za analizo smo vzorce izpirkov razredčili z deionizirano vodo, tako da smo uravnali koncentracijo bakra med 0,5 in 2 ppm (območje meritev). Kemijsko analizo bakra smo opravili v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije. Podatke pridobljene z AAS smo pomnožili s faktorjem redčenja in dobili celotno količino izpranega bakra, ki smo ga primerjali s celotnim navzemom bakra v vzorcih.

AAS je fizikalno – kemijska analitska metoda, ki temelji na interakciji analizirane snovi z elektromagnetnim valovanjem (Skoog in sod., 1992). Prednost te metode je hitro in enostavno merjenje, ki nam omogoča primerljivost podatkov.

Velika občutljivost omogoča določanje vseh elementov v območju adsorpcijskih črt med 185,0 in 852,0 nm. Kljub dobrim lastnostim AAS, jo danes vse bolj izpodriva emisijska atomska spektroskopija s sklopljeno plazmo (ICP – AAS).

Pri AAS izkoriščamo lastnosti atomov, da njihovi elektroni na zunanjih orbitalah pri določenih pogojih prehajajo na višje energetske nivoje. Atomi absorbirajo elektromagnetno valovanje (svetlobo določene valovne dolžine), ki ima energijo, potrebno za prehod elektrona na višji nivo. Svetlobi se pri prehodu skozi medij pri takem pogoju zmanjša intenziteta, kar zaznamo kot signal. Zvezo med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe prikazuje Beerov zakon (enačba 1):

Enačba 1: Zveza med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe

$$— \qquad \qquad \qquad \dots(1)$$

P_0 ...intenziteta vpadne svetlobe

P ... intenziteta izhodne svetlobe

a ... absorptivnost

b ... dolžina poti

c ... koncentracija medija

A ... absorbanca

Ta pogoj velja samo za nižje koncentracije. Pri višjih pride do prevelikega vpliva medmolekulskih interakcij na spremembo lomnega količnika. Nepravilnost rezultatov lahko povzroči tudi neustrezna svetloba. Ta mora biti monokromatska, s točno določeno valovno dolžino. Koncentracije izračunamo iz primerjave s standardnimi vzorci. Spektre AAS izračunamo z računalnikom in naslednjimi pripomočki:

- vir svetlobe,
- monokromator,
- gonilnik,
- fotopomnoževalka in
- računalnik kot dekodeer.

3.2.6 določanje globine prodora bakrovih in borovih ionov

Najboljši kazalnik za kvaliteto zaščite je globina, do katere je sredstvo prodrlo v les. To je globina penetracije sredstva. Čim večja je ta, tem kvalitetnejše je les zaščiten. Globino penetracije izražamo v mm in je odvisna od vrste lesa, deleža ranega in kasnega lesa, širine branik, smeri vlaken, deleža beljave, hrapavosti površine, vlage lesa, lastnosti, koncentracije in temperature kemičnega sredstva ter od postopka zaščite (Kervina-Hamović, 1990).

Tiste impregnirane vzorce, ki jih nismo izpirali, smo s krožnim žagalnim strojem prerezali na polovico. Eno polovico smo uporabili za določanje globine prodora bakrovih ionov, drugo pa za določanje globine prodora borovih ionov.

3.2.6.1 Določanje globine prodora bakrovih ionov

Globino prodora bakra smo določili s pomočjo reagenta, ki smo ga pripravili iz 2 g kalijevega ferocianida in 100 mL destilirane vode. Površino prežaganih vzorcev smo prebrizgali z reagentom in počakali da se je les, ki je vseboval bakrove ione obarval, preostala površina lesa je ostala neobarvana. Les, ki vsebuje $0,4 \text{ kg Cu/m}^3$ se v nekaj minutah obarva rjavo (Kervina-Hamović, 1990).

Potek reakcije: $2 \text{CuSO}_4 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4$

Penetracija bakra v les ni bila po celotnem preseku prežaganega vzorca enaka, zato smo globino prodora bakra izmerili na štirih mestih in zapisali povprečje teh štirih meritev.

3.3 DOLOČANJE GLOBINE PRODORA BOROVIH IONOV

Pri določanju globine prodora borovih ionov smo uporabili dva reagenta.

Reagent 1: 2 g kurkume

100 mL etanola

Reagent 2: 80 mL etanola

20 mL solne kisline (30 %), nasičena s salicilno kislino

Les smo najprej prebrizgali z reagentom 1, in ko se je ta vpil v les, še z reagentom 2. Po nekaj minutah se je impregnirana površina, kjer so bili prisotni borovi ioni obarvala oranžno, preostala površina pa je ostala rumena.

Tako kot pri določanju globine prodora bakrovih ionov smo tudi tokrat izmerili globino prodora na štirih mestih in zapisali povprečje teh štirih meritev.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 STABILNOST RAZTOPIN

Vsi dodatki, razen mravljinčne kisline, so se uspešno mešali s Cu-EA pripravkom. Potem, ko smo dodali mravljinčno kislino sta se po določenem času ločili fazi, v hipu pa se je spremenila barva od temno modre do svetlo modre (Sliki 6 in 7). Pri nobeni od raztopin ni bilo opaziti usedlin.



Slika 6: Cu-EA pripravek brez dodatka



Slika 7: Cu-EA po dodani mravljinčni kislini

4.2 MOKRI NAVZEM

4.2.1 Impregnacija z vakuumom

V prvem delu raziskave smo želeli razjasniti, kako dodatek KPNCS vpliva na mokri navzem, ki je osnovni kazalec kvalitete zaščite. KPNCS, ki so imeli pozitiven (mokri navzem je višji) vpliv na mokri navzem Cu-EA pripravka so:

- mravljinčna kislina,
- trietanolamin in
- etilen glikol.

Na navzem praktično ni imel vpliva amonijak, medtem ko je imel dimetil sulfoksid (DMSO) celo negativen vpliv na navzem Cu-EA pripravka.

Eden od razlogov za negativen vpliv DMSO-a so morda novo nastali kompleksi med DMSO in sestavinami komercialnega Cu-EA (Tang in sod., 2010). Kakorkoli, to je le domneva, ki bi jo bilo potrebno dodatno osvetliti v eni nadaljnjih raziskav.

Smrekovi vzorci impregnirani s pripravkom Cu-EA, brez dodatkov dosegli navzem 204 kg/m³. Največji navzem je bil ugotovljen po impregnaciji, kjer smo obstoječemu Cu-EA pripravku dodali mravljinčno kislino (10 %) in trietanolamin (2,5 %). Navzem je bil v obeh primerih za 100 % večji (455 kg/m³ oziroma 423 kg/m³), kot pri vzorcih impregniranih s čistim Cu-EA pripravkom (Preglednica 5).

Opisani rezultati kažejo, da navzem ne narašča premo sorazmerno z naraščajočo koncentracijo KPNCS. Pozitivno korelacijo med navzemom in koncentracijo KPNCS je opaziti le pri mravljinčni kislini, medtem ko je pri trietanolaminu dobro vidna celo negativna povezava med navzemom in koncentracijo trietanolamina. Navzem Cu-EA z 2,5 % koncentracijo trietanolamina je znašal 423 kg/m³, pri Cu-EA z 10 % koncentracijo trietanolamina pa le 177 kg/m³. Nekoliko manjši navzem pri višji koncentraciji KPNCS smo opazili tudi pri etilen glikolu. Pri 2,5 % koncentraciji etilen glikola v Cu-EA znaša navzem 244 kg/m³, pri 10 % koncentraciji pa le 151 kg/m³ (Preglednica 5).

Pri amonijaku in DMSO ni bilo opaziti velikega vpliva omenjenih kemikalij na mokri navzem biocidnih proizvodov, ne glede na koncentracijo (Preglednica 5).

Preglednica 5: Vpliv dodanih KPNCS na mokri navzem Cu-EA pripravka po vakuumski impregnaciji smrekovine

KPNCS	konc. (%)	Navzem (kg/m ³)
Kontrola	/	204
Amonijak	2,5	189
	5,0	217
	10,0	198
DMSO	2,5	96
	5,0	111
	10,0	103
Etilen glikol	2,5	244
	5,0	254
	10,0	151
Mravljinčna kislina	2,5	220
	5,0	265
	10,0	455
Trietanolamin	2,5	423
	5,0	203
	10,0	177

4.2.2 Impregnacija z vakuumom in nadtlakom

Kot je bilo pričakovano, so navzemi pri vzorcih impregniranih z vakuumsko-tlačnim postopkom, v primerjavi z vzorci impregniranimi samo z vakuumskim postopkom, večji. Povprečen navzem pri vakuumskem postopku je znašal 219 kg/m^3 , pri vakuumsko-tlačnem pa 445 kg/m^3 .

KPNCS, ki so imeli pozitiven vpliv na navzem Cu-EA pripravka med vakuumsko tlačno impregnacijo so:

- mravljinčna kislina,
- trietanolamin in
- amonijak.

DMSO in etilen glikol sta imela na navzem negativen vpliv.

Kontrolni vzorci impregnirani s čistim Cu-EA so dosegli navzem 445 kg/m^3 . Ta navzem je že sam po sebi relativno visok in nakazuje na solidno impregnabilnost smrekovine v primeru dovolj ostrega postopka. Najvišji teoretični navzemi smrekovine znašajo med 650 kg/m^3 in 730 kg/m^3 , odvisno od gostote impregniranega lesa (Preglednica 6).

Kot je razvidno iz preglednice 6, je bil največji navzem dosežen po vakuumsko-tlačni impregnaciji vzorcev, kjer smo obstoječemu Cu-EA pripravku dodali mravljinčno kislino (10 %). Znašal je 704 kg/m^3 . Prav tako visok navzem je bil dosežen po impregnaciji s Cu-EA v kombinaciji z 2,5 % koncentracijo trietanolamina (693 kg/m^3) (Preglednica 6).

Očitno naraščanje navzema s povečevanjem koncentracije KPNCS je bilo opazno le pri mravljinčni kislini. Pri 2,5 % koncentraciji mravljinčne kisline v Cu-EA pripravku je znašal navzem 620 kg/m^3 , pri 5 % koncentraciji mravljinčne kisline, 651 kg/m^3 , pri 10 % koncentraciji pa maksimalnih 704 kg/m^3 (Preglednica 6). Ta podatek nakazuje, da je bil verjetno celoten volumen zapolnjen z baker-etanolaminskim pripravkom.

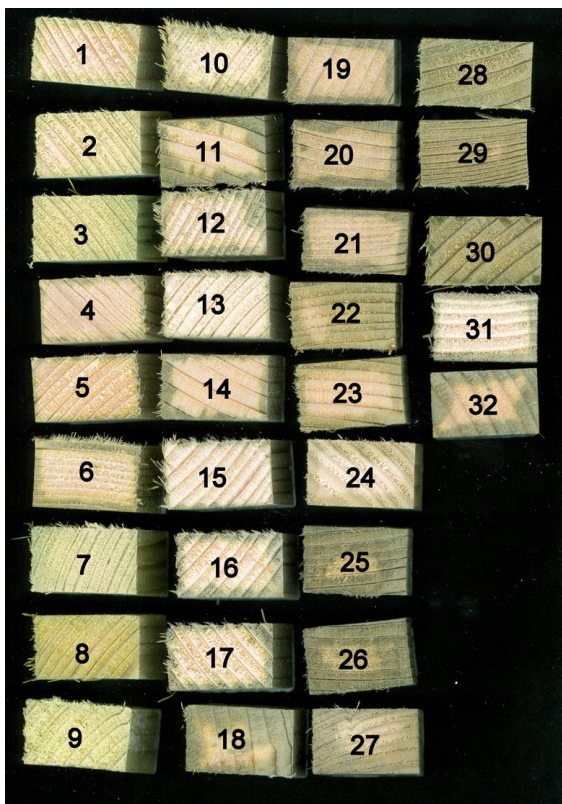
Preglednica 6: Vpliv dodanih KPNCS na navzem Cu-EA pripravka po vakuumsko-tlačni impregnaciji smrekovine.

KPNCS	konc. (%)	Navzem (kg/m ³)
Kontrola	/	445
Amonijak	2,5	517
	5,0	457
	10,0	531
DMSO	2,5	334
	5,0	290
	10,0	508
Etilen glikol	2,5	339
	5,0	365
	10,0	368
Mravljinčna kislina	2,5	620
	5,0	651
	10,0	704
Trietanolamin	2,5	693
	5,0	456
	10,0	651

4.3 PENETRACIJA BAKROVIH IN BOROVIH IONOV

Penetracijo borovih in bakrovih učinkovin v smrekovino, ki smo jo impregnirali z biocidnim proizvodom Cu-EA z različnimi dodatki KPNCS, smo določali le v radialni in tangencialni smeri, ne pa v aksialni smeri, saj smo čela vzorcev predhodno premazali z epoksidnim premazom, s čimer smo preprečili prodiranje v aksialni smeri. Penetracija je drugi pomemben kazalnik kvalitete zaščite, ki je pogosto v tesni povezavi z navzemom.

Na Slikah 8 in 9 so prikazani prečni prerezi vzorcev. Iz Slike 8 je razvidna globina penetracije bakrovih učinkovin (temno obarvana površina), iz Slike 9 pa je razvidna penetracija borovih učinkovin (oranžno obarvanje). Vsak vzorec je označen s številko, ki kot lahko razberemo iz Preglednice 7, označuje vrsto dodatka Cu-EA pripravku (KPNCS), njegovo koncentracijo in postopek s katerim smo impregnirali vzorce (vakuumski postopek: V in vakuumsko-tlačni postopek: V-T).



Slika 8: Prečni prerezi impregniranih vzorcev, temno obarvana površina predstavlja prisotnost bakrovih ionov



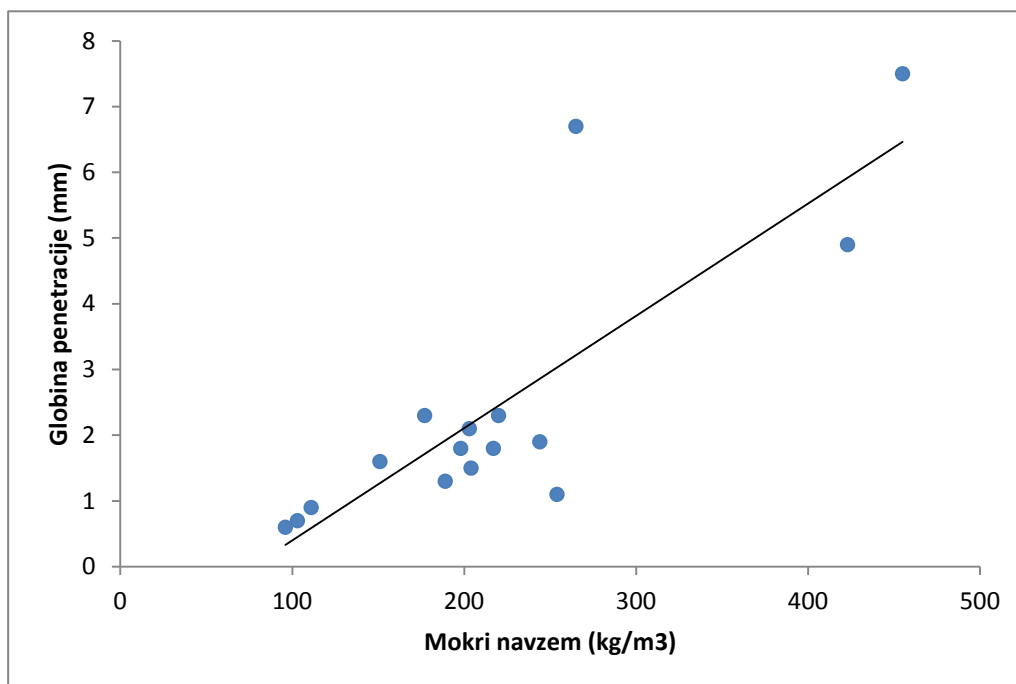
Slika 9: Prečni prerezi impregniranih vzorcev, oranžno obarvana površina predstavlja prisotnost borovih ionov

Preglednica 7: Oznake vzorcev s pripadajočo koncentracijo in vrsto KPNCS ter postopkom impregnacije (nanaša se na Sliki 8 in 9)

vzorec	KPNCS	konc. (%)	Postopek
1	mravljinčna kislina	2,5	V
2	mravljinčna kislina	5,0	V
3	mravljinčna kislina	10,0	V
4	etilen glikol	2,5	V
5	etilen glikol	5,0	V
6	etilen glikol	10,0	V
7	mravljinčna kislina	2,5	V-T
8	mravljinčna kislina	5,0	V-T
9	mravljinčna kislina	10,0	V-T
10	etilen glikol	2,5	V-T
11	etilen glikol	5,0	V-T
12	etilen glikol	10,0	V-T
13	DMSO	2,5	V
14	DMSO	5,0	V
15	DMSO	10,0	V
16	DMSO	2,5	V-T
17	DMSO	5,0	V-T
18	DMSO	10,0	V-T
19	amonijak	2,5	V
20	amonijak	5,0	V
21	amonijak	10,0	V
22	trietanolamin	2,5	V
23	trietanolamin	5,0	V
24	trietanolamin	10,0	V
25	amonijak	2,5	V-T
26	amonijak	5,0	V-T
27	amonijak	10,0	V-T
28	trietanolamin	2,5	V-T
29	trietanolamin	5,0	V-T
30	trietanolamin	10,0	V-T
31	kontrola	/	V
32	kontrola	/	V-T

4.3.1 Impregnacija z vakuumom

Če primerjamo globino penetracije z navzemom lahko med tema dvema parametroma opazimo tesno povezavo. Kjer so bili doseženi večji navzemi Cu-EA pripravkov, je bila tudi penetracija le-teh v les večja (Slika 10).



Slika 10: Odvisnost med mokrim navzemom Cu-EA pripravkov z dodanimi KPNCs in globino penetracije pri smrekovih vzorcih po vakuumski impregnaciji

Kot je bilo pričakovano je bila največja penetracija bakrovih (7,5 mm) in tudi borovih (10,0 mm) ionov v les dosežena pri vzorcih, ki so bili impregnirani s Cu-EA pripravkom, ki mu je bila dodana mravljinčna kislina (10 %) (Preglednica 8). Prav v tem primeru so bili tudi navzemi največji (455 kg/m³) (Preglednica 5).

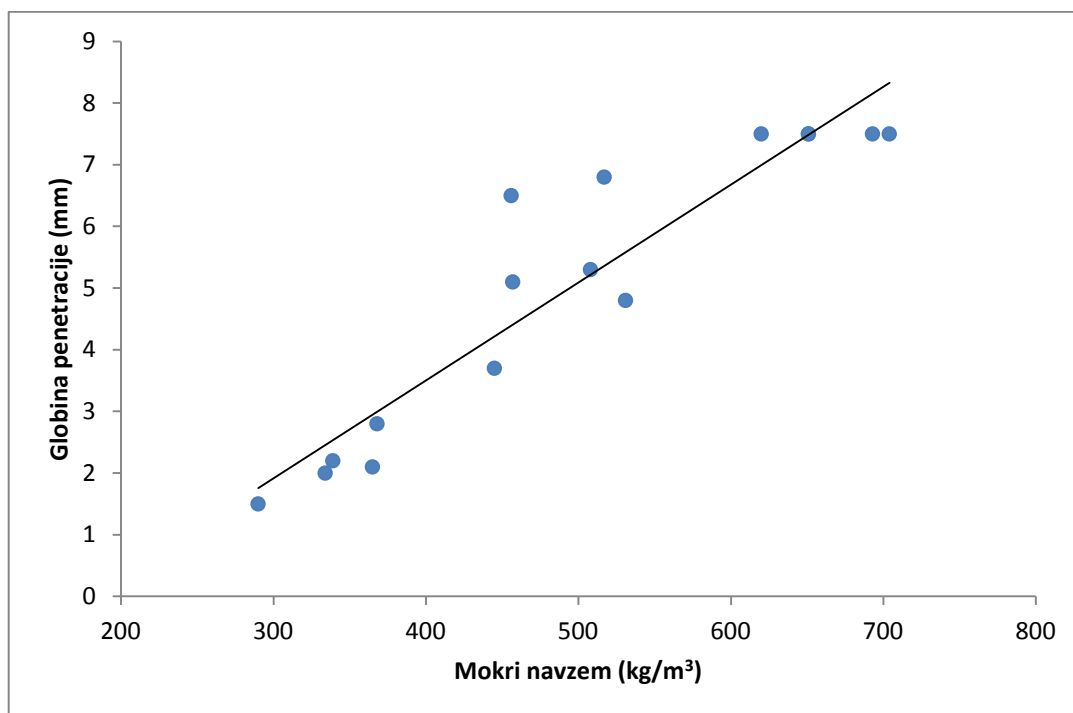
Penetracija bakrovih ionov je bila najslabša (0,6 mm) v primeru impregnacije s Cu-EA pripravkom z 2,5 % DMSO. Penetracija borovih ionov je bila prav tako najslabša (1,3 mm), pri lesu, ki je bil impregniran s pripravki z dodanim DMSO (10%) (Preglednica 8).

Preglednica 8: Globina penetracije bakrovih in borovih ionov v radialni in tangencialni smeri v smrekovini po vakuumski impregnaciji z baker-etanolaminskim pripravkom z dodanim KPNCS

KPNCS	konc. (%)	Globina penetracije Cu (mm)	Globina penetracije B (mm)
Kontrola	/	1,5	2,3
Amonijak	2,5	1,3	1,7
	5,0	1,8	2,0
	10,0	1,8	2,8
DMSO	2,5	0,6	1,4
	5,0	0,9	1,5
	10,0	0,7	1,3
Etilen glikol	2,5	1,9	4,6
	5,0	1,1	2,3
	10,0	1,6	2,5
Mravljinčna kislina	2,5	2,3	5,3
	5,0	6,7	7,4
	10,0	7,5	10,0
Trietanolamin	2,5	4,9	7,4
	5,0	2,1	2,6
	10,0	2,3	3,0

4.3.2 Impregnacija z vakuumom in nadtlakom

Prav tako, kot pri vzorcih impregniranih z vakuumskim postopkom, je tudi v primeru vzorcev impregniranih z vakuumsko-tlačnim postopkom opaziti dobro korelacijo med navzemom in penetracijo zaščitnega sredstva v les (Slika 11).



Slika 11: Odvisnost med mokrim navzemom Cu-EA pripravkov z dodanimi KPNCS in globino penetracije pri smrekovih vzorcih po vakuumsko-tlačni impregnaciji

Najgloblja penetracija tako bakrovih kot borovih ionov, je bila dosežena pri vzorcih, kjer je bil zabeležen tudi največji navzem (Preglednici 7 in 9). Pri vzorcih impregniranih s pripravkom Cu-EA z dodatkom 2,5 %, 5 % in 10 % mravljinčne kisline, ter pri vzorcih impregniranih s Cu-EA in dodanim trietanolaminom (2,5 %, 5 % in 10 %), smo dosegli popolno zaščito. Vzorci so bili popolnoma prepojeni z biocidnim proizvodom.

Najslabšo penetracijo smo zabeležili pri smrekovini, ki smo jo prepojili z baker-etanolaminskim pripravkom, ki smo mu dodali 5 % DMSO. Bakrovi ioni so prodrli le 1,5 mm, borovi pa le 2,6 mm globoko (Preglednica 9).

Preglednica 9: Globina penetracije bakrovih in borovih ionov v radialni in tangencialni smeri v smrekovini po vakuumsko-tlačni impregnaciji z baker-etanolaminskim pripravkom z dodanim KPNCS

KPNCS	konc. (%)	Globina penetracije Cu (mm)	Globina penetracije B (mm)
Kontrola	/	3,7	6,4
Amonijak	2,5	6,8	9,1
	5,0	5,1	7,1
	10,0	4,8	8,3
DMSO	2,5	2,0	4,0
	5,0	1,5	2,6
	10,0	5,3	7,3
Etilen glikol	2,5	2,2	3,2
	5,0	2,1	3,4
	10,0	2,8	5,5
Mravljinčna kislina	2,5	7,5	10,0
	5,0	7,5	10,0
	10,0	7,5	10,0
Trietanolamin	2,5	7,5	10,0
	5,0	6,5	10,0
	10,0	7,5	8,6

4.4 IZPIRANJE BAKROVIH SPOJIN IZ LESA

Poleg mokrega navzema in globine penetracije, je z vidika uporabnika pomembno, ali se biocidne učinkovine iz lesa izpirajo ali ostanejo vezane v lesu. Ta podatek je bistven tako z vidika učinkovitosti, kot tudi z vidika varovanja narave.

Na fiksacijo bakra so dodatki KPNCS v baker-etanolaminski pripravek vplivali različno. Ne glede na postopek impregnacije sta imela pozitiven vpliv na fiksacijo bakrovih učinkovin v les naslednja dodatka:

- amonijak in
- DMSO,

kar se je odražalo z nizkim deležem izpranega bakra.

Medtem ko so sledeči dodatki:

- mravljinčne kisline,
- etilen glikola in
- trietanolamina

povečali izpiranje bakra iz impregniranih vzorcev, torej je njihova uporaba z vidika uporabnika dvomljiva.

Delež izpranega bakra je bil pri vseh vzorcih impregniranih z vakuumskim postopkom večji, kot delež izpranega bakra pri vzorcih impregniranih s kombinacijo vakuum in nadtlaka.

Iz Preglednic 10 in 11 je razvidno, da se je največ bakra izpralo iz vzorcev, ki so bili impregnirani s Cu-EA pripravkom in dodano mravljinčno kislino ter s Cu-EA pripravkom in dodanim trietanolaminom. V obeh primerih se je v povprečju izpralo okoli 30 % navzetega bakra. Kot je omenjeno v prejšnjih poglavjih, je po dodani mravljinčni kislini prišlo do vidne spremembe v barvi raztopine, kar je posledica spremembe kemizma le-te. Po vsej verjetnosti so baker-aminski kompleksi razpadli, zato ni bilo več prisotnih ligandov preko katerih je potekala reakcija z lesom. Ugotovitve veljajo tako za vzorce impregnirane z vakuumskim postopkom, kot tiste, ki smo jih impregnirali po vakuumsko-tlačnem postopku.

V primeru ko smo dodali trietanolamin, je bilo razmerje med amini in bakrom previsoko, kar ravno tako negativno vpliva na vezavo. Razloga za slabšo vezavo sta verjetno dva: depolimerizacija lesa v prisotnosti višje koncentracije aminov in zapolnitev funkcionalnih skupin lesa z amini in ne z baker-aminskimi kompleksi. Zato so bile v povprečju interakcije med lesom in baker-etanolaminskimi kompleksi šibkejše, kot v primeru nižjega baker-aminskega razmerja (Zhang in Kamdem, 2000a; Humar in sod., 2005).

Preglednica 10: Količina izpranega bakra po vakuumski impregnaciji.

KPNCS	konc. (%)	Izpran Cu 1.sklop (%)	Izpran Cu 2.sklop(%)	Izpran Cu skupaj (%)
Kontrola	/	2,9	3,2	6,1
Amonijak	2,5	1,7	2,4	4,1
	5,0	1,5	1,6	3,0
	10,0	2,1	10,6	12,7
DMSO	2,5	5,5	3,5	9,0
	5,0	3,3	2,2	5,5
	10,0	2,9	1,7	4,5
Etilen glikol	2,5	10,8	8,2	19,0
	5,0	9,6	8,0	17,6
	10,0	21,8	8,5	30,3
Mravljinčna kislina	2,5	17,6	17,1	34,7
	5,0	13,0	11,9	24,9
	10,0	37,9	28,5	66,4
Trietanolamin	2,5	11,4	12,6	24,0
	5,0	16,7	13,1	29,8
	10,0	21,3	15,5	36,8

Preglednica 11: Količina izpranega bakra po vakuumsko-tlačni impregnaciji.

KPNCS	konc. (%)	Izpran Cu 1.sklop(%)	Izpran Cu 2.sklop (%)	Izpran Cu skupaj (%)
Kontrola	/	1,5	0,7	2,2
Amonijak	2,5	1,0	1,4	2,4
	5,0	0,9	1,5	2,4
	10,0	1,0	2,0	3,0
DMSO	2,5	1,2	1,3	2,6
	5,0	1,1	1,5	2,5
	10,0	1,3	2,3	3,6
Etilen glikol	2,5	8,9	4,4	13,4
	5,0	8,6	9,2	17,9
	10,0	1,8	1,2	3,0
Mravljinčna kislina	2,5	9,9	11,5	23,0
	5,0	8,1	8,3	17,7
	10,0	8,3	3,9	12,2
Trietanolamin	2,5	5,2	13,7	18,9
	5,0	13,2	14,0	27,2
	10,0	13,5	23,1	36,6

4.5 VPLIV pH VREDNOSTI NA IZPIRANJE

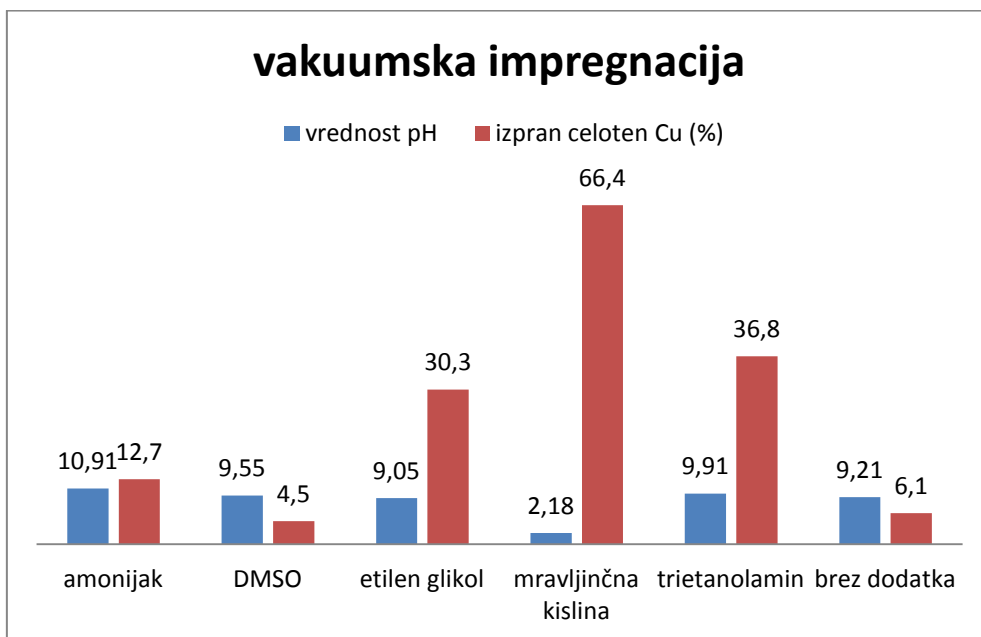
Najbolj bazičen pH (10,91) smo izmerili pri Cu-EA z dodatkom amonijaka, najbolj kisel pH (2,18) pa smo izmerili pri Cu-EA z dodatkom mravljinčne kisline (Preglednica 12). Pri tej kombinaciji moramo upoštevati, da je prišlo do spremembe barve raztopine v svetlo modro, kar kaže na to, da je verjetno prišlo tudi do večje spremembe v zgradbi bakrovega kompleksa. Za potrditev te domneve bi bilo potrebno izvesti dodatne analize, česar pa ni bilo mogoče izvesti v okviru te diplomske naloge. Biocidnemu proizvodu brez dodanih KPNCS smo izmerili pH, ki je znašal 9,21 (Preglednica 12).

Preglednica 12: Vpliv dodatka KPNCS na vrednost pH Cu-EA pripravkov z 10 % koncentracijo KPNCS

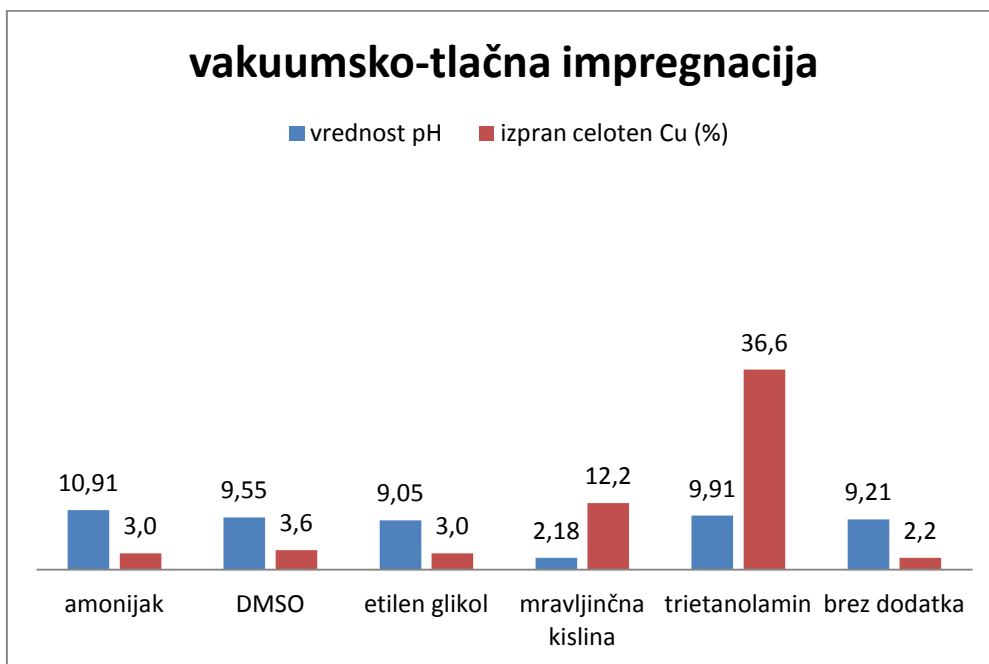
KPNCS	konc. (%)	pH
amonijak	10,0	10,91
DMSO	10,0	9,55
etilen glikol	10,0	9,05
mravljinčna kislina	10,0	2,18
trietanolamin	10,0	9,91
brez dodatka	/	9,21

Dodatek KPNCS zaščitnemu pripravku je vplival na njegovo kemijsko sestavo in spremembo vrednosti pH. Le-ta je eden pomembnejših faktorjev, ki vplivajo na fiksacijo Cu-EA pripravkov. Iz Slike 12 je razvidno, da se je v primeru dodane mravljinčne kisline in po impregnaciji z vakuumskim postopkom delež izpranega bakra močno povečan (66,4 %) pri relativno nizki pH vrednosti (2,18). Pri vzorcih impregniranih z vakuumsko-tlačnim postopkom se je največ bakra (26,6 %) izpralo iz vzorcev impregniranih s trietanolaminom. Vrednost pH zaščitnega pripravka je v tem primeru znašala 9,91. Pri najvišji pH vrednosti (10,91) se je izpralo 3 % bakra, pri najnižji pH vrednosti (2,18) pa 12,2 % bakra (Slika 13).

Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da povezave med vrednostjo pH in deležem izpranega bakra ni.



Slika 12: Primerjava med vrednostjo pH Cu-EA pripravkov z 10 % koncentracijo KPNCS in deležem izpranega bakra pri vzorcih impregniranih z vakuumskim postopkom



Slika 13: Primerjava med vrednostjo pH Cu-EA pripravkov z 10 % koncentracijo KPNCS in deležem izpranega bakra pri vzorcih impregniranih z vakuumsko-tlačnim postopkom

5 SKLEPI

Kot smo predvidevali so dodatki, ki smo jih dodali baker-etanolaminskemu pripravku za zaščito lesa v 3. in 4. razredu izpostavitve (Silvanolin), vplivali na obravnavane parametre različno.

Po impregnaciji z vakuumom, so na mokri navzem in globino penetracije zaščitnega pripravka v smrekove vzorce pozitivno vplivali naslednji dodatki: mravljinčna kislina, trietanolamin in etilen glikol. Na navzem praktično ni imel vpliva amonijak, medtem ko je dimetil sulfoksid (DMSO) deloval celo negativno.

Z vakuumsko-tlačnim postopkom impregnacije smo dosegli večje mokre navzeme in globine penetracije kot pri vakuumski impregnaciji. Navzem se je, v primerjavi s kontrolnimi vzorci, povečal pri vzorcih, ki smo jih impregnirali s Cu-EA pripravkom in dodatkom mravljinčne kisline, trietanolamina ter amonijaka. DMSO in etilen glikol sta imela na navzem negativen vpliv.

Pozitiven vpliv na fiksacijo bakra sta imela amonijak in DMSO, kar se je odražalo z nizkim deležem izpranega bakra, medtem ko so dodatki mravljinčne kisline, etilen glikola in trietanolamina povečali izpiranje bakra iz impregniranih vzorcev. Njihova uporaba je z vidika uporabnika neustrezna. Največje izpiranje je povzročil dodatek mravljinčne kisline.

Vrednost pH raztopin na izpiranje ni vplivala tako, da bi lahko z gotovostjo trdili v kakšni meri. Izrazito povečano izpiranje bakra iz lesa je bilo zabeleženo pri dodatku mravljinčne kisline, ki je pH vrednost osnovnega Cu-EA močno znižala (kislo okolje), vendar je bilo izpiranje povečano tudi v primeru dodatka trietanolamina. V tem primeru se je pH pripravka nekoliko zvišal (bazično okolje).

Navzem in globina penetracije se nista povečevala sorazmerno s koncentracijo dodanih KPNCS v pripravkih (2,5 %, 5 % in 10 %). Tudi v korelaciji z deležem izpranega bakra ni bilo opaziti konstantnega trenda.

V primerjavi z vakuumsko impregnacijo, smo z vakuumsko-tlačno impregnacijo dosegli večje navzeme in globine penetracije, ter manjše izpiranje.

Ocenjujemo, da bi z optimizacijo sestave baker-etanolaminskih biocidnih proizvodov, lahko dosegli boljše prodiranje pripravkov v les ob dobri fiksaciji v les.

6 POVZETEK

Smrekovina je ena izmed največkrat uporabljenih lesnih vrst v konstrukcijske namene, kjer je les izpostavljen pogostemu močenju ali je vgrajen v tleh ali vodi. Žal pa smrekovina spada med težko impregnabilne in neodporne lesne vrste, zato jo pomembno, da jo ustrezno zaščitimo. S tem diplomskim delom smo želeli ugotoviti ali lahko z dodajanjem kemikalij, ki povzročajo nabrekanje celične stene, v obstoječ pripravek za zaščito lesa Silvanolin, izboljšamo impregnabilnost smrekovine.

Znano je, da nekatere kemikalije povzročajo nabrekanje celičnih sten (KPNCS), kar vpliva na možnost večjega navzema in globino penetracije biocidnega sredstva v les. Želeli smo preveriti kompatibilnost in delovanje petih različnih KPNCS (mravljinčne kisline, dimetil sulfoksida, etilen glikola, trietanolamina in 25 % raztopine amonijaka), v treh različnih koncentracijah (2,5 %, 5 % in 10 %) v kombinaciji z baker-etanolaminskim pripravkom (Silvanolin) na mokri navzem, globino penetracije bakrovih in borovih ionov ter izpiranje bakra iz smrekovih vzorcev. Želeli smo tudi ugotoviti kakšen vpliv na izpiranje bakra ima pH vrednost pripravka. Za impregniranje smrekovih vzorcev smo uporabili vakuumski in vakuumsko-tlačni postopek.

Ugotovili smo, da je med vsemi KPNCS na navzem najbolj pozitivno vplival dodatek 10 % mravljinčne kisline. Največji navzem smo dosegli z vakuumsko-tlačnim postopkom in sicer 704 kg/m^3 (58 % večji kot pri kontrolnih vzorcih), pri vakuumskem postopku pa 455 kg/m^3 , kar je kar za 123 % večji navzem kot pri kontrolnih vzorcih. Z dodatkom mravljinčne kisline, ne glede na koncentracijo, smo dosegli tudi največjo globino penetracije, pri vakuumsko-tlačnem postopku celo popolno prepojitev vzorcev.

Žal pa se je po izpiranju dodatek mravljinčne kisline izkazal med najslabšimi. Iz vzorcev impregniranih z mravljinčno kislino se je izpralo med 12,2 % in 66,4 % bakra, iz kontrolnih vzorcev pa 2,2 % (vakuumsko-tlačna impregnacija) in 6,1 % (vakuumska impregnacija). Najverjetneje je vzrok za slabo fiksacijo bakra po dodani mravljinčni kislini sprememba v zgradbi bakrovega kompleksa, vendar bi bile za potrditev te domneve

potrebne dodatne raziskave. Drugi razlog, ki bi lahko pojasnil slabo fiksacijo bakra v les je nizek (kisel) pH raztopine, ki v nekaterih primerih negativno vpliva na fiksacijo le-tega.

Trietanolamin je podobno kot mravljinčna kislina vplival pozitivno na navzem in globino penetracije, vendar se je kasneje izpral zelo velik delež bakra.

Amonijak je minimalno vplival na navzem in penetracijo. DMSO in etilen glikol sta na navzem in globino penetracije vplivala celo negativno. Prav vsi dodatki pa so povečali izpiranje bakra iz smrekovih vzorcev.

Vrednost pH in koncentracija dodanih KPNCS na navzem, penetracijo in izpiranje niso vplivali statistično značilno.

Odlične rezultate, glede na mokri navzem in globino penetracije, smo torej dosegli z dodatkom mravljinčne kisline in trietanolamina. Potrebne pa bi bile dodatne raziskave s katerimi bi poskušali doseči manjše izpiranje bakra iz lesa.

7 VIRI

- Adler E. 1977. Lignin Chemistry-Past, Present and Future. Wood science and technology, 11: 169-218
- Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar, J., Varga S.Z., Takacs L. 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus silvatica* L.) wood. Holz als Roh- und Werkstoff, 57: 75-76
- Bergman O. 1984. Biological methods to improve permeability of softwood – Report No. 157. Uppsala, Sweden.
- Biocidal Products Directive, 98/8/EC. 1998. Official Journal of the European Communities, L 123: 1-63
- Cao J., Kamdem D.P. 2004a. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated Southern yellow pine (*Pinus* spp.). Holzforschung, 58: 32-38
- Cao J., Kamdem D.P. 2004b. Microwave treatment to accelerate fixation of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated wood. Holzforschung, 58: 569-57
- ChemCor. 2010. About wax.
<http://www.chemcor.net/wax%20types,vegtetable%20wax.htm> (19.marec 2012)
- Claus I., Kordsachia O., Schröder N., Karstens T. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. Holzforschung, 58: 573-580
- Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gadd G.M. 1989. Effects of organotins and organoleds on yeasts, New Phytologist, 61, 2: 214-237
- Copper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre science, 30: 382-395
- Čufar K. 2006. Anatomija lesa: univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- Englot C. 2006. Treated wood – Managing the risk. V: Townsend T.G. (ur.), Solo-Gabriele H.M. (ur.). Environmental impacts of treated wood. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis: 305-322
- Freeman M.H., Obanda D.N., Shupe T.F. 2007. Permethrin: A Critical Review of an Effective Wood Preservative Insecticide. International Research Group on Wood Protection. IRG 07-30413.
- Gockel H. 1996. Konstruktiver Holzschutz. Bauen mit Holz ohne Chemie, Beuth Verlag Werner – Verlag: 87 str.

- Gorišek Ž. 2007/2008. Študijsko gradivo pri predmetu Tehnologija lesa
- Gupta U. 1979. Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley & Sons: 215 str.
- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis, London, Imperial College of Science, Technology and Medicine: 313 str.
- Humar M., Thaler N., Lesar B. 2011. Influence of wood swelling agents on penetration and copper leaching of copper-ethanolamine based wood preservatives. V: Proceedings IRG Annual Meeting, Queenstown, New Zeland, 8-12 May 2011. [Queenstown]: IRG, 2011, str. 1-10 [WP 11-30556].
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes-jutri. Les, 56, 2: 184-189
- Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 80: 111-118
- Humar M. 2007. Rentgenski fluorescenčni pektrometer (XRF) nova raziskovalna oprema na Oddelku za lesarstvo BF. Les, 59, 9-10: 261-262
- Humar M. 2008. Adsorbcija baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov v les. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 85: 47-54
- Humar M. 2008/2009. Študijsko gradivo pri predmetu Zaščita lesa
- Humar M. 2009. Zaščita lesa – kam gremo? V: Gradnja z lesom, izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek-Kuzman M. (ur.). Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta: 102-107
- Humar M., Petrič M. 2000. Etanolamin v zaščitenem lesu. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 61: 143-159
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3: 57-62
- Humar M., Pohleven F. 2006a. Izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa I.del: Vpliv drevesne vrste, postopka zaščite in koncentracije baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov. Les, 58, 10 : 312-316
- Humar M., Pohleven F. 2006b. Solution for wood preservation: no.WO 2006/031207 A1. Geneva: World intellectual property organization.

- Humar M., Pohleven F. 2007. Izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa II.del: Vpliv časa in temperature med fiksacijo baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov. Les, 59, 1/2 : 33-36
- Humar M., Petrič M., Pohleven F., Despot R. 2003. Upgrading of spruce wood with ethanolamine treatment. Holz als Roh- und Werkstoff, 61: 29-34
- Humar M., Kalan P., Šentjerc M., Pohleven F. 2005. Influence of carboxylic acids on fixation of copper in wood impregnated with copper amine based preservatives. Wood science and technology, 39: 685-693
- Humar M., Pohleven F., Žlindra D. 2007a. Influence of the copper-ethanolamine solutions pH value on copper fixation in wood. Wood research, 52, 4: 29-35
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2007b. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. Building and environment, 42, 2: 578-583
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2007c. Fixation of copper-ethanolamine wood preservatives to Norway spruce sawdust. Acta chim.slov. 54, 1: 154-159
- Kayihan F. 1992. Method of perfusing a porous workpiece with a chemical composition using co-solvents. US Patent 5,094,892.
- Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 126 str.
- Lebow S.T. 2004. Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for residential constriction. V: Environmental Impacts of Preservative-Treated Wood Conference, 8.-10. Februar 2004, Florida: 11str.
- Lebow S.T., Morell J.J. 1993. Effect of steaming in treatability of Douglas.fir heartwood with sodium octaborate tetrahydrate. Fores Products Journal, 43, 4: 35-38
- Lehringer C., Hillebrand K., Richter K., Arnold M., Schwarze F. W. M. R., Militz H. 2010. Anatomy of bioincised Norway spruce wood. Inetrnational Biodeterioration & biodegradation, 64, 5: 345-355
- Leikola M. 1990. Zur Bedeutung der Fichte in Finnland und zu ihrer Verjüngung. Forstwissenschaftliches Centralblatt, 109, 162-167
- Lukens R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.
- Mantanis G.I., Young R.A., Rowell R.M. 1994. Swelling of Wood. Part II. Swelling in Organic Liquids. Holzforschung, 48, 480-490

- Morris P. I. 1991. Effect of treating schedule on double- density incised spruce-pine-fir. *Forest Products Journal*, 41, 6: 43-46
- Morsing N., Wong A.H.H., Imsgard F., Henriksen O. 2005. How to Document the Performance of Super-Critical Treated Wood in above Ground Situations? IRG-WP, 05-20316.
- Murphy R., McQuillan P., Jermer J., Peek R.D. 2004. Preservative treated wood as a component in the recovered wood stream in Europe – A Quntitative and qualitative review. *Management of recovered wood recycling, bioenergy and other options*, Thessaloniki, Greece, 169-189
- Nageli C.V. 1854. *Die Starkenkorner. Morphologische, physiologische, chemisch-physikalische und systematisch-botanische Nomographie*, Zurich.
- Pallaske M. 2006. The late notification of DCOIT for PT 8, an important contribution to the development of full organic wood preservatives for use class 4. Brussel, COST e37, 12 str.
- Petrič M., Kričej B., Humar M., Pavlič M., Tomašič M. 2004. Patination of cherry wood and spruce wood with ethanalamine and surface finishes. *Surf. coat. int. Part B*, 87, 149-156
- Peylo A., Willeitner H. 2001. Bewertung von Boraten als Holzschutzmittel. *Holz als Rohund Werkstoff*, 58: 476-482
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries -summary of the answers to the questionnaire – the last correction in February 1998. Brussel, COST E2: 2 str.
- Pohleven F. 2009. Konstrukcijska zaščita lesa pred škodljivci. V: *Gradnja z lesom, izziv in priložnost za Slovenijo*. Kitek-Kuzman M. (ur.). Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta: 96-100
- Pohleven F. 2007/2008. Študijsko gradivo pri predmetu Patologija lesa
- Pohleven F. 2008/2009. Študijsko gradivo pri predmetu Zaščita lesa
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci, *Nova proizvodnja*, 3, 94-97
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. *Forest products journal*, 50, 9: 12-19
- Rep G., Pohleven F. 2002. Wood modification – a promiing method for wood in vacuum. IRG/WP 04-40287: 8 str.

- Richardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122
- Richardson B.A. 1993. Wood Preservation. Second edition. London, E & FN Spon: 226 str.
- Rosner B., Mesner K., Tucker E., Bruce A. 1998. Improved preservative penetration of spruce after pre-treatment with selected fungi: fungal pre-treatment of pole sections. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 98-40117.
- Schober K. P., Auer C., Grüll G. 2006. Bakene und Terrassenbeläge aus Holz. Holzforschung Austria, 152 str.
- SIST ENV 1250-2: 1994. European Committee for Standardization. Wood preservatives – Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber – Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water: 16str.
- SIST EN 350-1: 1995. Trajnost lesa in lesnih izdelkov - Naravna trajnost masivnega lesa - 1. del: Navodila za osnove preskušanja in klasifikacije naravne trajnosti lesa: 20 str.
- SIST EN 350-2: 1995. Trajnost lesa in lesnih izdelkov - Naravna trajnost masivnega lesa - 2. del: Naravna trajnost in možnost impregnacije izbranih, v Evropi pomembnih vrst lesa 42 str.
- SIST EN 335-1: 2006. Trajnost lesa in lesnih proizvodov - Definicije razredov uporabe - 1. del: Splošno: 10 str.
- SIST EN 335-2: 2006. Trajnost lesa in lesnih proizvodov - Definicije razredov uporabe - 2. del: Uporaba pri masivnem lesu: 13 str.
- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Ford Worth, Saunders college publishing: 507 str.
- SpecialChem. 2010. Wax Emulsions Center
<http://www.specialchem4coatings.com/tc/wax/index.aspx?id=waxes> (19. Marec 2012)
- Suttie E., Englund F. 2008. Market chalanges – Outcome of a questionnaire. Buselj, COST e37: 21str.
- Tang J. Z., Naqvi Z., Akhtar N., Ali S., Wang W. 2010. The Effect of Solvents on the Morphologies of Disulfiram Copper (II) Complex. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 62(10): 1354-1355
- Teischinger A., Stingl R. 2002. Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte. Wien, Universität für Bodenkultur, Institut für Holzforschung: 226 str.

Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. *Holzforschung*, 25: 143-152

Thomason S.M., Pasek E.A. 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper adsorption. *The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP 97-30161*: 14 str.

Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. *Conservation of wood Artifacts*. Berlin, Springer: 578 str.

Ung Y.T., Cooper P.A. 2005. Copper stabilization in ACQ-D treated wood: retention, temperature and species effects. *Holz Roh- Werkstoff* 63: 186-191

Walker J.C.F., Butterfiel B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard, J.M. 1993. *Primary wood Processing; Principles and practice*, London, Chapman & Hall: 121-151

Wallis A.F.A. 1976. Reaction of lignin model compounds with ethanolamine. *Cellulose Chemistry and Technology*, 10: 345-355

Wolfmeier U. 2003. Waxes. V: *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. Bhonet M. (ed.). Vol.39, 3rd edition. Weinheim, Wiley-VCH: 136-161

Zhang J., Kamdem D.P. 2000a. EPR analysis of copper amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54: 343-348

Zhang J., Kamdem D.P. 2000b. Interactions of copper-amine with southern pine: retention and Migration. *Wood and Fiber Science*, 32, 4: 332-339

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Mihi Humarju za izbrano temo, njegovo pomoč, nasvete in kritike pri nastajanju diplomskega dela.

Zahvaljujem se tudi prof. dr. Franc Pohlevnu za strokovno opravljeno recenzijo diplomske naloge, somentorju dr. Boštjanu Lesarju za njegov čas in pomoč pri praktičnem delu in pregledovanje diplomskega dela in vsem, ki so prispevali k nastanku diplomske naloge.

Zahvaljujem se staršem, ker so mi omogočili študij in me pri tem podpirali in seveda za vso potrpežljivost, ki so mi jo izkazali. Zahvala gre tudi bratu Gašperju za pomoč in podporo med študijem, ter vsem kolegom, ki so mi polepšali študijska leta.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Ajda PAJOR

**VPLIV KEMIČNIH, KI POVZROČAJO
NABREKANJE CELIČNE STENE, NA
IMPREGNABILNOST SMREKOVINE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2012