

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tjaša KOROŠEC

**IZPIRANJE BAKER-ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV IZ
VENČASTO POROZNIH LESNIH VRST**

MAGISTRSKO DELO
Magistrski študij – 2. stopnja

**LEACHING OF COPPER-ETHANOLAMINE BASED
PRESERVATIVES FROM RING POROUS HARDWOODS**

M. Sc. THESIS
Master Study Programmes

Ljubljana, 2015

Magistrsko delo je zaključek magistrskega študija lesarstva – 2. stopnja. Opravljeno je bilo v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja magistrskega dela imenoval prof. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa doc. dr. Boštjana Lesarja.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Podpisana izjavljam, da je naloga rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Tjaša Korošec

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Du2
DK UDK 830*841
KG zaščita lesa/baker-etanolaminski pripravki/navzem/venčasto porozne lesne vrste/izpiranje bakra
AV KOROŠEC, Tjaša
SA HUMAR, Miha (mentor)/LESAR, Boštjan (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2015
IN IZPIRANJE BAKER-ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV
IZ VENČASTO POROZNIH LESNIH VRST
TD Magistrsko delo (Magistrski študij – 2. stopnja)
OP X, 61 str., 7 pregl., 28. sl., 39 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Les v 3. in 4. razredu izpostavitve ogrožajo številni abiotski in biotski dejavniki razgradnje. V naravi so ti procesi zaželeni in nujno potrebni, ko pa les uporabljamo v gospodarske namene, so procesi razgradnje nezaželeni in jih želimo čimbolj upočasniti. Ena od rešitev je impregnacija z baker-etanolaminskimi pripravki. Iz venčasto poroznih lesnih vrst smo izdelali vzorce in jih impregnirali z 2 koncentracijama zaščitnega pripravka Silvanolin. Vzorce smo izpirali v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008 in CEN/TS 15119-1:2008. Prvi je namenjen za izpiranje učinkovin iz lesa, ki je izpostavljen v 4. in 5. razredu uporabe; drugi pa za določanje učinkovin iz zaščitnega lesa, ki je izpostavljen v 3. razredu uporabe. Vzorcem smo spremljali vlažnost in vrednost pH izpirkov. S pomočjo spektroskopije XRF smo določili koncentracijo Cu v izpirkih ter izračunali delež izpranega Cu iz lesa. Vlažnost vzorcev je pri izpiranju v skladu z obema standardoma naraščala, le da smo pri izpiranju v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008 opazili dosti višje vlažnosti vzorcev kot pri izpiranju v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008. Pri lesnih vrstah, ki vsebujejo veliko ekstraktivov, smo opazili nizke pH vrednosti izpirkov. Rezultati kažejo na to, da koncentracija zaščitnega pripravka ni imela izrazitega vpliva na prodiranje v les. Zelo slabo prodiranje smo opazili pri vzorcih iz lesa robinije; pri hrastovih in kostanjevih je bilo prodiranje v les dobro, vendar se je zaradi omejenega števila reakcijskih mest v lesu veliko zaščitnega pripravka tudi izpralo. Ugotovili smo tudi, da je bilo izpiranje v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008 veliko bolj intenzivno kot izpiranje v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du2
DC UDC 830*841
CX wood preservation/copper-ethanolamine preservatives/impregnability/ring porous
hardwoods/copper leaching
AU KOROŠEC, Tjaša
AA HUMAR, Miha (supervisor)/LESAR, Boštjan (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and
Technology
PY 2015
TI LEACHING OF COPPER-ETHANOLAMINE BASED PRESERVATIVES
FROM RING POROUS HARDWOODS
DT M. Sc. Thesis
NO X, 61 p., 7 tab., 28 fig., 39 ref.
LA sl
AL sl/en
AB The wood in 3rd and 4th use class is endangered by numerous abiotic and biotic
degradation factors. These processes are essential for natural carbon cycle, but
when the wood is used for economic purposes, these processes of decomposition
are undesired, thus we would like to slow them down as much as possible. One of
the solutions for this is impregnation with copper-ethanolamine preservatives.
There were quite some studies performed on conifer wood, but there are no reports
for the hardwoods, particularly ring porous ones. Therefore, we have made
samples from ring porous hardwoods, impregnated them with 2 concentrations of
preservative solution Silvanolin. The samples were leached out according to the
CEN/TS 15119-2:2008 and CEN/TS 15119-1:2008 standards. The first one is
designed for leaching of wood in use class 4 and 5, the second for leaching of
active ingredients from wood in use class 3 applications. The moisture content of
wood and pH value of leachates were determined. Spectroscopy XRF was applied
in order to determine the Cu concentration in leachates. During the leaching, the
moisture content increased much higher in the samples leached according to use
class 4 and 5 procedure than those leached in class 3 procedure. Additionally lower
pH values of leachates were determined, due to extractives. The results show that
the concentration of active ingredients did not have a distinctive influence on
penetration. The lowest penetration was determined at samples made of robinia. At
samples made of oak and sweet chestnut the penetration was slightly better, but
due to the limited fixation sites in wood, significant percentage of retained active
ingredients were leached from wood. The leaching according to the standard
CEN/TS 15119-2:2008 was much more intensive then that according to the
standard CEN/TS 15119-1:2008.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK	IX
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 VENČASTO POROZNI LISTAVCI	2
2.1.1 Hrast – dob (<i>Quercus robur</i> L.)	2
2.1.1.1 Opis lesa	3
2.1.1.2 Lastnosti lesa	3
2.1.1.3 Uporaba lesa	3
2.1.2 Kostanj (<i>Castanea sativa</i> Mill.)	4
2.1.2.1 Opis lesa	4
2.1.2.2 Lastnosti lesa	4
2.1.2.3 Uporaba lesa	4
2.1.3 Robinija (<i>Robinia pseudoacacia</i> L.)	5
2.1.3.1 Opis lesa	5
2.1.3.2 Lastnosti lesa	5
2.1.3.3 Uporaba lesa	5
2.1.4 Jesen (<i>Fraxinus excelsior</i> L.)	6
2.1.4.1 Opis lesa	6
2.1.4.2 Lastnosti lesa	6
2.1.4.3 Uporaba lesa	7
2.2 IGLAVCI	7

2.2.1	Smreka (<i>Picea abies</i> Karst.)	7
2.2.1.1	Opis lesa	7
2.2.1.2	Lastnosti lesa	7
2.2.1.3	Uporaba lesa	8
2.3	DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	9
2.3.1	Abiotski dejavniki	9
2.3.2	Biotski dejavniki.....	10
2.4	KEMIČNA (BIOCIDNA) ZAŠČITA LESA.....	10
2.5	BAKROVI ZAŠČITNI PRIPRAVKI.....	11
2.5.1	Baker kot element in njegovo delovanje	11
2.5.2	Zaščitni pripravki na osnovi bakra	12
2.5.2.1	Klasični zaščitni pripravki na osnovi bakra	12
2.5.2.2	Novejši zaščitni pripravki na osnovi bakra	13
2.6	POSTOPKI IZPIRANJA.....	17
2.6.1	Standardni postopek izpiranja SIST ENV 1250-2 (1994)	17
2.6.2	Standardni postopek izpiranja SIST EN 84 (1994).....	17
2.6.3	Priporočilo OECD (2006)	18
2.6.4	Standardni postopek izpiranja CEN/TS 15119-1:2008	18
2.6.5	Standardni postopek izpiranja CEN/TS 15199-2:2008	18
2.7	TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD.....	19
2.7.1	Rentgenska fluorescenčna analiza (XRF)	19
2.7.2	Določanje vrednosti pH	20
3	MATERIALI IN METODE	21
3.1	MATERIALI.....	21
3.1.1	Zaščitni pripravek.....	21
3.1.2	Uporabljen les.....	22
3.2	METODE	22

3.2.1	Priprava vzorcev	22
3.2.2	Impregnacija vzorcev.....	24
3.2.3	Izpiranje vzorcev	26
3.2.3.1	Izpiranje v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008.....	26
3.2.3.2	Izpiranje v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008.....	27
3.2.4	Določanje vrednosti pH	28
3.2.5	Določanje vsebnosti bakra v izpirkih	29
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	30
4.1	MOKRI NAVZEM.....	30
4.2	VLAŽNOST VZORCEV MED IZPIRANJEM PO STANDARDU CEN/TS 15119-2:2008.....	31
4.3	VLAŽNOST VZORCEV MED IZPIRANJEM PO STANDARDU CEN/TS 15119-1:2008.....	33
4.4	pH VREDNOSTI IZPIRKOV MED IZPIRANJEM PO STANDARDU CEN/TS 15119-2:2008	35
4.5	pH VREDNOSTI IZPIRKOV MED IZPIRANJEM PO STANDARDU CEN/TS 15119-1:2008	38
4.6	DELEŽ IZPRANEGA BAKRA IZ IMPREGNIRANEGA LESA PO STANDARDU CEN/TS 15119-2:2008	41
4.7	DELEŽ IZPRANEGA BAKRA IZ IMPREGNIRANEGA LESA PO STANDARDU CEN/TS 15119-1:2008.....	48
5	SKLEPI	55
6	POVZETEK.....	57
7	VIRI.....	58

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Navzem zaščitnih pripravkov glede na razred ogroženosti (Hughes, 2004)....	14
Preglednica 2: Sestavine zaščitnega pripravka	21
Preglednica 3: Količina aktivnih učinkovin v zaščitnem pripravku glede na koncentracijo bakra v pripravku.	22
Preglednica 4: Vlažnost vzorcev med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-2:2008.	32
Preglednica 5: Vlažnost vzorcev med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-1:2008.	34
Preglednica 6: pH vrednosti izpirkov, ki smo jih pridobili med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-2:2008.....	37
Preglednica 7: pH vrednosti izpirkov, ki smo jih pridobili med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-1:2008.....	39

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Dejavniki razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990).....	9
Slika 2: Označevanje vzorcev.	23
Slika 3: Premazovanje čel.	23
Slika 4: Elektronska tehtnica Sartorius.	24
Slika 5: Vakuumsko – tlačna komora Kambič za impregnacijo.	25
Slika 6: Izpiranje vzorcev.....	26
Slika 7: Voda z izpirki.....	27
Slika 8: pH meter.	28
Slika 9: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF).....	29
Slika 10: Povprečen mokri navzem zaščitnega pripravka glede na lesno vrsto in koncentracijo zaščitnega pripravka.....	30
Slika 11: Vlažnost vzorcev med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-2:2008 v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.	33
Slika 12: Vlažnost vzorcev med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-1:2008 v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.	35
Slika 13: pH vrednost izpirkov, ki smo jih pridobili med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-2:2008 v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.	38
Slika 14: pH vrednosti izpirkov, ki smo jih pridobili med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-1:2008 v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.	40
Slika 15: Delež izpranega bakra iz jesenovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.	41
Slika 16: Delež izpranega bakra iz hrastovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.....	42
Slika 17: Delež izpranega bakra iz vzorcev robinije v odvisnosti od časa izpiranja.	43
Slika 18: Delež izpranega bakra iz kostanjevih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.	44
Slika 19: Delež izpranega bakra iz smrekovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.....	45
Slika 20: Delež izpranega bakra iz vzorcev robinijevih kolov v odvisnosti od časa izpiranja.	46

Slika 21: Delež izpranega bakra skozi celotno obdobje izpiranja v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.	47
Slika 22: Delež izpranega bakra iz jesenovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.	48
Slika 23: Delež izpranega bakra iz hrastovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.	49
Slika 24: Delež izpranega bakra iz vzorcev robinije v odvisnosti od časa izpiranja.	50
Slika 25: Delež izpranega bakra iz kostanjevih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.	51
Slika 26: Delež izpranega bakra iz smrekovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.	52
Slika 27: Delež izpranega bakra iz vzorcev robinijevih kolov v odvisnosti od časa izpiranja.	53
Slika 28: Delež izpranega bakra skozi celotno obdobje izpiranja v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.	54

1 UVOD

Les na prostem je izpostavljen številnim abiotskim in biotskim dejavnikom razgradnje. Le ti vplivajo na relevantne lastnosti lesa. V naravi so ti procesi zaželeni in nujno potrebni, kadar pa les uporabljamo v gospodarske namene, so procesi razgradnje nezaželeni in jih želimo čim bolj upočasniti.

Ena od možnosti zaščite lesa je impregnacija lesa z baker-etanolaminskimi pripravki. Kadar uporabljamo zaščitne pripravke za zaščito lesa na prostem, je zelo pomembno, da se ti vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Dobra vezava v les je pomembna zaradi zanesljivosti zaščite kot tudi zaradi okoljevarstvenih razlogov.

Večina testov z baker-etanolaminskimi pripravki je bila opravljena na neodpornem lesu smreke in bukve ter na beljavi bora. Pri tem pa se postavlja vprašanje, kakšna je vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les z visokim deležem ekstraktivov. Baker-etanolaminski pripravki se lahko vežejo s fenolnimi spojinami, zato bi se utegnili skupaj z ekstraktivi sprati iz lesa. V tem primeru, bi bila uporaba nesmiselna in okoljsko neprimerna.

Cilj magistrskega dela je določiti prodiranje in vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v venčasto porozne lesne vrste.

2 PREGLED OBJAV

V okviru naše naloge smo uporabili les jesena, hrasta, robinije, kostanja in smreke, zato v naslednjih poglavjih podajamo opise omenjenih lesnih vrst.

Les listavcev lahko delimo na podlagi različnih kriterijev. Eden izmed najpogostejših je delitev na podlagi razporeditve trahej po preseku branike. Traheje so najznačilnejši elementi lesa listavcev in omogočajo aksialni transport vode. Posamezna traheja je členjena cev nedoločene dolžine, sestavljena iz osnega niza trahejnih členov. V krajnih stenah elementov, ki se stikajo, se nahajajo perforirane ploščice. Prečno prerezano trahejo imenujemo pora. V prečnem prerezu so traheje lahko razporejene difuzno, pol-venčasto ali venčasto.

Pri difuzno poroznih vrstah so približno enako velike traheje enakomerno razporejene po braniki. Pri pol-venčasto poroznih vrstah so traheje ranega lesa znatno večje kot v kasnem lesu ali pa so mnogo številčnejše od trahej v kasnem lesu. Pri venčasto poroznih vrstah so traheje ranega lesa znatno večje od trahej kasnega lesa.

Venčasta poroznost predstavlja prilagoditev na sredozemsko klimo, z deževnimi zimami in sušnimi poletji. Traheje ranega lesa spomladi, ob ugodni temperaturi in visoki vlažnosti tal dobro in hitro oskrbijo krošnjo z vodo. Ko pa nastopi sušno poletje, za oskrbo rastline z vodo zadostujejo bistveno manjše traheje kasnega lesa (Čufar, 2006).

2.1 VENČASTO POROZNI LISTAVCI

Med venčasto porozne evropske listavce sodijo jesen, hrast, brest, robinija in domači kostanj.

2.1.1 Hrast – dob (*Quercus robur* L.)

Hrast dob je do 40 m visoko in do 2,5 m debelo listopadno drevo. Najbolje raste na globokih peščenih, ilovnatih ali glinenih, mineralno bogatih, slabo prezračenih, humoznih tleh s podtalnico. Dočaka izredno visoko starost. Pri najstarejših drevesih jo ocenjujejo nad 1000 let. Deblo v sestoji je ravno, polnolesno in visoko brez vej, kar je redkost med listavci. Dob je razširjen po skoraj vsej Evropi. V Sloveniji je dob avtohtona vrsta. Vendar so njegovo rastišče skrčili zaradi kmetijstva, saj so na njegovem rastišču našli

najprimernejše obdelovalne površine. Največje še ohranjene dobrane pri nas so v Krakovskem gozdu pri Kostanjevici na Krki, na njegove sestoje naletimo tudi v Prekmurju, predvsem ob Muri in Ledavi. Ostanke dobrav so tudi ob Dravi in po Dravskem polju vse do Slovenske Bistrice. Na dob naletimo še ob Pesnici, v Celjski kotlini, ob Paki in na Koroškem ob Meži, Mislinji in Dravi, ponekod med Ljubljano in Kranjem ter na Ljubljanskem barju. Pojavlja se tudi na Notranjskem v okolici Logatca in Hotedršice ter na Planinskem polju, v Postojnski kotlini in v Vipavski dolini. Našli so ga tudi ob Soči med Tolminom in Kobaridom (Brus, 2008).

2.1.1.1 Opis lesa

Hrastovina ima obarvano jedrovino (črnjavo), ki se ostro loči od beljave. Beljava je ozka in rumenkasto bela. Jedrovina je svetlorjava in na svetlobi potemni. Sveže prerezane površine imajo rdečkast odtenek. Poleg komaj vidnih trakov, se pojavljajo tudi zelo široki (nad 1mm) in visoki (do 1 cm), ki se na tangencialnih površinah vidijo kot dolge svetle proge, na radialnih pa kot izrazita zrcala (Čufar, 2006).

2.1.1.2 Lastnosti lesa

Les je gost in trd ($\rho_0 = 390 - 930 \text{ kg/m}^3$). Gostota zelo niha v odvisnosti od rastišča, rastnih posebnosti in starosti. Širše ko so branike, gostejši, trdnejši in trši je les. Les z ožjimi branikami je redkejši in mehkejši. Za jedrovino je značilna izjemna naravna trajnost. Beljava je neodporna, zato jo pogosto odstranijo, ali jo ustrezno zaščitijo. Med sušenjem je nagnjen k zvijanju in pokanju (Čufar, 2006).

2.1.1.3 Uporaba lesa

Na trgu je na razpolago kot hlodovina, žagan les in furnir. Ločimo mehko in trdo hrastovino. Mehka hrastovina se uporablja za pohištvo, rezbarske in stružene izdelke ter pode. Trda hrastovina pa za gradbene in konstrukcijske namene (Čufar, 2006).

2.1.2 Kostanj (*Castanea sativa* Mill.)

Evropski pravi ali domači kostanj je do 35 m visoko in 3 m debelo listopadno drevo. Dočaka visoko starost, pri najstarejših drevesih jo ocenjujejo na več kot 2500 let. Je ena najbolj kisloljubnih drevesnih vrst. Izvira iz Sredozemlja, vendar so ga po Evropi razširili že tako dolgo tega, da je njegovo naravno razširjenost nemogoče natančno ugotoviti. Evropski pravi kostanj je v Sloveniji skoraj gotovo razširjen samoniklo, to potrjujejo tudi najdbe peloda izpred nekaj tisoč let na Koprskem. Razlikujemo dve glavni območji razširjenosti: jedro prvega, celinskega območja je spodnje Posavje, od koder se je razširil v Haloze, Slovenske gorice, na Goričko, Gorenjsko in ob Savi vse do Mojstrane, ob toku Drave, pogost je v Beli krajini. Jedro drugega, precej manjšega submediteranskega območja je svet ob spodnjem toku Soče, od koder se je prek manjših nahajališč čez Kras razširil v Brkine in naprej proti Istri (Brus, 2008).

2.1.2.1 Opis lesa

Kostanjevina ima obarvano jedrovino (črnjavo). Jedrovina je v svežem stanju sivorumena, kasneje potemni do svetlo- oz. temnorjave barve. Beljava je ozka, umazanobela do rumenkasta. Les je podoben lesu doba in gradna vendar se od njiju loči po zelo ozkih, nerazločnih trakovih (Čufar, 2006).

2.1.2.2 Lastnosti lesa

Dokaj gost les ($\rho_0 = 530 - 590 \text{ kg/m}^3$). Občasno ga zamenjujejo s hrastom. Žagan les je treba pazljivo zlagati ob uporabi svežih letev. Jedrovina je zelo odporna proti glivam, ne pa proti insektom. Les ni odporen proti atmosferilijam. V stiku s kovinami in vodo lahko pride do obarvanja. Les je biološko aktiven in povzroča dermatitis. Suši se dobro, a počasi in je le malo nagnjen k zvijanju (Čufar, 2006).

2.1.2.3 Uporaba lesa

Na trgu je na razpolago predvsem kot žagan les in furnir (Čufar, 2006).

Kostanjev les je podoben hrastovemu in je široko uporaben, na primer v gradbeništvu, sodarstvu, za telekomunikacijske drogove, železniške pragove. Les in skorja vsebujeta kar do 10 % ekstraktivov, zato veliko lesa porabijo za proizvodnjo tanina (Brus, 2008).

2.1.3 Robinija (*Robinia pseudoacacia* L.)

Robinija, ki jo pogosto napačno imenujejo akacija, je do 30 m visoko listopadno drevo. Najbolje raste na rahlih, globokih in rodovitnih peščenih tleh. Je severnoameriška drevesna vrsta. V Evropo jo je leta 1600 prinesel francoski botanik J. Robin. Danes je ob evkaliptih najpogostejše gojena drevesna vrsta na svetu. V Sloveniji se je v gozdnem prostoru tako uspešno vključila med domače rastje, da je danes najpogostejša tuja drevesna vrsta pri nas. Nekoč so jo sadili zaradi lesa, čebelje paše in utrjevanja nestabilnih rastišč. Na mnogih rastiščih se danes širi tudi subspontano. Raste po nižinah in gričevju do okrog 600 m n.v. po skoraj vsej Sloveniji, največ v sredozemskem in panonskem svetu, redkeje tudi v toplih predelih dinarskega sveta. Ponekod se močno razrašča med avtohtono rastlinstvo in postaja nadležna (Brus, 2008).

2.1.3.1 Opis lesa

Les robinije ima obarvano jedrovino (črnjavo). Jedrovina z leskom je rumenorjava do zelenkastorjava, ki kasneje potemni v zlatorjavo. Beljava je ozka, rumenobela do svetlorumena (Čufar, 2006).

2.1.3.2 Lastnosti lesa

Les je zelo trd in gost ($\rho_0 = 540 - 870 \text{ kg/m}^3$). Krči se zmerno. Les je trd in trdnejši od hrastovine, elastičen in zelo upogljiv kot tudi žilav. Odporen do zelo odporen proti atmosferilijam, glivam in insektom. Impregnira se zelo težko. Lesni prah je dražeč in lahko povzroča dermatitis in vnetje sluznice. Sušenje poteka zmerno in počasi. Les je nagnjen k zvijanju in pokanju (Čufar, 2006).

2.1.3.3 Uporaba lesa

Naprodaj predvsem kot žagan les. Samo posamezni primerki brez napak kot rezan furnir (Čufar, 2006).

Les robinije uporabljajo v kolarstvu kot gradbeni les, za železniške pragove in kot jamski les, ker pri obremenitvah glasno poka. Primeren je za ročaje orodij, za gradnjo mostov, ladij ali sodov. Uporaben je za kurjavo in daje kakovostno oglje. Zaradi poganjkov iz panja robinijo uporabljajo za pridelovanje vinogradniških kolov (Brus, 2008).

Zaradi dobre naravne odpornosti jedrovine v zadnjem času les vse bolj uporabljajo za vrtno pohištvo (Čufar, 2006).

2.1.4 Jesen (*Fraxinus excelsior* L.)

Veliki jesen je do 40 m visoko in do 1 m debelo listopadno drevo. Raste na različnih, tako kislih kot bazičnih rastiščih, najbolje pa na globokih, mineralno bogatih, svežih do humoznih tleh. Je značilna evropska vrsta, naravno je razširjen po vsej Evropi razen v dveh tretjinah Skandinavije in v južnem delu Pirenejskega polotoka. Samonikel je po vsej Sloveniji od nižin do subalpinskega pasu oziroma do gozdne meje, čeprav je nad 1000 m n. v. redek. V gričevju in v gorskih gozdovih je najpogostejši v posebni združbi plemenitih listavcev, skupaj z gorskim javorjem, gorskim brestom, lipo, lipovcem ter bukvijo in jelko (Brus, 2008).

2.1.4.1 Opis lesa

Včasih se beljava in jedrovina barvno ne ločita, priložnostno pa je prisoten temnejši diskoloriran les. Beljava je zelo široka, belkasta ali rumenkasta. Diskoloriran les je svetlorjav, pogosto belorjavo progast, tudi olivne barve (t.i. olivni jesen) (Čufar, 2006).

2.1.4.2 Lastnosti lesa

Variabilnost gostote ($\rho_0 = 410 - 820 \text{ kg/m}^3$) in ostalih lastnosti je precejšna in je v veliki meri odvisna od rastišča. Les je trd, trden in žilav, krči se zmerno in ima dobro stabilnost. Je zelo elastičen in ima dobre dinamične trdnostne lastnosti. Je le malo odporen proti atmosferilijam in neodporen proti biološkim škodljivcem, posebno na prostem. Svež les ima značilen aromatičen sladkast vonj. Tehnično sušenje poteka dobro, vendar počasi ter brez posebnih napak.

2.1.4.3 Uporaba lesa

Naprodaj je predvsem kot žagan les. Iz posebno dekorativnih primerkov izdelujejo rezan furnir. Možno je tudi luščenje furnirja (Čufar, 2006).

Les je primeren za izdelavo pohištva in parketa. Prenese hude obremenitve. Iz jesenovine izdelujejo ročaje orodij in različne vrste športnih rekvizitov. Najbolj je cenjen elastičen in dolgovlaknat les iz vlažnih rastišč. Njegovo nasprotje je jesen z apnenčaste podlage, njegov les ima krajša vlakna in je manj elastičen (Brus, 2008).

Za primerjavo smo vključili še les iglavcev. V Sloveniji se smrekovina najpogosteje uporablja v gradbene namene. Zato je v tej nalogi uporabljena kot referenca.

2.2 IGLAVCI

2.2.1 Smreka (*Picea abies* Karst.)

Navadna smreka je vednozeleno, do 50 m visoko in do 2 metra debelo iglasto drevo. Včasih doseže izjemne dimenzije. Je zelo prilagodljiva vrsta s široko ekološko amplitudo. V Sloveniji je naravnih rastišč navadne smreke malo, saj smrekovja predstavljajo le 1,4 % vseh gozdnih rastišč, razširjena pa so le v Alpah in Dinaridih (Brus, 2008).

2.2.1.1 Opis lesa

Smrekovina ima neobarvano jedrovino, ki se od beljave barvno ne loči. Les je večinoma rumenkastobel, v starosti tudi rumenkastorjav. Branike od ozkih do zelo širokih, so razločne. Skobljane površine imajo svilnat lesk. Svež les diši po smoli. Pogost je pojav smolnih žepkov (Čufar, 2006).

2.2.1.2 Lastnosti lesa

Gostota smrekovine je nizka do srednja ($\rho_0 = 300 - 640 \text{ kg/m}^3$), krčenje je zmerno. Je elastična in trdna, suši se brez težav, lahko se cepi in lepo se lušči. Les je le malo nagnjen k zvijanju in pokanju in se z lahkoto obdeluje z ročnimi orodji ali strojno.

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 ob stiku smrekovino ne korodira, vendar se les sivkasto obarva. Nezaščiten les je le zmerno odporen proti atmosferilijam in neodporen proti insektom in glivam. Pri uporabi na prostem mora biti zato smrekovina pravilno vgrajena in zaščiten oziroma površinsko obdelana. V primerjavi z borovino se bistveno slabše impregnira (Čufar, 2006).

2.2.1.3 Uporaba lesa

Smrekovina je naprodaj kot hlodovina, žagan les in furnir (Čufar, 2006).

Je mehek, elastičen in v Sloveniji daleč najpogostejši les, uporabljen v gradbeništvu, pohištveni industriji, papirni industriji in celo pri izdelavi glasbil. Iz najboljše smrekovine z enakomernimi in ozkimi branikami (t.i. resonančni les s posebnimi akustičnimi lastnostmi) izdelujejo ohišja godal. V Sloveniji raste najboljša resonančna smrekovina na Jelovici, Pokljuki in nad Drago na Kočevskem. Iz smrekovih iglic pridobivajo eterična olja, skorjo uporabljajo za strojenje, iz smreke pridobivajo tudi terpentini (Brus, 2008).

2.3 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les kot organska snov razpada zaradi različnih dejavnikov v anorgansko. Vsi ti dejavniki imajo v naravi na splošno pozitivno vlogo, ker bi se brez njihovih vplivov organska snov kopičila in onemogočila rast rastlin, ki za razvoj potrebujejo anorgansko snov (Kervina-Hamović, 1990). Kadar pa les uporabljamo v gospodarske namene, želimo razgradnjo lesa čim bolj omejiti ali popolnoma preprečiti.

Razkroj lesa povzročajo abiotski in biotski dejavniki (Slika 1).



Slika 1: Dejavniki razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990)

2.3.1 Abiotski dejavniki

Abiotski dejavniki so dejavniki nežive narave, kot so vremenski vplivi, mehanske sile, kemikalije in ogenj.

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 ter reliefnosti površine lesa (Pohleven, 2009).

2.3.2 Biotski dejavniki

Hitrejše in bolj drastične poškodbe pa na lesu povzročajo biotski dejavniki. To so dejavniki žive narave, med katere prištevamo glive, insekte, bakterije, morske škodljivce in človeka.

Ti dejavniki lahko že v nekaj tednih ali mesecih močno razvrednotijo ali pa celo uničijo les in lesne izdelke. Lesne glive les uničujejo kemijsko, insekti pa mehansko.

Lesne glive ob ugodnih pogojih (primerno vlažen les in temperatura) okužijo les s trosi. Podgobje, ki požene iz troša, prodre v notranjost in s pomočjo encimov razkraja sestavine lesa. Nekatere glive, kot na primer plesni ter glive modrivke, povzročajo le barvne spremembe lesa, prave razkrojevalke pa lahko les popolnoma uničijo in govorimo o trohnobi (Pohleven, 2009).

Insekti poškodujejo les z vrtanjem rogov, saj v njem živijo, z njim zadovoljujejo potrebo po hrani in bivališču, varuje pa jih tudi pred zunanjimi vplivi. Beljava je v primerjavi z jedrovino veliko ugodnejša za insekte, saj vsebuje bistveno večji delež hranilnih snovi (beljakovin, škroba, sladkorjev) (Vranjek, 2009).

2.4 KEMIČNA (BIOCIDNA) ZAŠČITA LESA

O biocidni zaščiti govorimo takrat, ko v les vnesemo potrebno količino aktivnih učinkovin, ki so strupene za posamezne lesne škodljivce. Na ta način les umetno konzerviramo in mu podaljšamo trajnost, za lesne škodljivce pa postane odbijajoč ali celo strupen. To vrsto zaščite lesa uporabljamo predvsem na tistem lesu, ki bo med uporabo na prostem in v neposrednem stiku z zemljo. Najkakovostnejšo zaščito lesa dosežemo s pravilno izbiro biocidnega pripravka, ki je registriran. Na trgu so biocidi, ki bistveno podaljšajo življenjsko dobo lesa na prostem (Vranjek, 2009).

Biocidi so aktivne snovi, namenjene za uničevanje, odvrčanje, preprečevanje delovanja, ali za kakršenkoli drugačen vpliv na škodljive organizme na kemijski ali biološki način. Gre za snovi, ki se uporabljajo za kontrolo neželenih organizmov.

Biocidni pripravek 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.

Biocidne pripravke pa moramo na takšen ali drugačen način vnesti v les. Najenostavneje to storimo s premazovanjem, vendar pri tem postopku zaščite aktivne učinkovine prodrejo le milimeter ali dva globoko. Zato je ta postopek zaščite primeren le za les, ki ga bomo uporabljali v prvem in drugem razredu izpostavitve. Bistveno boljši navzem in globino prodora aktivnih sestavin dosežemo s potapljanjem daljšim od 30 min. Najbolj učinkoviti so vakuumsko/tlačni kotelski postopki. Le s temi postopki lahko zagotovimo, da zaščitni pripravki prodrejo več kot en cm v les, in s tem zadostimo zahtevam standarda za uporabo zaščitene lesa v stiku z zemljo (Humar, 2009).

2.5 BAKROVI ZAŠČITNI PRIPRAVKI

2.5.1 Baker kot element in njegovo delovanje

Baker je v naravi vsepovsod prisoten element. Oblika, v kateri nastopa, pa je odvisna od mnogih dejavnikov, kot so: vrednost pH, redoks potencial, vrsta tal oziroma sedimentov, trdota vode in prisotnost organizmov (Flemming in Trevors, 1989). Je eden izmed sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za rast gliv in rastlin. Višje koncentracije spojin bakra pa delujejo fungicidno (Gupta, 1979).

Kljub dolgi in množični uporabi bakrovih biocidov v fungicidne namene njihovo delovanje na glive še ni v celoti raziskano (Richardson, 1997). Znano je, da mora biti bakrova aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju, da deluje fungicidno oziroma fungistatično. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot rezervoar, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološko aktivni obliki (Humar, Pohleven, 2005).

Težke kovine v živih celicah povzročijo poškodbe, ki so rezultat usklajenih učinkov. Z oksidacijo funkcionalnih skupin blokirajo ali deaktivirajo delovanje encimov (Lukens, 1971), reagirajo z nekaterimi drugimi pomembnimi kovinami tako, da jih odstranijo ali nadomestijo iz mitohondrijev ter vakuol (Gadd, 1993) ali negativno vplivajo na permeabilnost membrane celic (Hughes, 1999). Stopnja poškodbe je odvisna od organizma, oblike bakrove spojine in njene koncentracije ter različnih fizikalno-kemijskih vplivov (Humar in Pohleven, 2005). 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). Pri posrednem vplivu pa baker povzroči nastanek prostih

radikalov, ki lahko sprožijo verižno reakcijo depolimerizacije makromolekul (Greco in sod., 1990). V manjši količini ti radikali ne predstavljajo problema, saj jih celica z encimi (antioksidanti) nevtralizira. Baker pa povzroči, da je teh oksidantov preveč, da bi jih antioksidanti izničili (Humar, Pohleven, 2005).

2.5.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra

Zaščitni pripravki na osnovi bakra so relativno poceni in sorazmerno varni v primerjavi z drugimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997). Zaščitni pripravki, ki vsebujejo bakrove spojine, ščitijo les tako pred glivami kot tudi pred algami. Poleg tega preprečujejo tudi usidranje morskih škodljivcev na podvodne dele ladij in lesenih konstrukcij. Letno se za zaščito lesa porabi več kot 100.000 ton bakrovih pripravkov (Preston, 2000). Razlogov za to je več:

- bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah učinkoviti za glive, bakterije in alge, na višje rastline ne vplivajo, v nizkih koncentracijah pa je baker celo nujen za njihovo rast in razvoj (Gupta, 1979),
- zaščitni pripravki na osnovi bakra so relativno poceni in sorazmerno varni 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),
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezane večje potrebe po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

2.5.2.1 Klasični zaščitni pripravki na osnovi bakra

V preteklosti so za zaščito lesa večinoma uporabljali bakrove pripravke v kombinaciji s kromom in arzenom. Vodno raztopino bakrovega sulfata, natrijevega dikromata in arzenovega pentoksida so po sestavinah poimenovali CCA. V letu 1998 je proizvodnja pripravkov CCA znašala 100.000 ton. Drugih anorganskih zaščitnih pripravkov so v istem

letu proizvedli le 15 000 ton (Humar in Pohleven, 2005). Dodatek arzena v pripravke je izboljšal tako fiksacijo bakra in kroma kot tudi odpornost s CCA zaščitenega lesa proti termitom in tolerantnim izolatom gliv (Richardson, 1993). Večji delež arzena se uporablja tam, kjer je les bolj izpostavljen insektom. V stiku z zemljo, kjer je nevarnost napada insektov manjša, pa je slabše vezanega arzena manj, več pa je kroma in bakra.

Arzenovih spojin pa niso dodajali le zaščitnim pripravkom na osnovi kromovih in bakrovih spojin temveč tudi pripravkom na osnovi bakrovih spojin in amoniaka. Ko iz impregniranega lesa amoniak izhlapi, v lesu ostanejo netopni kompleksi bakra oziroma cinka z amoniakom. Večjega razmaha zaradi dražече vonja amoniaka in neugledne površine zaščitenega lesa niso doživeli (Humar, 2004).

Uporaba arzena za zaščito lesa je v skladu z direktivo o biocidih (BPD 98/08/EC) zaenkrat še vedno dovoljena. Vendar pa uporabo arzena v EU omejujejo druge direktive. Arzen je dovoljeno uporabljati edino še za zaščito telekomunikacijskih drogov, infrastrukture in lesa v stiku z morsko vodo.

Danes so na trgu na voljo številni zaščitni pripravki, ki ne vsebujejo arzenovih spojin. Najbolj razširjeni so pripravki, v katerih so arzenove spojine nadomestili z borovimi. Imenujemo jih CCB pripravki (Humar, Pohleven, 2005). Nekateri proizvajalci pa namesto arzena uporabljajo fosfor (Jermer, 2004).

Poleg vodotopnih so za zaščito lesa veliko uporabljali tudi bakrove karboksilate, topne v lak bencinu (Humar, Pohleven, 2005). Bakrov naftenat je bil prvi kovinski karboksilat uporabljen kot fungicid. Slaba stran naftenatov je, da so topni le v organskem topilu, da nekateri obarvajo les ter so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi (Garafol in Pohleven, 1999).

2.5.2.2 Novejši zaščitni pripravki na osnovi bakra

Znano je, da so v preteklosti uporabljali zaščitne pripravke na osnovi bakrovih spojin in amoniaka. V novejših pripravkih pa so amoniak uspešno nadomestili amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombinirajo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki rabijo tudi kot sekundarni fungicidi. Les, zaščiten s pripravki na osnovi aminov in bakra, v določenih

primerih lahko vgrajujemo tudi v zemljo. Večina novejših pripravkov je manj učinkovitih, kot sta klasična pripravka CCA in CCB, zato moramo les prepojit z večjo količino zaščitnih učinkovin. Iz preglednice 1 vidimo, da je za zaščito lesa potreben najmanjši navzem pri pripravkih CCA. Ker se bodo pri večjih navzemih sproščale iz lesa tudi večje količine težkih kovin, se postavlja vprašanje ali je uvedba novih zaščitnih pripravkov res vedno najboljša rešitev (Humar, Pohleven, 2005).

Preglednica 1: Navzem zaščitnih pripravkov glede na razred ogroženosti (Hughes, 2004)

Zaščitni pripravek	Razred izpostavitve	Suhi navzem [kg/m ³]
CCA	III	4
	IV	6,4
CCB	III	6
	IV	9
ACQ (Cu, Quat)	III	12
	IV	36
Tanalith E*	III	9
	IV	18
Cu-HDO*	III	12
	IV	24

*ACQ, Tanalith E in Cu-HDO sta baker-etanolaminska pripravka

Vezava in izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov

Bakrove učinkovine se za zaščito lesa ne uporabljajo samostojno, ker se iz lesa izpirajo. Danes se v številnih komercialnih pripravkih uporablja etanolamin, ki je močno izboljšal lastnosti bakrovim pripravkom. Kljub temu, da se baker-etanolaminski pripravki za zaščito lesa uporabljajo že skoraj dve desetletji, podroben mehanizem vezave teh pripravkov v les

še ni v celoti pojasnjen. V literaturi je moč zaslediti naslednje možne oblike fiksacije zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in aminov:

- izmenjava ligandov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloz, pri tem pa se sprost ena ali več molekul amina (Thomason in Pasek, 1997),
- med impregnacijo se zaradi spremembe pH nevtralni kompleksi bakra in etanolamina nabijejo ter reagirajo s karboksilnimi in hidroksilnimi skupinami lignina in polioz,
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod. 1993),
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972; Humar, 2006).

Na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa vplivajo različni dejavniki, kot so:

- sestava in koncentracija baker-etanolaminskega pripravka,
- tip vode s katero izpiramo les,
- čas in temperatura fiksacije pripravka,
- drevesna vrsta,
- in postopek zaščite.

Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les je navadno slabša (povprečna izpirljivost: 1,6 – 20 %) od vezave klasičnih zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in kroma (povprečna izpirljivost: 0,1 – 0,5 %). Vezavo bakrovih spojin lahko izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Na splošno velja, da nižja kot so razmerja, boljša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih molsko razmerje med bakrom in etanolaminom znaša 1 : 2,5 do 1:6 (Zhang in Kamdem, 2000; Humar, 2006). Presežek etanolamina bistveno poslabša vezavo baker-etanolaminskih kompleksov v les, kajti med reakcijo etanolamina z lesom nastanejo prosti radikali, ki depolimerizirajo predvsem lignin (Petrič in sod., 2004). Med izpiranjem se ti depolimerizirani fragmenti lignina izperejo iz lesa, zato se masa lesa po izpiranju zmanjša (Humar in sod., 2003).

Poleg sestave zaščitnih pripravkov ima na vezavo v les velik vpliv tudi koncentracija zaščitnih pripravkov. Najboljšo fiksacije so določili pri pripravkih, ki so vsebovali 0,25 % Cu. Če les impregniramo z manj koncentriranimi pripravki, se zaradi velike pufrske kapacitete lesa (Albert in sod., 1999) pH sistema pomakne od bazičnih proti nevtralnim vrednostim, kar se kaže v slabši vezavi v les. Če pa 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. 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 izpiranja iz lesa (Humar, 2006).

Lastnosti vode za izpiranje pa ne vplivajo bistveno na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. Ne glede na to, ali za izpiranje uporabimo destilirano, rečno, morsko ali navadno vodovodno vodo, je izpiranje bakrovih učinkovin primerljivo (Humar, 2006).

Vezava zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina je bistveno hitrejša kot vezava pripravkov na osnovi bakra in kroma (Richardson, 1993). To trditev lahko pojasnimo s tem, da se je po končani impregnaciji iz lesa izpralo le 6,5 % navzetega bakra. Iz lesa, impregniranega s pripravki na osnovi bakra in kroma, pa se je takoj po impregnaciji izpralo kar 32 % Cu (Humar, 2006).

Hkrati pa povišana temperatura negativno vpliva na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov. Iz vzorcev, impregniranih s pripravkom na osnovi bakra in etanolamina ($C_{Cu} = 0,25\%$), sušenih pri sobni temperaturi, se je izpralo 1,6 % bakrovih spojin, medtem ko se je iz vzorcev, sušenih pri 103 °C, izpralo skoraj desetkrat več bakra (14,7 %) (Karlo, 2006). Depolimerizacija lignina poteka pri višjih temperaturah bistveno hitreje kot pri sobni (Claus in sod., 2004), kar se kaže tudi v večjem izpiranju bakra iz lesa. Za dobro fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov je potrebna ustrezna visoka vlažnost lesa (Cao in Kamdem, 2004). Če voda iz lesa prehitro izhlapi, je vezava Cu v les slabša (Humar, 2006).

Baker-etanolaminski pripravki pa se ne vežejo v vse lesne vrste enako učinkovito. Razlike med drevesnimi vrstami so večje pri bolj koncentriranih pripravkih, pri manj koncentriranih pa je vezava primerljiva (Humar, 2006).

Tudi postopek, s katerim vnašamo omenjene zaščitne pripravke v les, vpliva na kvaliteto fiksacije. Načeloma se iz premazanih vzorcev izpere večji delež bakrovih učinkovin kot iz vakuumsko impregniranih ali potapljanih vzorcev (Humar in sod. 2007). Najmanj bakra se izloča iz vzorcev, ki se jih 24 ur potaplja v vodni raztopini bakra in etanolamina. Med potapljanjem v les zaradi relativno počasne difuzije prodre manj biocidnih pripravkov kot med vakuumsko impregnacijo, zato imajo bakrove učinkovine na voljo dovolj reakcijskih mest (Humar, 2006).

2.6 POSTOPKI IZPIRANJA

V laboratorijih je določanje izpiranja biocidov iz lesa, poleg testov učinkovitosti, najpogostejši postopek (Hughes, 1999). V ta namen uporabljamo več različnih metod, ki se razlikujejo od starejših. Starejše metode so bile razvite za zaščitne pripravke na osnovi bakrovih, kromovih in arzenovih spojin, ki so se odlično vezali v les (Willeitner in Peek, 1998). Pri starejšem postopku izpiranja (DIN 52172-2 (1972)), so vzorce pred izpiranjem zdrobili v iveri. S tem je bila izpiranju izpostavljena bistveno večja površina lesa kot v realnih razmerah. Prednost tega postopka je bila, da so lahko natančneje določili, kolikšen delež aktivnih učinkovin je reagiral s funkcionalnimi skupinami lesa. V devetdesetih letih dvajsetega stoletja so zaščitne pripravke na osnovi kromovih spojin počasi pričeli nadomeščati baker-etanolaminski pripravki (Humar, 2004). Zato so razvili nove standardne postopke izpiranja.

2.6.1 Standardni postopek izpiranja SIST ENV 1250-2 (1994)

Standard je namenjen izpiranju učinkovin iz lesa v stiku z zemljo. Pri tem postopku vzorcev pred izpiranjem ne zmeljemo, temveč izpiramo cele. Ker so vzorci razmeroma majhni in imajo v primerjavi z realnim lesom večji delež aksialnih površin, je treba čela pred izpiranjem zatesniti z voskom ali epoksidnim premazom. Ta metoda je realnejša, saj ovrednoti tudi hidrofobne učinke površine.

2.6.2 Standardni postopek izpiranja SIST EN 84 (1994)

Ta standard predpisuje, da vzorce na začetku izpiranja, s pomočjo vakuumu, v celoti prepojimo z vodo in tako močno pospešimo izpiranje. Vzorce nato namakamo v vodi dva

tedna in vmes menjamo vodo. Ta test je namenjen predvsem testiranju pred biološkim testiranjem in je trenutno najstrožji standardni test v uporabi. Standard je namenjen predvsem testiranju lesa izpostavljenega v četrtem razredu uporabe.

2.6.3 Priporočilo OECD (2006)

Je relativno nova metoda, ki se uporablja za določanje izpiranja aktivnih učinkovin v tretjem razredu izpostavitve, kjer les namočijo le daljše ali krajše padavine. Na osnovi tega postopka bo po vsej verjetnosti pripravljen tudi nov evropski standard za določanje emisij iz lesa v tretjem razredu izpostavitve (Lesar in sod., 2008).

2.6.4 Standardni postopek izpiranja CEN/TS 15119-1:2008

Standard je namenjen za določanje učinkovin z zaščitenelega lesa, ki je izpostavljen v 3. razredu uporabe. To je les na prostem, ki ni v stiku z zemljo in je z ustrezno ali brez konstrukcijske zaščite.

Pri tem postopku vzorec dimenzij 1,5 cm × 2,5 cm × 5,0 cm postavimo v prazno čašo, ga obtežimo in izpiramo po določenem razporedu. Vzorec prelijemo s 100 mL destilirane vode in ga pustimo potopljenega eno minuto. Nato ga vzamemo iz vode in počakamo dve uri. Nato vzorec ponovno potopimo za eno minuto, ga vzamemo iz vode in počakamo še dve uri. Po dveh urah ga zopet potopimo za eno minuto in nato vzamemo iz vode.

V enem dnevu trikrat prelijemo vzorec z isto vodo za eno minuto v zaporedju dveh ur. Drugi dan je vzorec na suhem v čaši. Tretji dan se ponovi postopek iz prvega dne. Po tem postopku se vzorec izpira tri tedne, trikrat na teden.

2.6.5 Standardni postopek izpiranja CEN/TS 15199-2:2008

Standard je namenjen za izpiranje učinkovin iz lesa, ki je izpostavljen 4. in 5. razredu uporabe. To je les, ki je v stiku z zemljo, sladko ali morsko vodo. Pri tem postopku vzorec dimenzij 1,5 cm × 2,5 cm × 5,0 cm postavimo v prazno čašo, ga obtežimo in začnemo z izpiranjem. Prvi dan vzorec prelijemo s 100 mL destilirane vode. Naslednji dan se voda iz prejšnjega dne odlije in dolije sveža destilirana voda. Postopek se ponovi še po dveh, štirih, osmih, petnajstih, dvaindvajsetih in devetindvajsetih dneh.

2.7 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD

2.7.1 Rentgenska fluorescenčna analiza (XRF)

Največja prednost rentgenskega fluorescenčnega spektrometra je, da za analizo ne zahteva drage in dolgotrajne predpriprave vzorcev kot druge klasične kemijske metode. Je enostaven za uporabo in daje zanesljive meritve (Humar, 2007).

Osnova metode XRF je vzbujanje (ionizacija) atomov (predvsem v K in L lupini) in nato relaksacija vzbujenega (ioniziranega) atoma. V procesu relaksacije (prehod atoma v osnovno stanje) odda vzbujen atom odvečno energijo kot fluorescenčno oziroma karakteristično sevanje, ki neposredno služi za določanje kvalitativne in kvantitativne sestave vzorcev. Pri rentgenski fluorescenci atome vzbuja s fotoni in razlikujemo po vzbujanju:

- rentgensko fluorescenco z radioizotopskim vzbujanjem (XRF), pri čemer atome vzbuja z radioaktivnimi izvori kot so na primer ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{241}Am (monokromatsko vzbujanje),
- rentgensko fluorescenco z vzbujanjem z rentgenskimi žarki, ki izhajajo iz rentgenske cevi (polikromatsko vzbujanje) (Humar, 2007).

Z metodo lahko določimo vse elemente v vrsti od Mg (12) do U (92) v prašnatih, trdnih in tekočih vzorcih. Meje zaznavnosti za elemente z atomskim številom 20 do 40 so 1 ppm, za elemente z atomskim številom od 40 do 90 pa so 10 ppm. Na splošno smatramo, da je rentgenska fluorescenca primerna predvsem za višja koncentracijska območja (0,01-70 %). Meja zaznavnosti je odvisna tudi od osnovnega elementa (matriksa). V organskih spojinah in lahkih matriksih (npr. aluminiju ali lesu) lahko določamo nizke koncentracije elementov (Humar, 2007).

Aparatura XRF je zelo fleksibilna in jo po potrebi lahko uporabljamo za vse vrste materialov (papir, lepilo, usnje, kamnine, biološki vzorci...). Analiziramo lahko tudi biološke vzorce z visoko vsebnostjo vode (micelij gliv, hranilna gojišča, rastline, zemlja...). Poleg analize zaščitenega lesa je tehnika XRF primerna tudi za analizo

odsluženega lesa, saj lahko hitro in natančno določimo vsebnost anorganskih onesnaževal ter na podlagi teh rezultatov določimo namen uporabe (Humar, 2007).

2.7.2 Določanje vrednosti pH

pH je merilo za kislost ali bazičnost raztopine. Na podlagi meritev so ugotovili, da tudi čista voda v majhni meri prevaja električni tok. To kaže, da tudi v vodi najdemo ione (oksonijeve in hidroksilne).

S pH metrom merimo aktivnost vodikovih oziroma oksonijevih ionov. Glavni del naprave za merjenje je steklena elektroda. Pred merjenjem je potrebno pH meter umeriti v območju, v katerem bomo merili. To storimo z raztopinami (pufri), ki imajo znan pH. S pH metrom merimo tako, da pomočimo elektrodo v raztopino in odčitamo pH vrednost (Tišler in Maknarič, 2002).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Zaščitni pripravek

Za impregniranje vzorcev smo uporabili baker-etanolaminski pripravek Silvanolin. Za pripravo Silvanolina smo uporabili: bakrov(II) hidroksid, kvartarno amonijsko spojino, borovo kislino, oktanojsko kislino in etanolamin (Preglednica 2). Za poskus smo pripravili dve koncentraciji zaščitnega pripravka. V prvem pripravku je bila koncentracija bakra 0,25 %, v drugem pripravku pa 0,10 %. Razmerje med ostalimi aktivnimi učinkovinami je bilo primerljivo (Preglednica 3).

Preglednica 2: Sestavine zaščitnega pripravka

Sestavine	Kemijska formula	Molska masa (g/mol)
Bakrov(II) karbonat	CuCO_3	123,56
Etanolamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	61,1
Kvartarna amonijska spojina	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CINR}$	169,4
Borova kislina	H_3BO_3	61,83
Oktanojska kislina	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144,2
Destilirana voda	H_2O	18,02

Preglednica 3: Količina aktivnih učinkovin v zaščitnem pripravku glede na koncentracijo bakra v pripravku.

Aktivna učinkovina	Masna koncentracija 0,25 (g/L)	Masna koncentracija 0,10 (g/L)
Bakrov(II) karbonat	4,349	1,740
Etanolamin	14,4	5,76
Kvartarna amonijska spojina	2,5	1
Borova kislina	6	2,4
Oktanojska kislina	2	0,8

3.1.2 Uporabljen les

Za poskus smo uporabili les venčasto poroznih listavcev. Vzorce smo izdelali iz lesa hrasta (*Quercus sp.*), robinije (*Robinia pseudoacacia L.*), jesena (*Fraxinus sp.*), kostanja (*Castanea sativa Mill.*) in smreke (*Picea abies Karst.*), ki je služila za primerjavo. Vzorci so bili zdravi, brez grč in razpok, madežev, smolnih žepkov, trohnobe, mehanskih poškodb ali kakih drugih napak. Uporabili smo tudi vzorce robinije, ki smo jih izdelali iz kola.

3.2 METODE

3.2.1 Priprava vzorcev

Za poskus smo pripravili 24 vzorcev posamezne lesne vrste, ki so bili dimenzij 1,5 cm × 2,5 cm × 5,0 cm. Izdelali smo tudi 16 vzorcev iz kola, ki je bil iz lesa robinije. Te kole, premera 5 cm, smo nažagali na 5 cm dolge koščke. Nato smo vzorce pobrusili, da so bile površine čel gladke in enakomerne. Sledilo je označevanje vzorcev na dveh mestih, da smo lažje spremljali poskus (Slika 2).



Slika 2: Označevanje vzorcev.

Čela vzorcev smo premazali z dvokomponentnim epoksidnim premazom Epolor (Color) (Slika 3). Mešanico smole in trdilca smo pripravili v razmerju 9:1. Čela smo zaščitili zato, ker je permeabilnost skozi prečne površine bistveno večja, kar bi negativno vplivalo na naše rezultate.



Slika 3: Premazovanje čel.

Ko se je epoksidni premaz na čelih posušil, smo vzorce pred impregnacijo posušili do absolutno suhega stanja ter jih nato stehali na elektronski tehtnici Sartorius na 0,0001 g natančno (Slika 4).



Slika 4: Elektronska tehtnica Sartorius.

3.2.2 Impregnacija vzorcev

V posode smo zložili absolutno suhe vzorce, jih obtežili in prelili z zaščitnim pripravkom. Polovico vzorcev vsake lesne vrste smo impregnirali s standardno koncentracijo zaščitnega pripravka ($c_{Cu} = 0,25 \%$), drugo polovico pa z nižjo ($c_{Cu} = 0,10 \%$). Impregnacijo vzorcev smo izvedli v laboratorijski vakuumsko - tlačni komori Kambič (Slika 5). Potek impregnacije je bil sestavljen iz več stopenj. Najprej smo vzorce izpostavili 20 minut podtlaku -0,8 bar, temu je sledilo 180 min nadtlaka 8-10 bar. Po izpostavitvi nadtlaku smo vzorce za 10 min ponovno izpostavili podtlaku -0,8 bar. Nato so se vzorci namakali še 10 min.



Slika 5: Vakuumsko – tlačna komora Kambič za impregnacijo.

Po impregnaciji smo vzorce ponovno tehtali in iz razlike mas pred in po impregnaciji izračunali mokri navzem s pomočjo enačbe 1. Maso absolutno suhih vzorcev smo odšteli od mase vzorcev po impregnaciji ter tako dobili mokri navzem, ki ga je vpil posamezni vzorec.

$$r^{(v)} = \frac{m_2 - m_1}{V_1} \quad \dots(1)$$

$r^{(v)}$... mokri navzem zaščitnega pripravka (kg/m^3)

m_1 ... masa vzorca pred impregnacijo (kg)

m_2 ... masa vzorca po impregnaciji (kg)

V_1 ... volumen vzorca (m^3)

Nato smo vzorce 3 tedne sušili na pladnjih, pokritih s papirjem. Papir je preprečeval prehitro izhlapevanje vode iz impregniranih vzorcev.

3.2.3 Izpiranje vzorcev

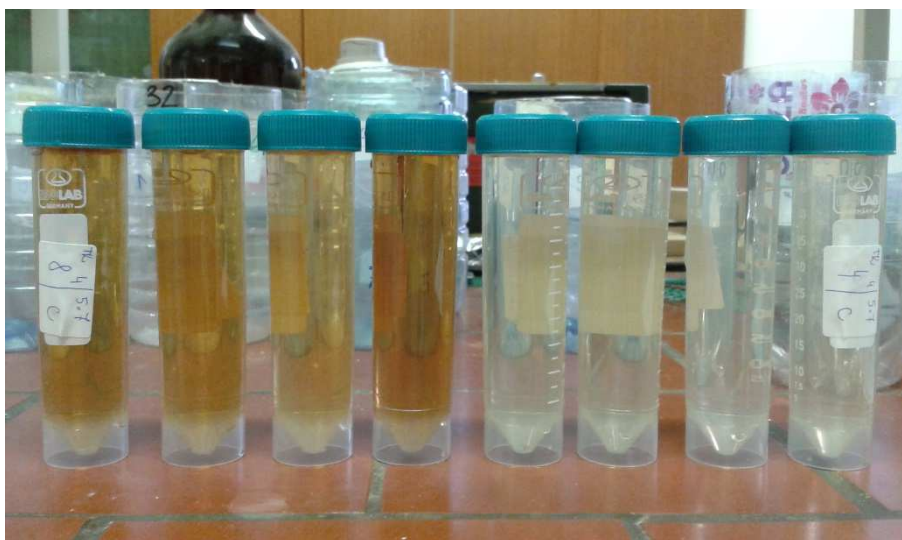
3.2.3.1 Izpiranje v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008

Najprej smo pripravili čaše in jih oštevilčili zaradi lažjega spremljanja poskusa. Nato smo v čaše zložili po 3 vzorce iste lesne vrste, impregnirane z isto koncentracijo zaščitnega pripravka, jih prekrili z mrežico in obtežili. Le vzorce narejene iz kola robinije smo v čaše zložili posamezno, zaradi svoje velikosti. Potem smo vzorce prelili s 300 mL destilirane vode (Slika 6).



Slika 6: Izpiranje vzorcev.

Vodo smo zamenjali 8 krat. Najprej po šestih urah, nato po štiriindvajsetih urah, dveh dneh, štirih dneh, osmih dneh, petnajstih dneh, dvaindvajsetih dneh in osemindvajsetih dneh. Pri vsakem ciklu smo 50 mL vode z izpirki shranili za nadaljnje analize (Slika 7). Prav tako smo na koncu vsakega cikla vzorce stekali na štiri decimalna mesta natančno.



Slika 7: Voda z izpirki.

3.2.3.2 Izpiranje v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008

Tudi pri tem postopku smo po 3 vzorce iste lesne vrste, impregnirane z isto koncentracijo zaščitnega pripravka zložili v čaše, jih prekrili z mrežicami in obtežili. Nato smo si zraven vsake čaše pripravili še eno čašo za vodo. En cikel izpiranja je bil sestavljen iz treh eno minutnih izpiranj. Vzorce smo prelili s 300 mL destilirane vode za eno minuto, nato smo vodo odlili v rezervno čašo. Eno minutno izpiranje smo ponovili čez dve uri in čez štiri ure. Postopek smo ponavljali vsaki drugi dan. Med vikendom vzorcev nismo izpirali. Celoten postopek izpiranja je trajal 18 dni.

Določanje vlažnosti vzorcev

Vlažnost vzorcev smo določili z gravimetrično metodo po vsakem ciklu izpiranja tako, da smo vsak vzorec stekali in zabeležili njegovo maso. Nato smo vlažnost vzorcev izračunali s pomočjo formule 2:

$$u = \frac{(m_{vl} - m_0)}{m_0} * 100 \% \quad \dots(2)$$

u ... vlažnost vzorcev po izpiranju (%)

m_{vl} ... masa vlažnega vzorca (kg)

m_0 ... masa absolutno suhega vzorca (kg)

3.2.4 Določanje vrednosti pH

Po vsakem ciklu izpiranja smo vodi določili vrednost pH. Uporabili smo pH meter Metrom 827 ph LAB (Slika 8). Pred merjenjem smo pH meter umerili s puframa z vrednostnima pH 3 in 7.



Slika 8: pH meter.

3.2.5 Določanje vsebnosti bakra v izpirkih

Vsebnost bakra v izpirkih smo določili z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF) (Slika 9), v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa. XRF spektrometer je v enem ciklu analiziral 10 izpirkov, katere smo nalili v posebne namenske posodice. Dno posodice smo zaščitili s prozorno folijo (Oxford Instruments). Na ekranu smo označili vzorce in izbrali želeno metodo, v našem primeru analizo Cu v vodi 5 – 800 ppm. S pomočjo dobljenih rezultatov smo nato izračunali delež izpranega bakra iz impregniranih vzorcev.



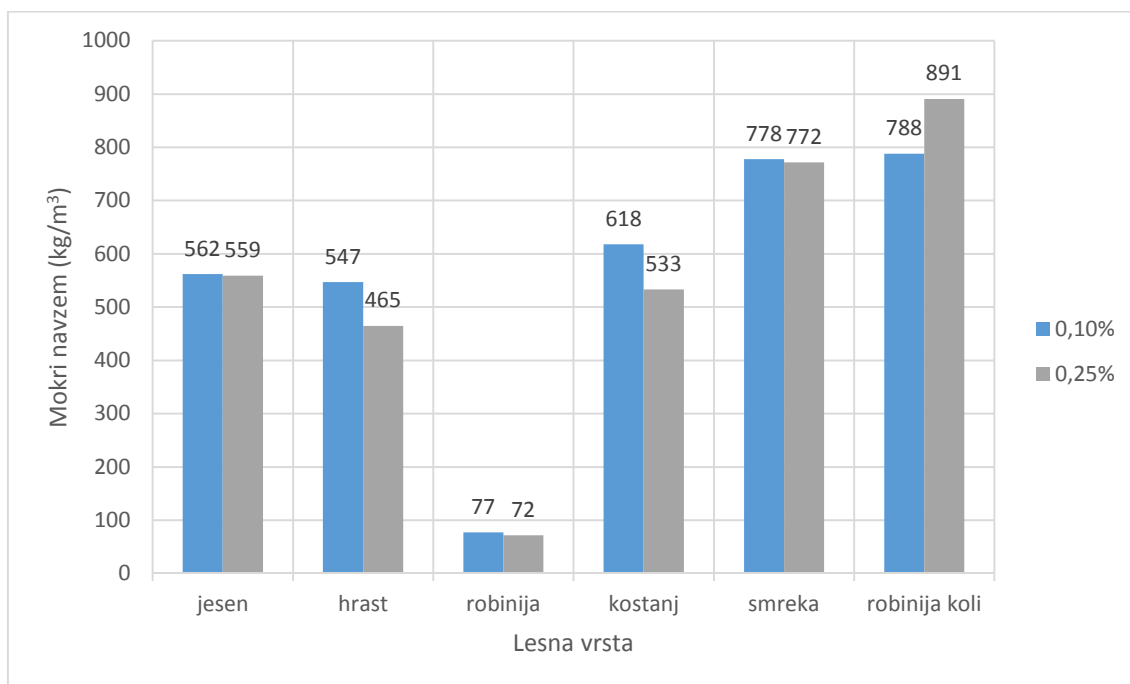
Slika 9: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF).

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM

Navzem predstavlja količino impregnacijskega pripravka, ki je prodril v les med postopkom impregnacije. Ločimo mokri in suhi navzem. Mokri navzem nam pove, koliko impregnacijskega pripravka je prodrlo v les. Suhi navzem pa nam pove, koliko je v lesu ostalo nehlapnih sestavin. Običajno ga izražamo v kg/m^3 .

Najnižji mokri navzem smo opazili pri vzorcih iz lesa robinije, ki so bili impregnirani z 0,25 % koncentracijo zaščitnega pripravka. Najnižji mokri navzem je znašal 72 kg/m^3 . Najvišjega pa smo opazili pri vzorcih narejenih iz robinijevih kolov, ki so bili impregnirani z 0,25 % koncentracijo zaščitnega pripravka. Najvišji mokri navzem je znašal 891 kg/m^3 (Slika 10). Glavni vzrok za dobro impregnabilnost kolov robinje je večji delež beljave. Kot je razvidno iz Slike 10, koncentracija ni imela izrazitega vpliva na mokri navzem.



Slika 10: Povprečen mokri navzem zaščitnega pripravka glede na lesno vrsto in koncentracijo zaščitnega pripravka.

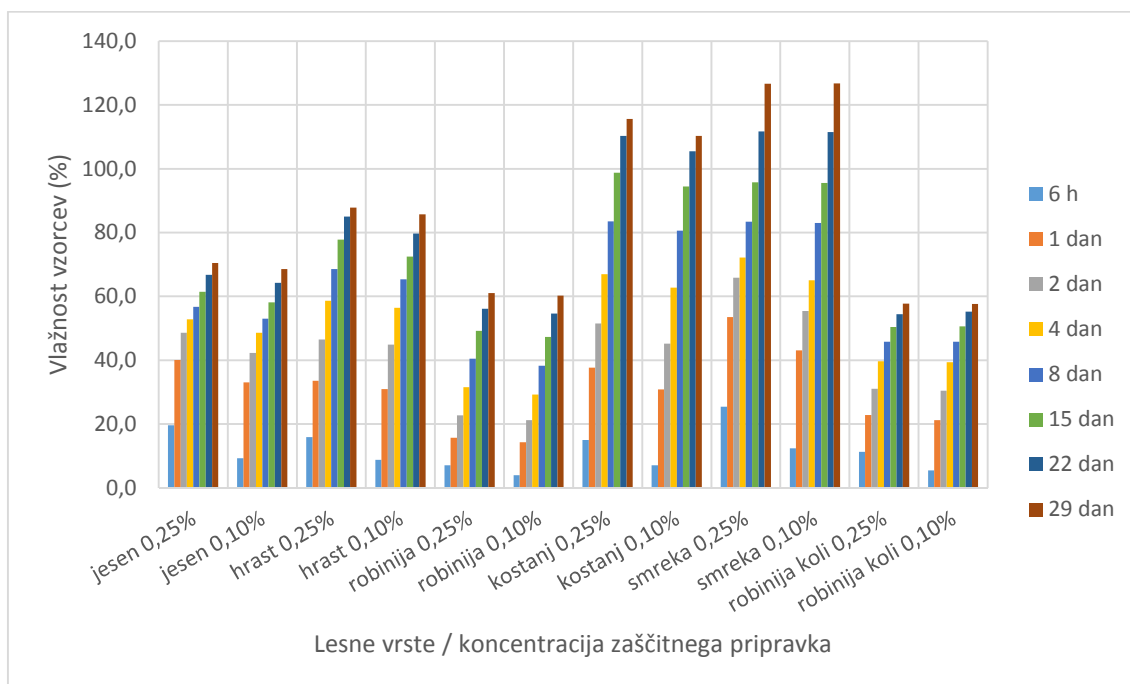
4.2 VLAŽNOST VZORCEV MED IZPIRANJEM PO STANDARDU CEN/TS 15119-2:2008

Daljše obdobje kot smo izpirali vzorce, višja je bila njihova vlažnost (preglednica 4). Višjo vlažnost smo opazili pri vzorcih, ki so bili impregnirani z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka. Najmanj so se navlažili vzorci iz robinijevih kolov, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka. Njihova vlažnost je po 29 dneh izpiranja znašala 57,6 %. Najbolj pa so se navlažili vzorci smreke in kostanja. Vlažnost smrekovih vzorcev impregniranih z obema koncentracijama zaščitnega pripravka je po 29 dneh izpiranja znašala 126,7 %. Vlažnost kostanjevih vzorcev impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka pa je po 29 dneh izpiranja znašala 115,6 % (Slika 11, Preglednica 4). Vzrok za nekoliko višjo vlažnost vzorcev, ki so bili impregnirani s pripravki višjih koncentracij je dejstvo, da bakrove in borove spojine povečajo higroskopnost lesa.

Razlogov za višjo vlažnost kostanja in smreke je več. Smrekovina je bolj permeabilna lesna vrsta kot venčastoporozne vrste. Za les kostanja pa je značilno, da ima manj otiljene traheje, zato biocidni proizvodi lažje prodrejo v kostanjev, kot hrastov les.

Preglednica 4: Vlažnost vzorcev med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-2:2008.

Lesna vrsta	Koncentracija (%)	Obdobje izpiranja							
		6 h	1 dan	2 dan	4 dan	8 dan	15 dan	22 dan	29 dan
		Vlažnost vzorcev med izpiranjem (%)							
Jesen	0,25	19,6	40,1	48,6	52,8	56,8	61,5	66,8	70,5
Jesen	0,10	9,3	33,1	42,3	48,6	53,0	58,2	64,3	68,6
Hrast	0,25	15,9	33,5	46,5	58,6	68,6	77,7	85,1	87,8
Hrast	0,10	8,8	31,0	44,9	56,4	65,3	72,4	79,7	85,7
Robinija	0,25	7,1	15,7	22,8	31,6	40,5	49,2	56,1	61,1
Robinija	0,10	4,0	14,3	21,2	29,2	38,2	47,3	54,6	60,2
Kostanj	0,25	15,0	37,7	51,5	66,9	83,5	98,8	110,3	115,6
Kostanj	0,10	7,0	30,9	45,2	62,7	80,6	94,4	105,4	110,3
Smreka	0,25	25,4	53,5	65,8	72,2	83,5	95,7	111,7	126,7
Smreka	0,10	12,4	43,1	55,4	65,0	83,0	95,5	111,5	126,7
Robinija koli	0,25	11,3	22,9	31,1	39,7	45,8	50,4	54,5	57,7
Robinija koli	0,10	5,4	21,2	30,4	39,3	45,8	50,7	55,2	57,6



Slika 11: Vlažnost vzorcev med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-2:2008 v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.

4.3 VLAŽNOST VZORCEV MED IZPIRANJEM PO STANDARDU CEN/TS 15119-1:2008

Pri vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, smo opazili višje vlažnosti vzorcev. Najmanj so se navlažili vzorci robinije, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka. Njihova vlažnost po 18 dneh cikličnega izpiranja je znašala 9,2 %. Najbolj pa so se navlažili vzorci iz lesa smreke in jesena, ki so bili impregnirani z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka. Vlažnost smrekovih vzorcev je znašala 18,9 %, jesenovih pa 18,8 % (Slika 12, Preglednica 5).

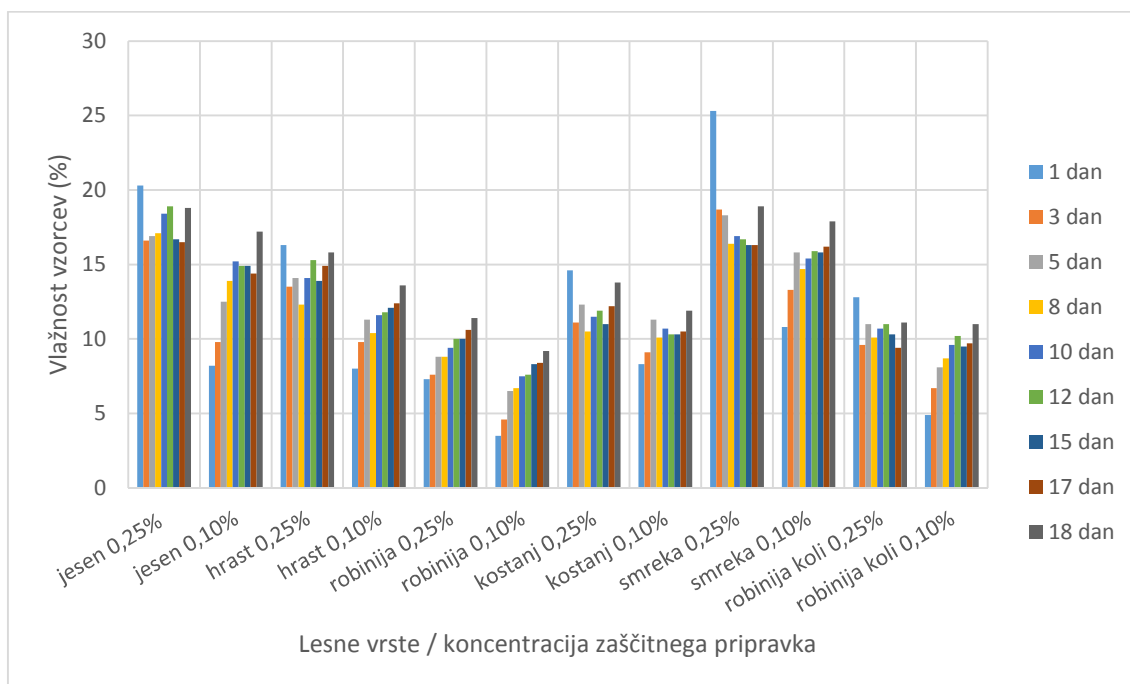
Pri vzorcih, ki so bili izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008, smo opazili dosti manjše vlažnosti, kot pri vzorcih, ki so bili izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008.

Izmed vseh vzorcev, ki so bili izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008, je bila najnižja vlažnost po koncu izpiranja 9,2 %, najvišja pa 18,9% (Preglednica 5). Izmed vseh vzorcev, ki pa so bili izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008, pa je njihova najnižja vlažnost 57,6 %, najvišja pa 126,7 % (Preglednica 4).

Vzrok za nižje vlažnosti vzorcev, ki so bil izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008 je narava izpiranja. Pri tem postopku so bili vzorci v stiku z vodo le 9 minut na teden, drugem uporabljenem postopku pa so bili vzorci ves čas namočeni v vodo.

Preglednica 5: Vlažnost vzorcev med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-1:2008.

Lesna vrsta	Koncentracija (%)	Obdobje izpiranja								
		1 dan	3 dan	5 dan	8 dan	10 dan	12 dan	15 dan	17 dan	18 dan
		Vlažnost vzorcev med izpiranjem (%)								
Jesen	0,25	20,3	16,6	16,9	17,1	18,4	18,9	16,7	16,5	18,8
Jesen	0,10	8,2	9,8	12,5	13,9	15,2	14,9	14,9	14,4	17,2
Hrast	0,25	16,3	13,5	14,1	12,3	14,1	15,3	13,9	14,9	15,8
Hrast	0,10	8,0	9,8	11,3	10,4	11,6	11,8	12,1	12,4	13,6
Robinija	0,25	7,3	7,6	8,8	8,8	9,4	10,0	10,0	10,6	11,4
Robinija	0,10	3,5	4,6	6,5	6,7	7,5	7,6	8,3	8,4	9,2
Kostanj	0,25	14,6	11,1	12,3	10,5	11,5	11,9	11,0	12,2	13,8
Kostanj	0,10	8,3	9,1	11,3	10,1	10,7	10,3	10,3	10,5	11,9
Smreka	0,25	25,3	18,7	18,3	16,4	16,9	16,7	16,3	16,3	18,9
Smreka	0,10	10,8	13,3	15,8	14,7	15,4	15,9	15,8	16,2	17,9
Robinija koli	0,25	12,8	9,6	11,0	10,1	10,7	11,0	10,3	9,4	11,1
Robinija koli	0,10	4,9	6,7	8,1	8,7	9,6	10,2	9,5	9,7	11,0



Slika 12: Vlažnost vzorcev med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-1:2008 v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.

4.4 pH VREDNOSTI IZPIRKOV MED IZPIRANJEM PO STANDARDU CEN/TS 15119-2:2008

Pri vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, so bile pH vrednosti nekoliko višje, kot pri vzorcih impregniranih z nižjo koncentracijo. Pri obeh koncentracijah so pH vrednosti izpirkov padale do 15 dneva izpiranja, potem pa so začele ponovno naraščati (Slika 13). Ta razlika je pričakovana, saj se je iz pripravkov z višjo koncentracijo izpralo več aaminskih skupin, ki so vplivale na vrednost pH. S časom se je izpiranje sestavin biocidnega pripravka upočasnilo, zato smo zabeležili bolj kisle vrednosti.

Najnižje pH vrednosti smo opazili pri vzorcih iz lesa hrasta, robinije in kostanja, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo zaščitnega sredstva. Najnižje pH vrednosti smo zabeležili po 15 dneh izpiranja. Takrat so pH vrednosti znašale pri vzorcih iz lesa hrasta 4,2; robinije 4,26 in kostanja 4,48.

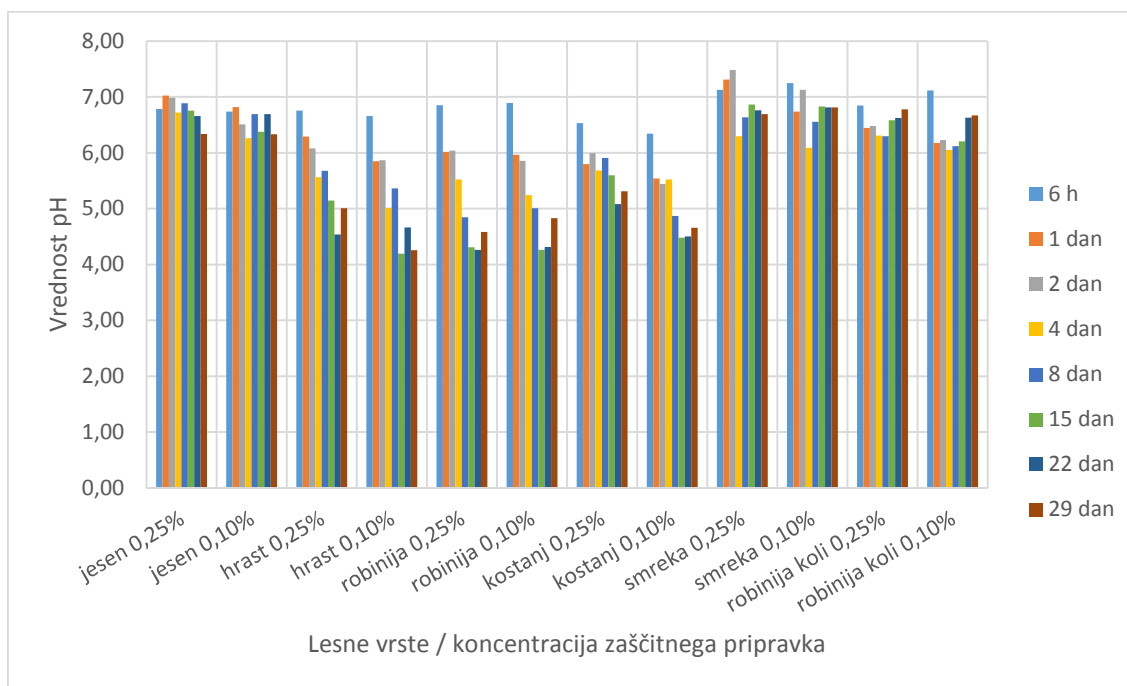
Najvišje pH vrednosti smo opazili pri vzorcih iz lesa smreke in jesena, ki so bili impregnirani z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka. Najvišje pH vrednosti smo

zabeležili po prvem in drugem dnevu izpiranja. Takrat so pH vrednosti znašale pri vzorcih iz lesa smreke 7,49 in jesena 7,03 (Preglednica 6).

Ti podatki kažejo na to, da so pri lesnih vrstah, ki vsebujejo več ekstraktivov nižje pH vrednosti izpirkov. Vzroki za kisel značaj izpirkov so kisline ali pa kislinske skupine v lesu, ki se zlahka odcepijo in izperejo. Te spojine pa so del nestrukturnih elementov lesa, kamor prištevamo ekstraktive (Tišler in Malnarič, 2002).

Preglednica 6: pH vrednosti izpirkov, ki smo jih pridobili med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-2:2008.

Lesna vrsta	Koncentracija (%)	Obdobje izpiranja							
		6 h	1 dan	2 dan	4 dan	8 dan	15 dan	22 dan	29 dan
		pH vrednosti izpirkov							
Jesen	0,25	6,79	7,03	6,99	6,72	6,89	6,76	6,66	6,34
Jesen	0,10	6,74	6,82	6,51	6,26	6,69	6,38	6,69	6,33
Hrast	0,25	6,76	6,29	6,08	5,57	5,68	5,15	4,54	5,01
Hrast	0,10	6,66	5,85	5,87	5,02	5,37	4,20	4,67	4,26
Robinija	0,25	6,86	6,02	6,04	5,53	4,85	4,31	4,26	4,58
Robinija	0,10	6,90	5,97	5,86	5,24	5,01	4,26	4,32	4,83
Kostanj	0,25	6,53	5,80	5,99	5,69	5,91	5,60	5,08	5,31
Kostanj	0,10	6,34	5,54	5,45	5,53	4,87	4,48	4,50	4,66
Smreka	0,25	7,13	7,31	7,49	6,30	6,64	6,87	6,76	6,69
Smreka	0,10	7,25	6,74	7,13	6,09	6,56	6,83	6,81	6,82
Robinija koli	0,25	6,85	6,45	6,48	6,31	6,30	6,58	6,62	6,78
Robinija koli	0,10	7,12	6,18	6,23	6,05	6,12	6,20	6,63	6,67



Slika 13: pH vrednost izpirkov, ki smo jih pridobili med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-2:2008 v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.

4.5 pH VREDNOSTI IZPIRKOV MED IZPIRANJEM PO STANDARDU CEN/TS 15119-1:2008

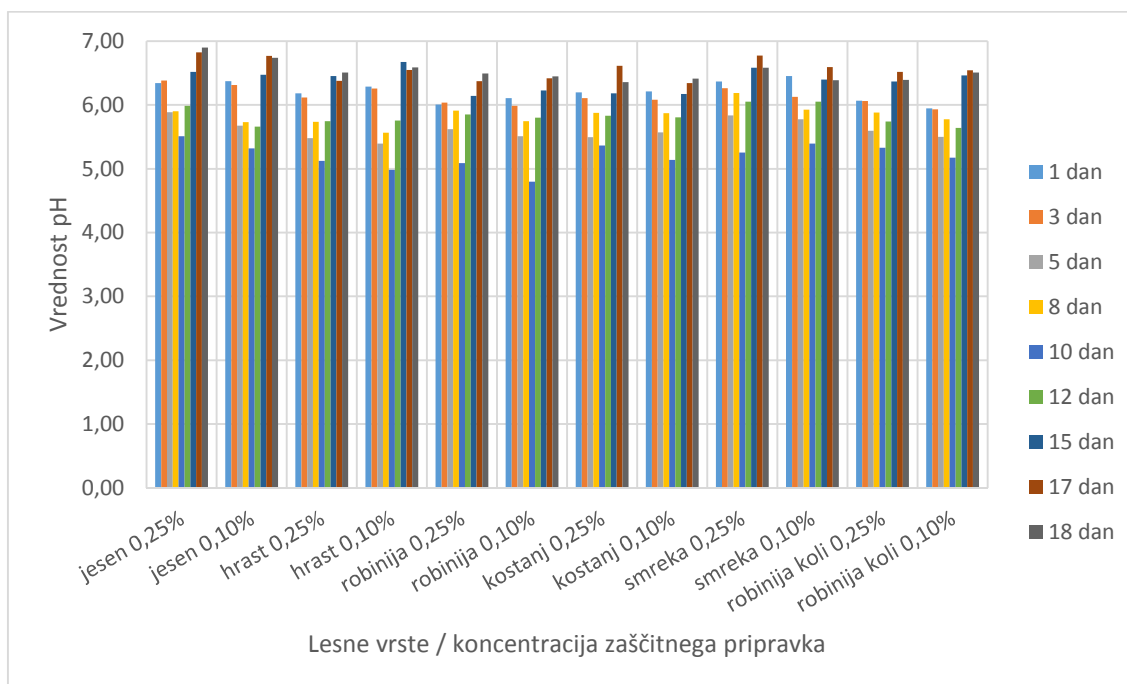
pH vrednosti izpirkov so pri obeh koncentracijah zaščitnega pripravka do 10 dneva izpiranja padale, nato so začele ponovno naraščati (Slika 14). Pri vzorcih, ki so bili impregnirani z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, smo opazili nekoliko višje pH vrednosti, kot pri vzorcih, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka.

Najnižje pH vrednosti smo opazili pri vzorcih iz lesa robinije, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka. Po 10 dneh izpiranja je najnižja pH vrednost znašala 4,8.

Najvišje pH vrednosti pa smo opazili pri vzorcih iz lesa jesena, ki so bili impregnirani z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka. Po 18 dneh izpiranja je najvišja pH vrednost znašala 6,9 (Preglednica 7).

Preglednica 7: pH vrednosti izpirkov, ki smo jih pridobili med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-1:2008.

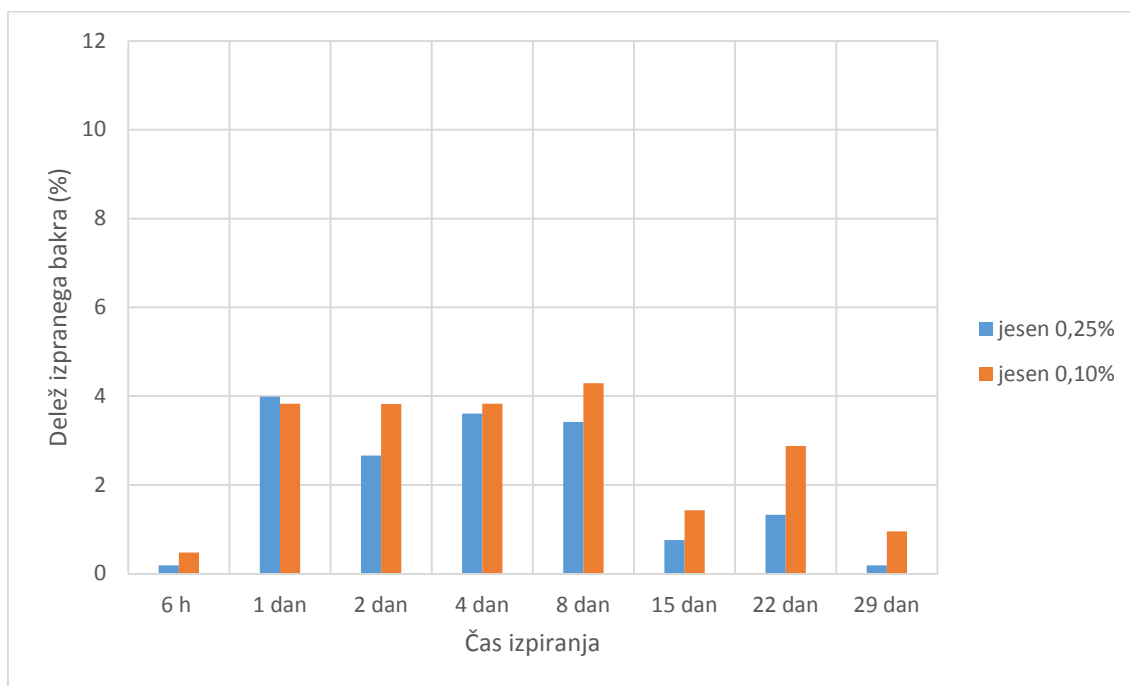
Lesna vrsta	Koncentracija (%)	Obdobje izpiranja								
		1 dan	3 dan	5 dan	8 dan	10 dan	12 dan	15 dan	17 dan	18 dan
		pH vrednosti izpirkov								
Jesen	0,25	6,34	6,38	5,89	5,90	5,51	5,99	6,52	6,83	6,90
Jesen	0,10	6,37	6,31	5,68	5,73	5,32	5,66	6,47	6,77	6,74
Hrast	0,25	6,18	6,12	5,48	5,74	5,13	5,75	6,45	6,38	6,51
Hrast	0,10	6,29	6,26	5,40	5,57	4,99	5,76	6,68	6,55	6,59
Robinija	0,25	6,01	6,04	5,62	5,91	5,09	5,85	6,14	6,37	6,49
Robinija	0,10	6,11	5,99	5,51	5,75	4,80	5,80	6,23	6,42	6,45
Kostanj	0,25	6,20	6,11	5,50	5,88	5,37	5,83	6,18	6,62	6,36
Kostanj	0,10	6,21	6,08	5,57	5,87	5,14	5,81	6,17	6,34	6,41
Smreka	0,25	6,37	6,26	5,84	6,19	5,26	6,05	6,59	6,78	6,59
Smreka	0,10	6,45	6,13	5,78	5,93	5,40	6,05	6,40	6,60	6,39
Robinija koli	0,25	6,07	6,06	5,60	5,88	5,33	5,74	6,37	6,52	6,39
Robinija koli	0,10	5,95	5,93	5,50	5,78	5,17	5,64	6,46	6,54	6,51



Slika 14: pH vrednosti izpirkov, ki smo jih pridobili med izpiranjem po standardu CEN/TS 15119-1:2008 v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.

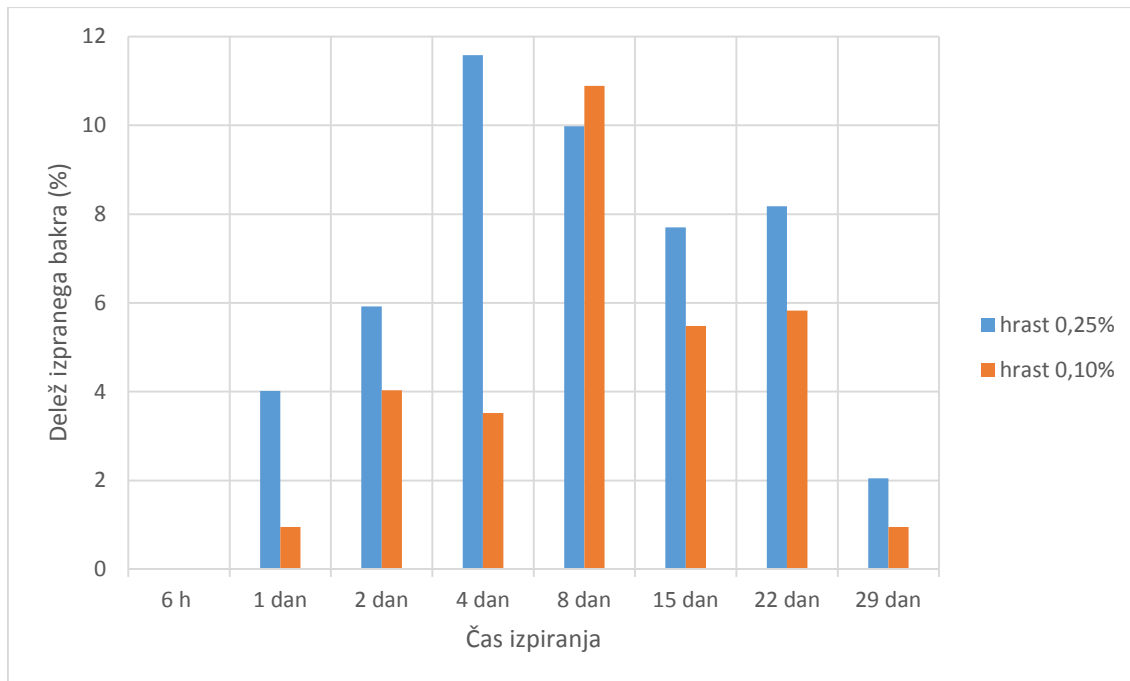
4.6 DELEŽ IZPRANEGA BAKRA IZ IMPREGNIRANEGA LESA PO STANDARDU CEN/TS 15119–2:2008

Iz jesenovih vzorcev, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 15). Pri jesenovih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 16,15 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 21,51 %.



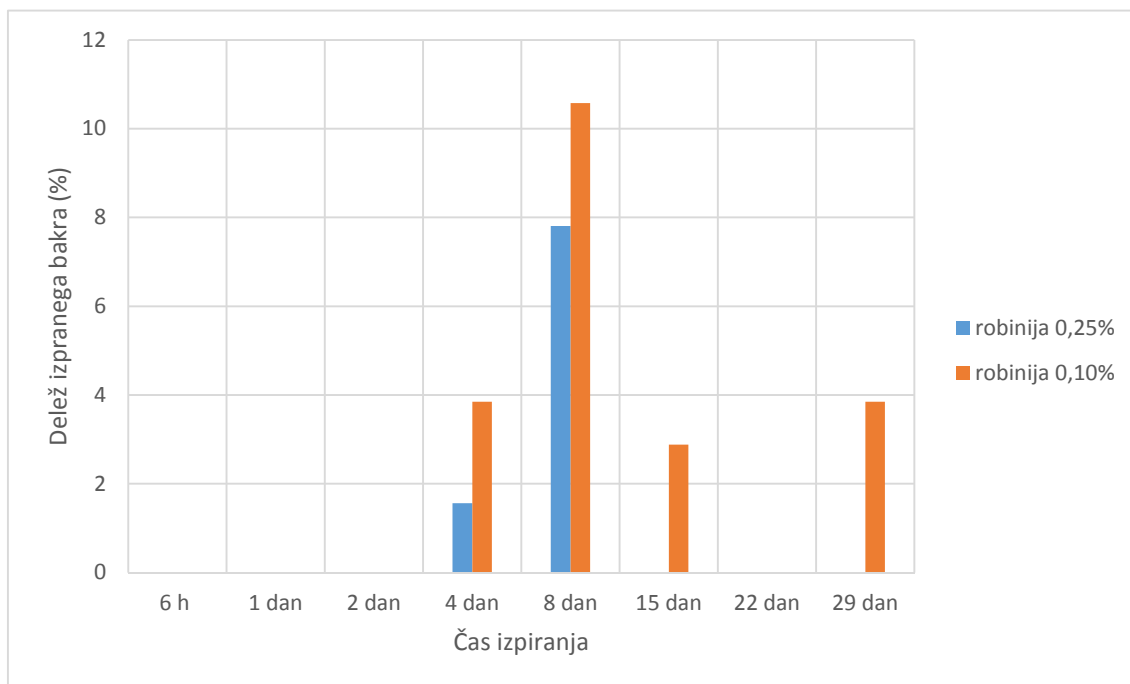
Slika 15: Delež izpranega bakra iz jesenovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz hrastovih vzorcev, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral večji delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 16). Pri hrastovih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 49,43 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 31,65 %.



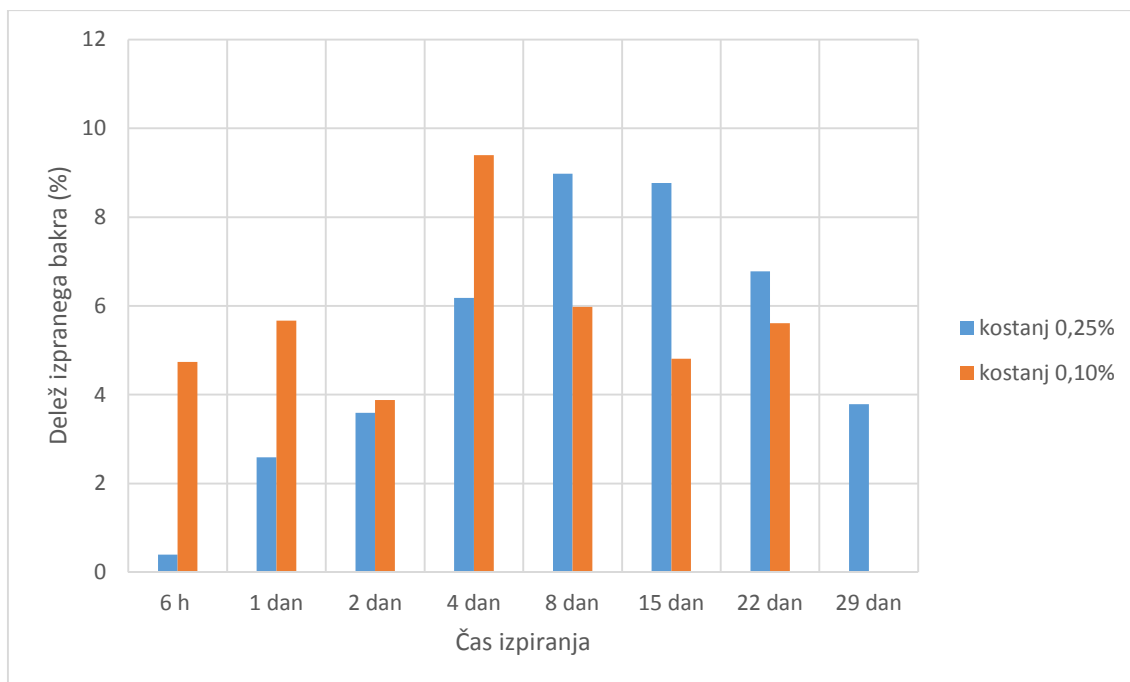
Slika 16: Delež izpranega bakra iz hrastovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz vzorcev robinije, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 17). Pri vzorcih robinije impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 9,37 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 21,16 %.



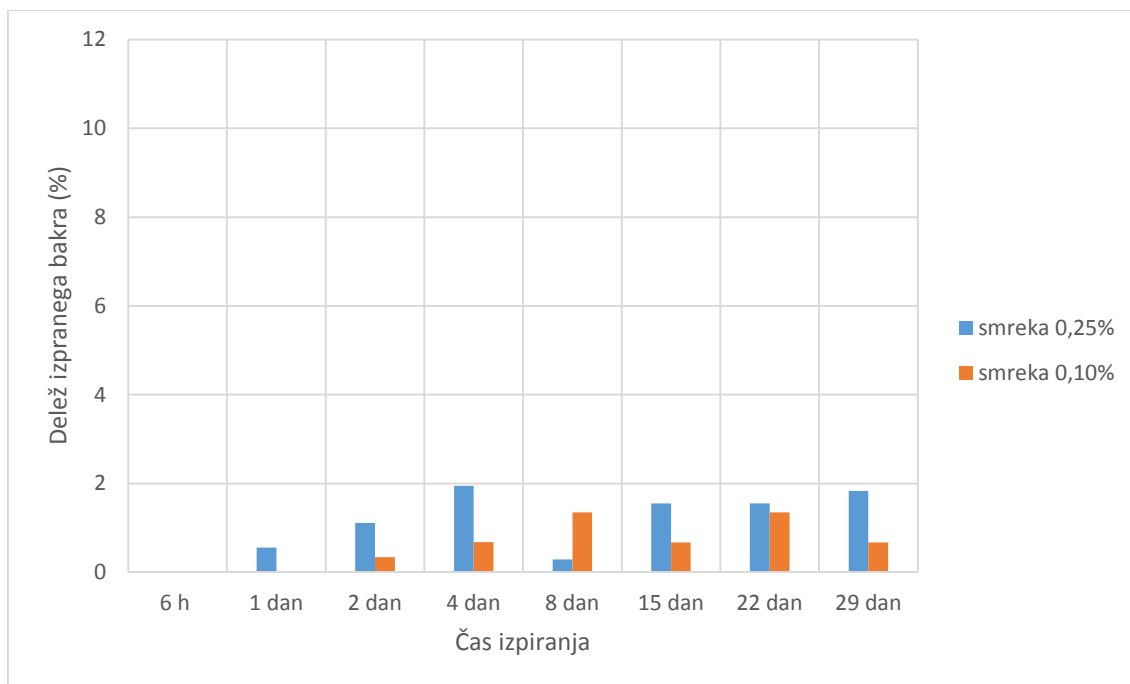
Slika 17: Delež izpranega bakra iz vzorcev robinije v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz kostanjevih vzorcev, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral večji delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo (Slika 18). Pri kostanjevih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 41,08 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 40,09 %.



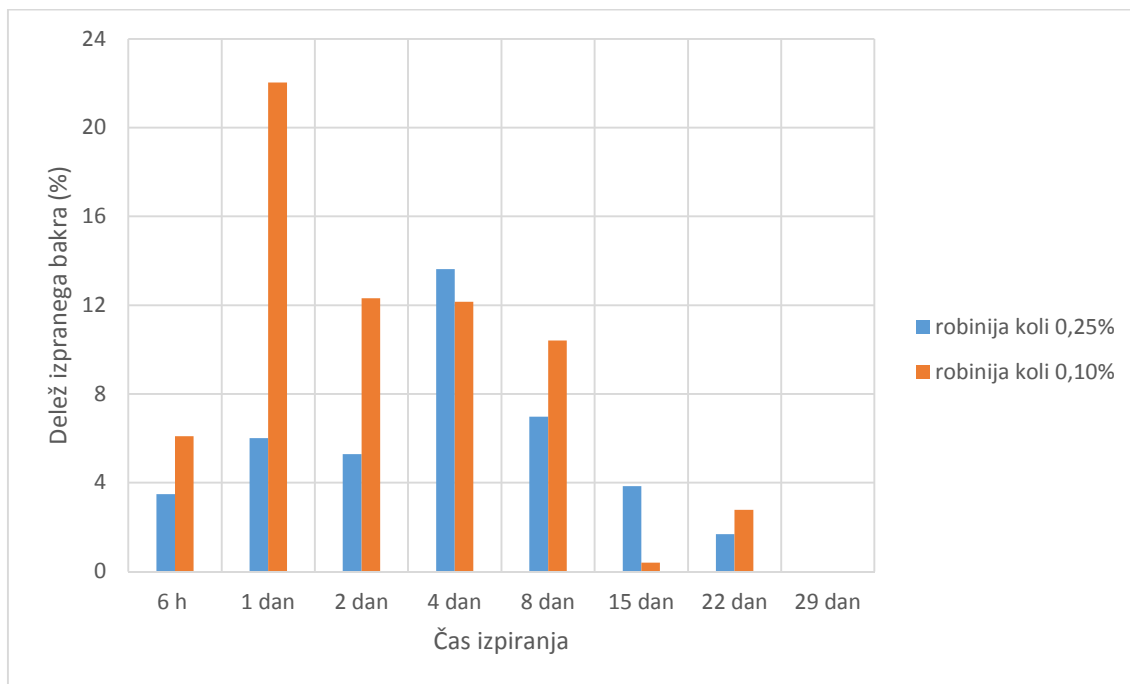
Slika 18: Delež izpranega bakra iz kostanjevih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz smrekovih vzorcev, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral večji delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 19). Pri smrekovih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 8,84 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 5,06 %.

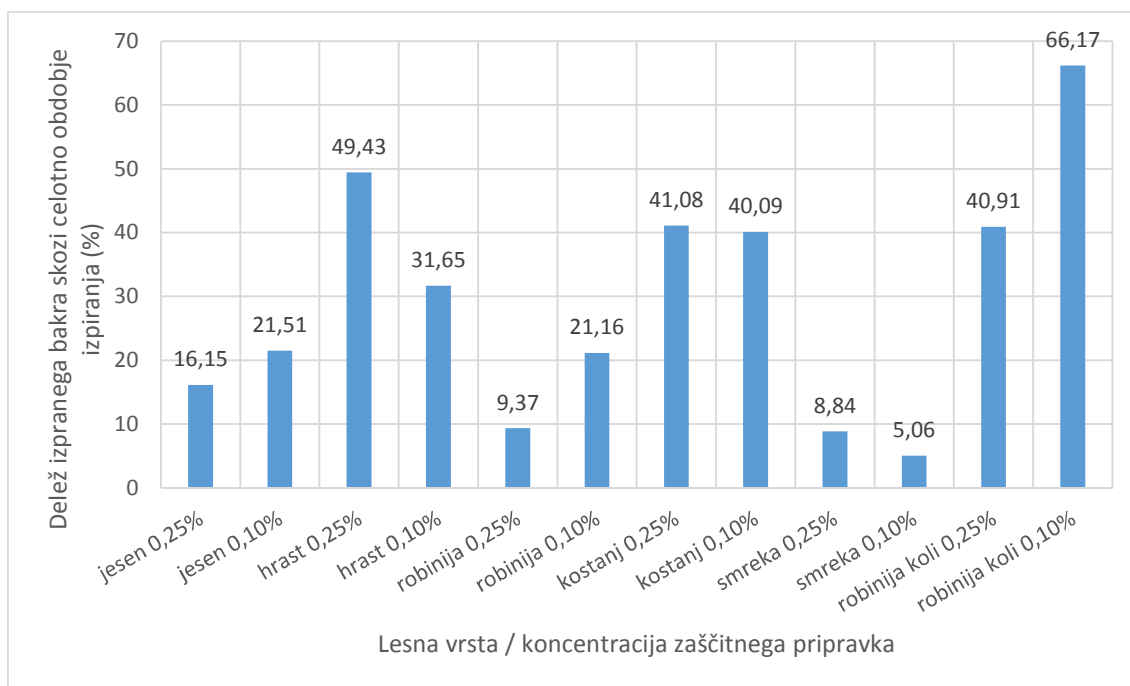


Slika 19: Delež izpranega bakra iz smrekovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz vzorcev robinijevih kolov, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 20). Pri vzorcih robinijevih kolov impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 40,91 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 66,17 %.



Slika 20: Delež izpranega bakra iz vzorcev robinijevih kolov v odvisnosti od časa izpiranja.



Slika 21: Delež izpranega bakra skozi celotno obdobje izpiranja v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.

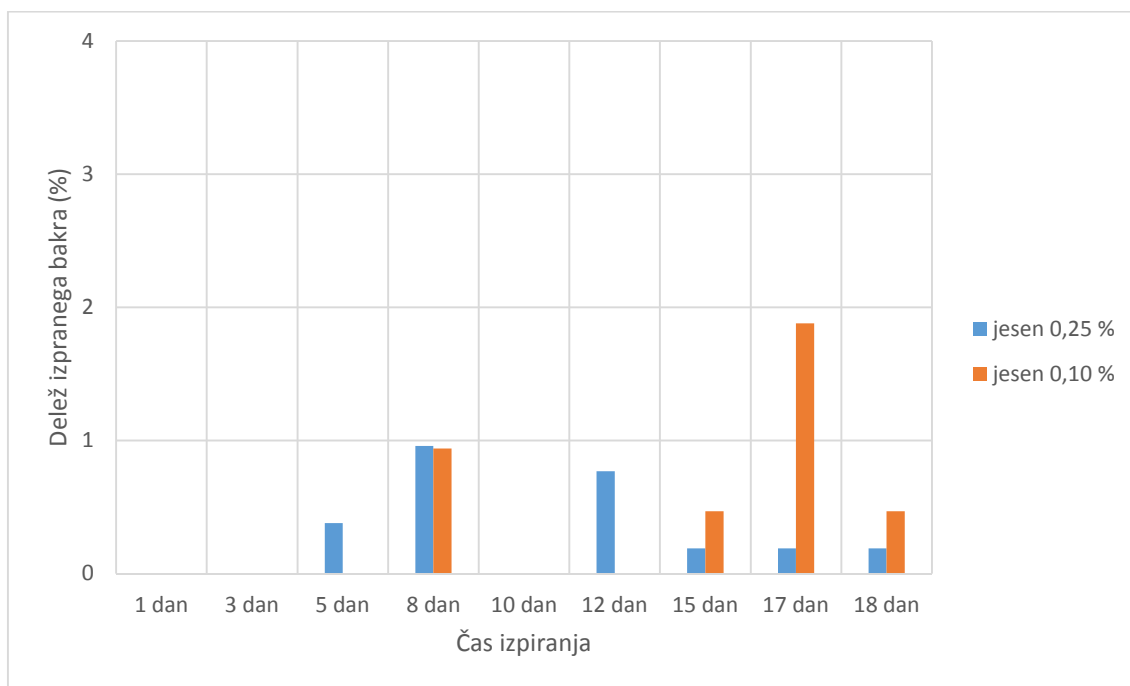
Največji delež vnesenega zaščitnega pripravka, se je izpral iz vzorcev robinijskih kolov, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 21).

Pri vzorcih iz jesena, robinije in robinijskih kolov impregniranih z višjo koncentracijo, se je izpralo manj bakra, kot pri vzorcih impregniranih z nižjo koncentracijo. Ta podatek kaže na to, da se je zaščitni pripravek višje koncentracije pri teh vzorcih bolje fiksiral v les.

Pri hrastovih, kostanjevih in smrekovih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo, pa se je izpralo več bakra, kot pri vzorcih impregniranih z nižjo koncentracijo. Ta podatek kaže na to, da 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.

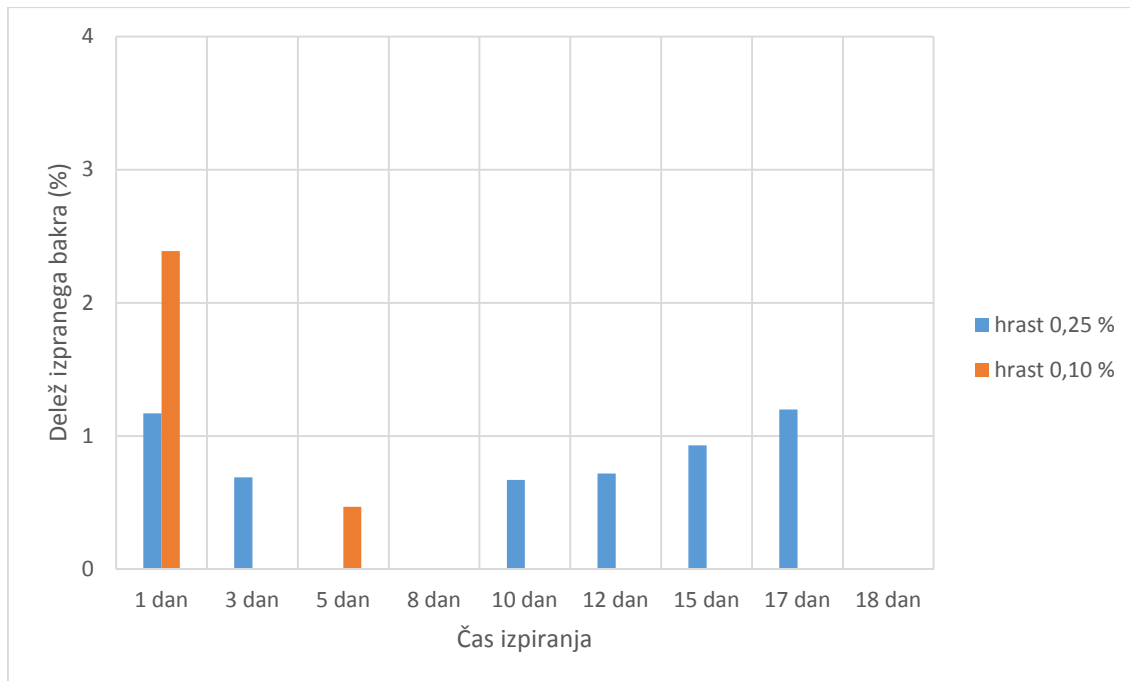
4.7 DELEŽ IZPRANEGA BAKRA IZ IMPREGNIRANEGA LESA PO STANDARDU CEN/TS 15119-1:2008

Iz jesenovih vzorcev, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 22). Pri jesenovih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 2,68 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 3,76 %.



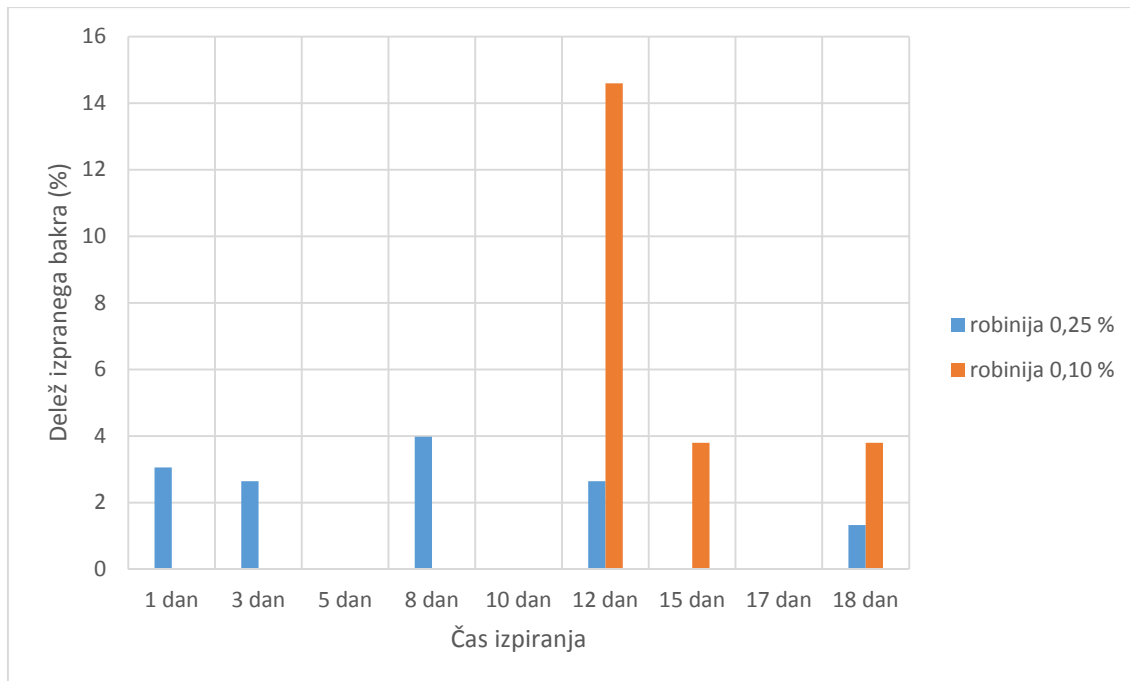
Slika 22: Delež izpranega bakra iz jesenovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz hrastovih vzorcev, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral večji delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (slika 23). Pri hrastovih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 5,38 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 2,86 %.



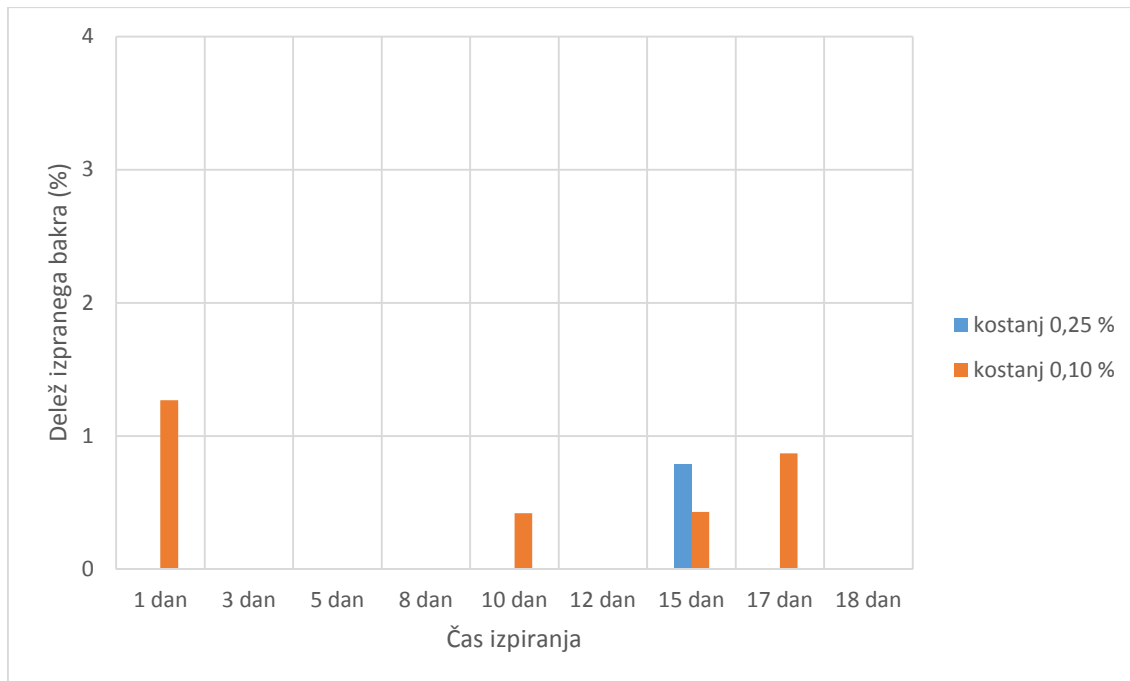
Slika 23: Delež izpranega bakra iz hrastovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz vzorcev robinije, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 24). Pri vzorcih robinije impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 13,67 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 22,2 %.



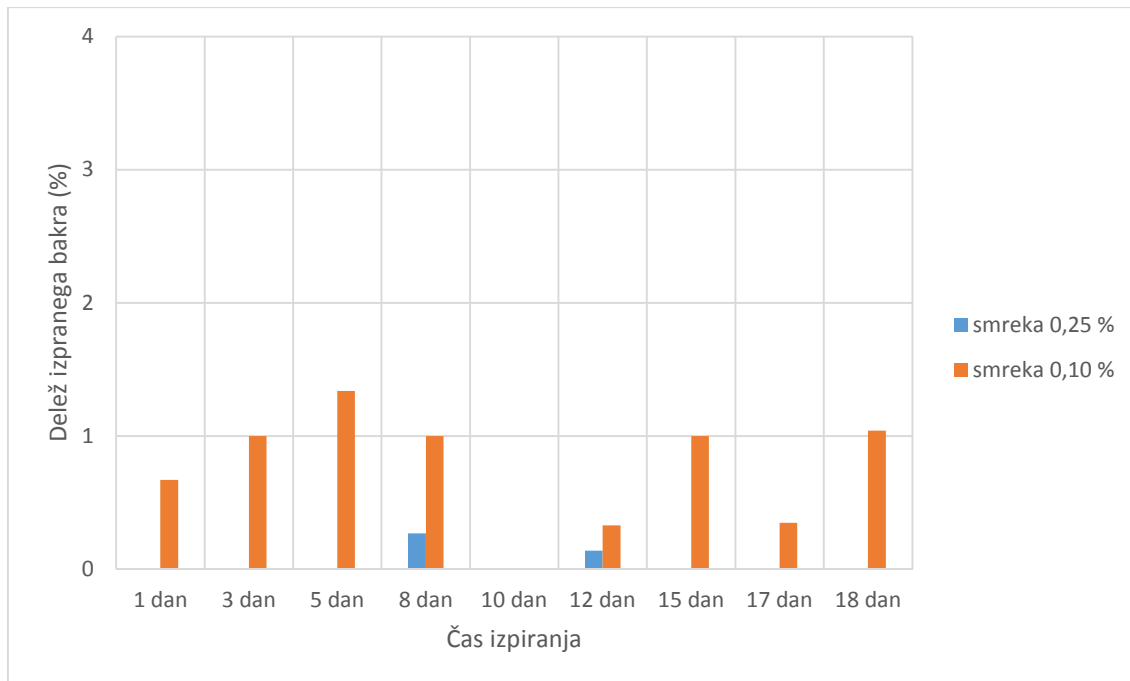
Slika 24: Delež izpranega bakra iz vzorcev robinije v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz kostanjevih vzorcev, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 25). Pri kostanjevih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 0,79 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 2,99 %.



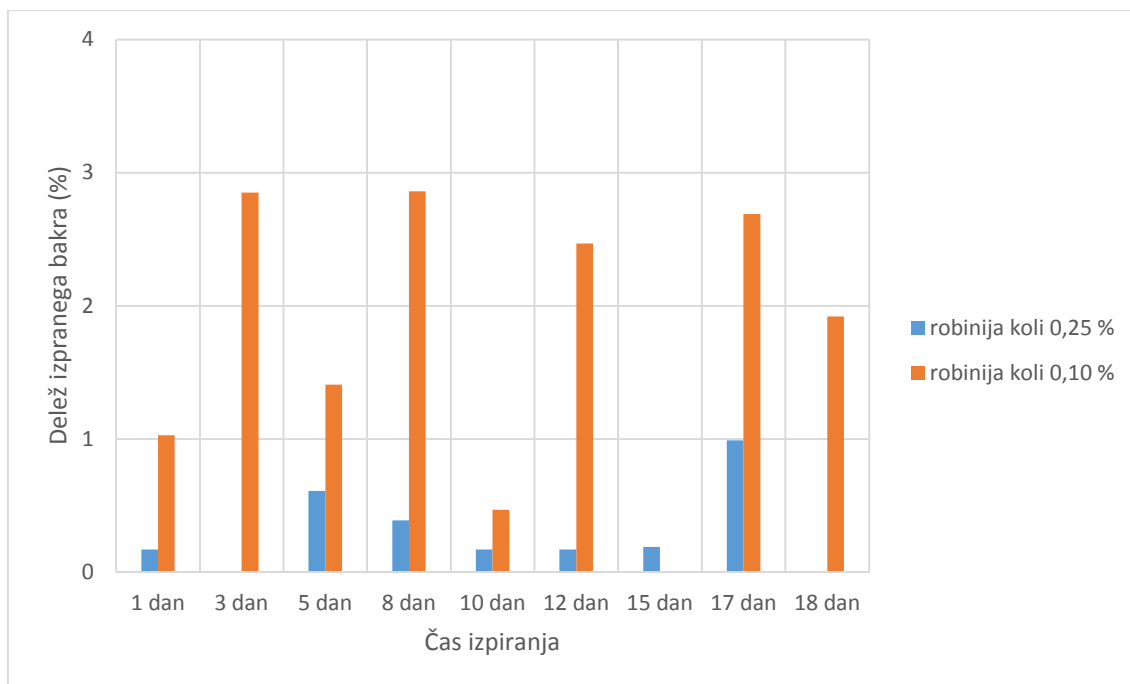
Slika 25: Delež izpranega bakra iz kostanjevih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz smrekovih vzorcev, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 26). Pri smrekovih vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 0,41 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 6,73 %.

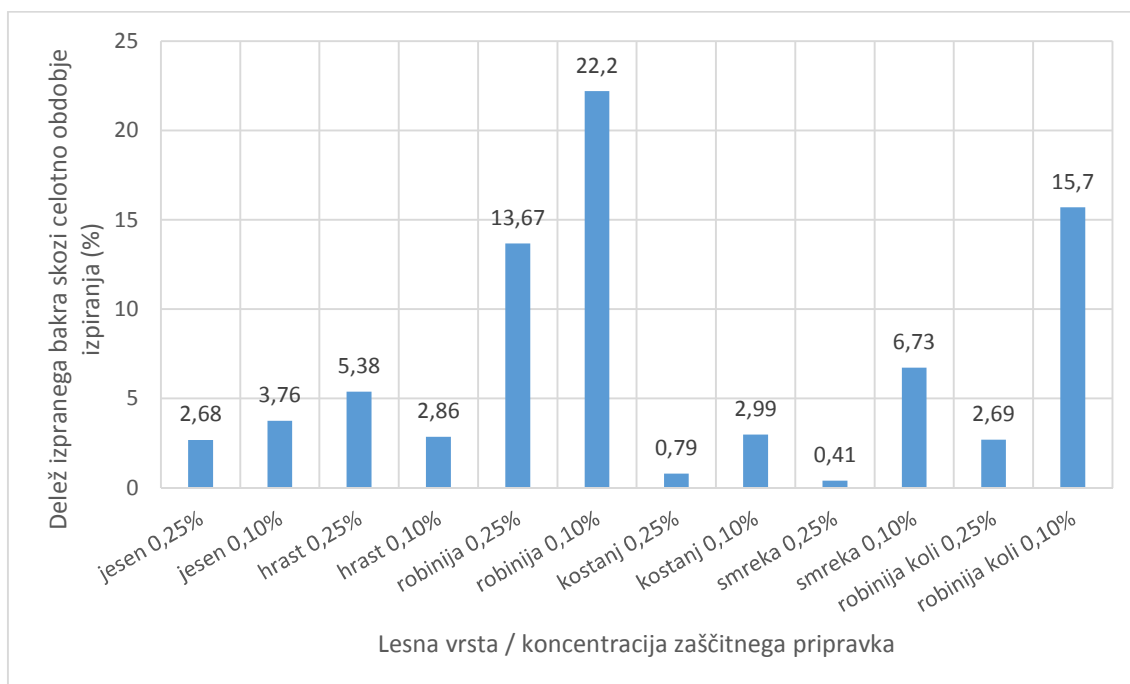


Slika 26: Delež izpranega bakra iz smrekovih vzorcev v odvisnosti od časa izpiranja.

Iz vzorcev robinijevih kolov, impregniranih z višjo koncentracijo se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 27). Pri vzorcih robinijevih kolov impregniranih z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka, se je izpralo skozi celotno obdobje izpiranja 2,69 % bakra, pri nižji koncentraciji pa 15,7 %.



Slika 27: Delež izpranega bakra iz vzorcev robinijevih kolov v odvisnosti od časa izpiranja.



Slika 28: Delež izpranega bakra skozi celotno obdobje izpiranja v odvisnosti od lesne vrste in koncentracije zaščitnega pripravka.

V primerjavi z standardom CEN/TS 15119:2008, je bilo izpiranje v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008 manj intenzivno. Razlog za to so krajši časi izpiranja. Znano pa je, da se začne intenzivno izpiranje nevezanih oziroma slabo vezanih bakrovih učinkovin na površje, ko je vlažnost lesa višja od točke nasičenja celične stene.

Največji delež vnesenega zaščitnega pripravka, se je izpral iz vzorcev robinije, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo zaščitnega pripravka (Slika 28). Pri teh vzorcih smo opazili tudi najnižji mokri navzem.

5 SKLEPI

Najboljše prodiranje zaščitnega pripravka v les smo opazili pri vzorcih narejenih iz robinijevih kolov, ki so bili impregnirani z 0,25 % koncentracijo zaščitnega pripravka (891 kg/m^3). Glavni vzrok za dobro impregnabilnost kolov robinije je večji delež beljave. Koncentracija zaščitnega pripravka ni imela izrazitega vpliva na prodiranje v les.

Pri izpiranju v skladu z obema standardoma smo opazili, da daljše obdobje kot smo vzorce izpirali, višja je bila njihova vlažnost. Pri vzorcih, ki so bili izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008, smo opazili dosti manjše vlažnosti, kot pri vzorcih, ki so bili izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008. Nekoliko višje vlažnosti vzorcev smo opazili pri vzorcih, ki so bili impregnirani z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka.

Izmed vseh vzorcev, ki smo jih izpirali v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008, so se najmanj navlažili vzorci iz robinijevih kolov, ki so imeli pri obeh koncentracijah primerljive rezultate ($c_{\text{Cu}} 0,1 \% = 57,6 \%$; $c_{\text{Cu}} 0,25 \% = 57,7 \%$). Primerljive vlažnosti smo opazili tudi pri vzorcih iz lesa robinije, jesena in hrasta. Enkrat višje vlažnosti smo opazili, neglede na koncentracijo zaščitnega pripravka, pri vzorcih iz lesa smreke ($c_{\text{Cu}} 0,1 \% = 126,7\%$; $c_{\text{Cu}} 0,25 \% = 126,7 \%$) in kostanja ($c_{\text{Cu}} 0,1 \% = 110,3\%$; $c_{\text{Cu}} 0,25 \% = 115,6 \%$).

Izmed vseh vzorcev, ki smo jih izpirali v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008, so se najmanj navlažili vzorci iz lesa robinije ($c_{\text{Cu}} 0,1 \% = 9,2 \%$; $c_{\text{Cu}} 0,25 \% = 11,4 \%$). Primerljivo so se navlažili še vzorci iz robinijevih kolov. Najbolj pa so se navlažili vzorci iz lesa smreke ($c_{\text{Cu}} 0,1 \% = 17,9 \%$; $c_{\text{Cu}} 0,25 \% = 18,9 \%$) in jesena ($c_{\text{Cu}} 0,1 \% = 17,2 \%$; $c_{\text{Cu}} 0,25 \% = 18,8 \%$).

Med izpiranjem v skladu z obema standardoma, so bile pH vrednosti izpirkov nekoliko višje pri vzorcih, ki so bili impregnirani z višjo koncentracijo zaščitnega pripravka.

Med izpiranjem v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008 smo pri obeh koncentracijah zaščitnega pripravka opazili, da so pH vrednosti skozi časovno obdobje izpiranja padale do 15 dneva izpiranja. Takrat so bile najnižje pH vrednosti izpirkov pri vzorcih iz lesa robinije ($c_{\text{Cu}} 0,1 \% = 4,26$; $c_{\text{Cu}} 0,25 \% = 4,31$). Primerljive pH vrednosti so takrat imeli tudi izpirki pri vzorcih iz lesa hrasta in kostanja. Nato so pH vrednosti začele zopet počasi naraščati.

Med izpiranjem v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008 smo pri obeh koncentracijah zaščitnega pripravka opazili, da so pH vrednosti izpirkov do 10 dneva izpiranja padale. Takrat smo najnižje pH vrednosti izpirkov opazili pri vzorcih iz lesa robinije (c_{Cu} 0,1 % = 4,8 ; c_{Cu} 0,25 % = 5,09). Nato so pH vrednosti začele zopet počasi naraščati.

Ugotovili smo, da so bile pH vrednosti izpirkov nižje pri vzorcih iz lesnih vrst, ki vsebujejo veliko ekstraktivov.

Pri izpiranju v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008 se je največ bakra izpralo iz vzorcev, ki so bili narejeni iz robinijevih kolov (c_{Cu} 0,1 % = 66,17 %; c_{Cu} 0,25 % = 40,91 %). Visoke deleže izpranega bakra smo opazili tudi pri vzorcih iz lesa kostanja (c_{Cu} 0,1 % = 40,09 %; c_{Cu} 0,25 % = 41,08 %) in hrasta (c_{Cu} 0,1 % = 31,65 %; c_{Cu} 0,25 % = 49,43 %). Pri teh vrstah smo opazili tudi visoke mokre navzeme. Ti rezultati kažejo na to, da v te lesne vrste zaščitni pripravki lahko prodrejo, vendar je v lesu omejena količina reakcijskih mest, zato se iz lesa tudi izperejo.

Najmanj bakra pa se je izpralo iz vzorcev, ki so bili narejeni iz lesa smreke (c_{Cu} 0,1 % = 5,06 %; c_{Cu} 0,25 % = 8,84 %) in robinije (c_{Cu} 0,1 % = 21,16 %; c_{Cu} 0,25 % = 9,37 %). Pri vzorcih iz lesa robinije smo opazili zelo nizke mokre navzeme. Iz tega lahko sklepamo, da zaščitni pripravki v to lesno vrsto ne morejo dobro prodreti zaradi močno otiljenih trahej, zato je posledično tudi malo izpranega bakra.

Pri izpiranju v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008, se je največ bakra izpralo iz vzorcev narejenih iz lesa robinije (c_{Cu} 0,1 % = 22,2 %; c_{Cu} 0,25 % = 13,67 %), najmanj pa iz vzorcev iz lesa kostanja (c_{Cu} 0,1 % = 2,99 %; c_{Cu} 0,25 % = 0,79 %) in smreke (c_{Cu} 0,1 % = 6,73 %; c_{Cu} 0,25 % = 0,41 %).

Pri izpiranju v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008 smo ugotovili večjo intenzivnost izpiranja bakra iz vzorcev, kot pri izpiranju v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008. To smo tudi pričakovali, saj ta postopek simulira izpiranje za 4. in 5. razred uporabe.

6 POVZETEK

Les v tretjem in četrtem razredu izpostavitve ogrožajo številni abiotski in biotski dejavniki razgradnje. Ker pa ga želimo zaščititi, posegamo po sodobni biocidni zaščiti, kamor prištevamo baker-etanolaminske pripravke.

Zanimalo nas je, kako ti pripravki prodirajo in se vežejo v venčasto porozne lesne vrste. Uporabili smo vzorce iz lesa jesena, hrasta, robinije, kostanja, smreke in robinijevega kola.

Vzorce dimenzij 1,5 cm × 2,5 cm × 5,0 cm smo impregnirali z zaščitnim pripravkom Silvanolin. Uporabili smo dve različni koncentraciji: 0,25 % Cu in 0,1 % Cu. Nato smo vzorce izpostavili dvema različnima postopkoma izpiranja. Izvedli smo postopka izpiranja v skladu s standardoma CEN/TS 15119-2:2008 in CEN/TS 15119-1:2008.

S spektroskopijo XRF smo določili koncentracijo bakra v izpirkih in izračunali delež izpranega bakra iz lesa.

Ugotovili smo, da koncentracija zaščitnega pripravka ni imela izrazitega vpliva na prodiranje v les. Na prodiranje v les pa je imela vpliv lesna vrsta. Najslabše prodiranje v les smo opazili pri vzorcih iz lesa robinije. Dobro prodiranje smo opazili pri vzorcih iz lesa hrasta in kostanja, vendar je pri teh dveh vrstah omejeno število reakcijskih mest, s katerimi bi reagiral zaščitni pripravek, zato se je velik delež bakra izpral.

Pri obeh postopkih izpiranja in obeh koncentracijah zaščitnega pripravka smo ugotovili, da je vlažnost s časom izpiranja naraščala. Pri vzorcih, ki so bili izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008, smo opazili dosti manjše vlažnosti, kot pri vzorcih, ki so bili izpirani v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008.

Pri višji koncentraciji zaščitnega pripravka, smo opazili višje pH vrednosti, kot pri nižji koncentraciji zaščitnega pripravka. Prav tako smo ugotovili, da so bile pH vrednosti nižje pri vzorcih iz lesnih vrst, ki vsebujejo veliko ekstraktivov.

Pri izpiranju v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008 smo ugotovili večjo intenzivnost izpiranja bakra iz vzorcev, kot pri izpiranju v skladu s standardom CEN/TS 15119-1:2008.

7 VIRI

- 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 sylvatica* L.) wood. Holz als Roh und Werkstoff, 57, 2: 75-76
- Biocidal Products Directive BPD, (98/8/EC) 1998. Official Journal of the European Communities L 123: 1-63
- Brus R. 2008. Dendrologija za gozdarje : univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive vire: 408 str.
- Cao J., Kamdem D.P. 2004. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated southern yellow pine (*Pinus spp.*). Holzforschung: 58, 32-33
- CEN/TS 15119-1:2008: Trajnost lesa in lesenih izdelkov – Določanje emisij iz zaščitenega lesa v okolje – 1. del: Sveže zaščiten les na skladiščih in leseni izdelki, izpostavljeni 3. razredu uporabe (nepokrito, ni v stiku z zemljo) – Laboratorijska metoda.
- CEN/TS 15119-2:2008: Trajnost lesa in lesnih izdelkov – Določanje emisij iz zaščitenega lesa v okolje – 2. del: Lesni izdelki, izpostavljeni 4. ali 5. razredu uporabe (v stiku z zemljo, sladko ali morsko vodo) – Laboratorijska metoda.
- 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., Gradd G.M. 1989. Effects of organotin compounds and organoleads on yeasts. New Phytologist, 61, 2: 214-237
- Čufar K. 2006. Anatomija lesa : univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- DIN 52172-2, 1972. Prüfung von Holzschutzmitteln; Beschleunigte Alterung von geschütztem Holz, Auswaschbeanspruchung für die Bestimmung der ausgewaschenen Wirkstoffmenge.

- Fleming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Walter, air and soil pollution*, 44: 143-158
- Gadd G.M. 1993. Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytologist*, 124: 25 - 60
- Garafol P., Pohleven F. 1999. Kovinski karboksilati za zaščito lesa pred insekti. *Les*, 51, 3: 45-48
- Greco M.A., Hrab D.J., Magner W., Kosman D.J. 1990. Cu, Zn super oksid dismutase and cooper deprivation and toxicity in *Saccharomyces cerevasiae*. *Jurnal of bacteriology*, 37. 5: 317-325.
- Gupta U. 1979. Copper in the Enviroment. Part 1. New York, John Woley and 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, Technollogy and Medicine: 313 str.
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes – jutri. *Les*, 56, 6: 184-188
- Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 80: 111-118
- Humar M. 2007. Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF) – nova raziskovalna oprema na Oddelku za lesarstvo BF. *Les* 59, 9-10: 261-262
- Humar M. 2009. Zaščita lesa – kam gremo?. V: *Gradnja z lesom – izziv in priložnost za Slovenijo*. Kitek Kuzman M. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 102-107

- 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., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. *Les*, 57, 3 : 57-62
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2007. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. *Building and environment*, 42: 578-583
- Jermer J., Ekvall A., von Bahr B., Tullin C. 2004. Waste wood management in Sweden – an update. Final Workshop COST Action E22 "Environmental optimisation of Wood protection" Lisbona – Portugal: 7 str.
- Karlo D. 2006. Vpliv temperature na fiksacijo zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 52 str.
- Kervina –Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 126 str.
- Lesar B., Kralj P., Žlindra D., Kancilija V., Humar M. 2008. Primerjava standardnih postopkov izpiranja biocidnih učinkovin iz impregniranega lesa. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 86: 59-64
- Lukens R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.
- OECD Guideline for testing of chemicals, 2006. Estimation of Emissions from preservative – treated Wood to the Environment: Laboratory Method for Wood held in Storage after Treatment and for Wooden Commodities that are not covered, and are not in Contact with Ground.
- Petrič M., Kričej B., Humar M., Pavlič M., Tomažič M. 2004. Patination of cherry wood and spruce wood with ethanolamine and surface finishes. *Surf. Coat. Int., Part B, Coat., Trans* 87: 149-156

- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries – summary of the answer to the questionnaire – the last correction in February 1998. Bruselj, 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, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 96-100
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest products journal, 50, 9: 12-19
- Richardson B.A. 1993. Wood Preservation. Second edition. London. E & FN Spon: 226 str.
- Richardson H.W. 1997. Handbook of cooper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122
- SIST ENV 1250-2, 1994. 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. ENV 1250-2. Brussels. 16 str.
- SIST EN 84, 1994. Wood preservatives: Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Leaching procedure. EN 84. Brussels. 16 str.
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. The Role of Hydrogen Bonding in Pit Aspiration. Holzforschung, 25,3: 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: IGR-WP 973-0161: 14 str.
- Tišler V., Malnarič A. 2002. pH vrednosti lesa. Les, 54, 10: 320-324
- Vranjek M. 2009. Površinska obdelava in zaščita lesa : učbenik. Ljubljana, Zavod IRC: 59 str.

- 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
- Willeitner H., Peek R.D. 1998. How to determine what is a realistic emission from treated wood – basic reflections, International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 98-50105.
- Zhang J., Kamdem D.P. 2000. Interactions of copper-amine with southern pine: retention and Migration. Wood and Fiber Science, 32: 332-339

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju prof. dr. Mihi Humarju za vodenje in pomoč pri izdelavi magistrskega dela.

Hvala recenzentu, doc. dr. Boštjanu Lesarju za opravljeno strokovno recenzijo.

Zahvaljujem se Nejcju Thalerju za pomoč pri eksperimentalnem delu.

Zahvaljujem pa se tudi mojim najbližjim za podporo in potrpežljivost pri doseganju zastavljenih ciljev.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tjaša KOROŠEC

**IZPIRANJE BAKER-ETANOLAMINSKIH
PRIPRAVKOV IZ VENČASTO POROZNIH LESNIH
VRST**

MAGISTRSKO DELO

Magistrski študij – 2. stopnja

Ljubljana, 2015