

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tilen TEKALEC

**PRIMERJAVA NOVIH IN STAREJŠIH
STANDARDNIH POSTOPKOV IZPIRANJA
BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA**

DIPLOMSKI PROJEKT

Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja

Ljubljana, 2014

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tilen TEKALEC

**PRIMERJAVA NOVIH IN STAREJŠIH STANDARDNIH
POSTOPKOV IZPIRANJA BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA**

DIPLOMSKI PROJEKT

Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja

**COMPARISON OF NEW AND PAST STANDARD PROCEDURES
FOR LEACHING OF COPPER ACTIVE INGREDIENTS FROM
WOOD**

B.Sc. THESIS

Professional Study Programmes

Ljubljana, 2014

Diplomski projekt je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljen je bil v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani. Impregnacija vzorcev in analiza izpirkov je potekala v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega projekta imenoval prof. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna.

Mentor:

Recenzent:

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam da je projekt, ki sem ga oddal v tiskani verziji, identičen elektronski obliki.

Tilen Tekalec

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dv1
DK	UDK 630*841.4
KG	izpiranje bakra/primerjava standardov/zaščita lesa/fiksacija
AV	TEKALEC, Tilen
SA	HUMAR, Miha (mentor)/ POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2014
IN	PRIMERJAVA NOVIH IN STAREJŠIH STANDARDNIH POSTOPKOV IZPIRANJA BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA
TD	Diplomski projekt (visokošolski strokovni študij – 1. stopnja))
OP	III, 34 str., 3 pregl., 13 sl., 14 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AL	Leseni izdelki so na prostem izpostavljeni biotskim in abiotskim dejavnikom razgradnje. V kolikor jih želimo ohraniti, ga moramo zaščititi z biocidnimi proizvodi, ki lesu znatno podaljšajo trajnost. Poleg učinkovitosti, je dobra vezava v les ena od ključnih zahtev za dober biocidni proizvod. Za zaščito lesa v zahtevnih zunanjih pogojih uporabe se uporabljajo večinoma bakrovi biocidi, ki jim moramo dodati ustrezne dodatke, ki omogočijo vezavo v les. V preteklosti so se v te namene uporabljale predvsem kromove spojine, danes pa bakrove učinkovine kombiniramo z etanolaminom. V okviru te naloge smo fiksacijo bakrovih in kromovih spojin določali s tremi različnimi standardnimi postopki in sicer; CEN/TS 15119-1:2008, CEN/TS 15119-2:2008 ter ENV 1250-2:1994. Ugotovili smo da so postopki zelo selektivni, in da na količino izpranega bakra vpliva čas trajanja izpostavljenosti lesa v stiku z vodo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dv1

DC UDC 630*841.4

CX copper leaching/standard comparison/wood protection/fixation

AU TEKALEC, Tilen

AA HUMAR, Miha (supervisor), POHLEVEN, Franc (co-advisor)

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

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

PY 2014

TI COMPARISON OF NEW AND PAST STANDARD PROCEDURES FOR LEACHING OF COPPER ACTIVE INGREDIENTS FROM WOOD

DT B. Sc. Thesis (Professional Study Programmes)

NO IV, 34 p., 3 tab., 13 fig., 14 ref.

LA sl

AL sl/en

AB Wood in outdoor applications is exposed to biotic and abiotic factors of degradation. To protect it biocidal products, significantly extending the service life of wood, should be used. Besides efficacy, fixation is the second most important criterium for high quality formulation. In demanding conditions, predominately copper biocides are applied for the protection of wood. They are supplemented with appropriate chemicals enabling fixation. Previously chromium compounds were used, but nowadays copper substances are combined with ethanolamine predominately. Fixation of copper and chromium compounds was determined according to 3 different standard procedures: CEN/TS 15119-1:2008, CEN/TS 15119-2:2008, and ENV 1250-2:1994. Procedures are very selective, and the amount of leached copper is related to the duration and intensity of leaching.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	IX
1 UVOD	1
2 BIOCIDNA ZAŠČITA LESA	2
2.1 BAKROVI PRIPRAVKI.....	3
2.2 NOVEJŠI BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA	5
2.3 OPIS LESA SMREKE	6
2.4 POSTOPKI PREVENTIVNE KEMIČNE ZAŠČITE LESA.....	7
3 MATERIALI IN METODE	13
3.1 PRIPRAVA SMREKOVIH VZORCEV.....	13
3.2 PRIPRAVA BIOCIDNIH PROIZVODOV	14
3.3 POSTOPEK IMPREGNACIJE	15
3.4 MOKRI NAVZEM.....	17
4 POSTOPEK IZPIRANJA.....	18
4.1 IZPIRANJE PO STANDARDU CEN/TS 15119-2:2008	18
4.2 IZPIRANJE PO STANDARDU CEN/TS 15119-1:2008	18
4.3 IZPIRANJE PO STANDARDU SIST ENV 1250 2:1994	20
4.4 DOLOČANJE DELEŽA IZPRANEGA BAKRA	21
5 REZULTATI IN RAZPRAVA.....	22
5.1 MOKRI NAVZEM PRIPRAVKOV	22
5.2 KOLIČINA IZPRANEGA BAKRA IZ IMPREGNIRANIH VZORCEV	23
5.3 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA V SKLADU S STANDARDOM CEN/TS 15119-2:2008.....	23

5.4 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA V SKLADU S STANDARDOM ENV 1250 2:1994.....	25
5.5 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA V SKLADU S STANDARDOM CEN/TS 15119-1:2008.....	25
6 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA GLEDE NA UPORABLJEN BIOCIDNI PROIZVOD	27
6.1 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA IMPREGNIRANEGA Z BIOCIDNIM PRIPRAVKOM CC	27
6.2 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA IMPREGNIRANEGA Z ZAŠČITNIM PROIZVODOM SILVANOLIN	29
7 SKLEPI	31
8 POVZETEK.....	32
9 LITERATURA IN VIRI	33
ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Sestava biocidnega proizvoda Silvanolin porabljenega v raziskavi	14
Preglednica 2: Sestava CC porabljenega v raziskavi.....	14
Preglednica 3: Mokri navzem biocidnih proizvodov CC in Silvanolin v smrekov les	23

KAZALO SLIK

Slika 1: Globina penetracije biocidnih proizvodov (Pohleven, 2005).....	8
Slika 2: Primer označevanja vzorcev smrekovine	13
Slika 3: Vakuumsko tlačna komora Kambič	16
Slika 4: Zbrani vzorci izpirkov pripravljeni na analizo	19
Slika 5: Izpiranje vzorcev na stresalniku po standardu SIST ENV 1250 2:1994.....	20
Slika 6: Aparat za rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF- Oxford instruments). 21	
Slika 7: Vpliv sestave in koncentracije bakrovih pripravkov na izpiranje Cu iz impregnirane smrekovine določene po standardu CEN/TS 15119-2:2008.....	24
Slika 8: Vpliv sestave in koncentracije bakrovih pripravkov na izpiranje Cu iz impregnirane smrekovine določene po standardu ENV 1250 2:1994.....	25
Slika 9: Vpliv sestave in koncentracije bakrovih pripravkov na izpiranje Cu iz impregnirane smrekovine določene po standardu CEN/TS 15119-1:2008.....	26
Slika 10: Vpliv postopka izpiranja na izpiranje Cu iz lesa impregniranega z biocidnim proizvodom CC nižje koncentracije (0,125 % CC).....	28
Slika 11: Vpliv postopka izpiranja na izpiranje Cu iz lesa impregniranega z biocidnim proizvodom CC višje koncentracije (0,250 % CC)	28
Slika 13: Vpliv postopka izpiranja na izpiranje Cu iz lesa impregniranega z biocidnim proizvodom Silvanolin višje koncentracije (0,250 % Silvanolin).....	30

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

CCA – Biocidni proizvodi za zaščito lesa na osnovi bakrovih, kromovih in arzenovih spojin

CCB – Biocidni proizvodi na osnovi bakrovih, kromovih in borovih spojin

CC – modificiran biocidni pripravek na osnovi bakrovih in kromovih spojin

1 UVOD

Les je naravni material, ki je nenehno izpostavljen razkroju zaradi delovanja biotskih (npr. insekti, bakterije, glive) in abiotskih dejavnikov (npr. vlaga, ogenj, sevanje) razkroja. Zaradi nenehne izpostavitve omenjenim dejavnikom je še toliko bolj pomembno, da ogroženemu lesu zagotovimo ustrezno zaščito. Kvalitetna zaščita je še posebej pomembna pri lesu, ki ga želimo uporabiti v bolj izpostavljenih pogojih uporabe. Z zaščito preprečimo razgradnjo lesa, hkrati pa se moramo seveda zavedati tudi negativnih posledic zaščite lesa (škodljivi vplivi na človeka in onesnaženje okolja).

V raziskovalnem delu smo pozornost posvetili izpiranju biocidnih učinkovin iz impregniranega lesa. V kolikor se iz lesa izpere velika količina biocidnih učinkovin, les ni več zaščiten in je tako zopet izpostavljen dejavnikom razkroja. Po drugi strani pa izpiranje negativno vpliva na okolje. Razviti so različni postopki izpiranja, ki vplivajo na izločanje aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa. Starejši postopki so se uporabljali predvsem za izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa v stiku z zemljo ali tekočo vodo. Vendar so se ti postopki izkazali za premalo selektivne in zato so razvili novejši postopki, ki so natančno opisani v standardih, ki se uporabljajo za določanje izpiranja biocidov iz zaščitenega lesa v nižjih razredih uporabe.

Namen naloge je bil primerjati standardne postopke za določanje izpiranja aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa.

2 BIOCIDNA ZAŠČITA LESA

Biocidno zaščito so včasih poimenovali tudi kemična zaščita lesa. Vendar kemična zaščita zajema tudi obdelavo lesa z drugimi kemikalijami, ki niso nujno biocidi. Biocidna zaščita pa temelji na biocidih, ki jih z različnimi postopki vnašamo v les. Od tega, kako les zaščitimo, je odvisna tudi kvaliteta lesa. Danes se pogosteje uporablja termin biocidna zaščita lesa, saj s tem naredimo jasno ločnico od ostalih postopkov, kjer se les impregnira s kemikalijami, ki pa nimajo biocidnega delovanja in so praviloma okolju prijaznejši.

Glede na to, kje se les uporablja, razvrščamo izdelke v pet razredov uporabe. In od razredov uporabe je odvisna tudi zaščita. (Pohleven, 2014).

O biocidni zaščiti govorimo takrat, ko v les vnesemo potrebno količino kemičnih snovi, ki so strupene za posamezne lesne škodljivce. Na ta način les konzerviramo in mu umetno podaljšamo trajnost, saj postane za lesne škodljivce odbijajoč ali celo strupen. To vrsto zaščite lesa uporabljamo predvsem na lesnih izdelkih, ki bodo med uporabo na prostem in v neposrednem stiku z zemljo. Predpogoj za kvalitetno zaščito lesa je pravilna izbira biocidnega proizvoda. Na trgu so biocidi, ki bistveno podaljšajo življenjsko dobo lesa na prostem (Vranjek, 2009).

Biocidne pripravke pa moramo na takšen ali drugačen način vnesti v les. To lahko storimo s premazovanjem in brizganjem pripravka, s čimer dosežemo le majhne navzeme in slabo penetracijo. Zaščitne aktivne učinkovine prodrejo le milimeter, največ dva milimetra globoko. Tak postopek zaščite je zato primeren le za les, ki je namenjen uporabi v prvem in drugem razredu uporabe. Boljši navzem in globino prodora učinkovin dosežemo s potapljanjem, daljšim od 30 min. Najvišje navzeme pa dosežemo z vakuumsko/tlačnimi kotelskimi postopki. S slednjimi postopki lahko zagotovimo, da zaščitni pripravki prodrejo več kot en cm v les, tak les pa zadošča zahtevam standarda za uporabo zaščenega lesa v stiku z zemljo (Humar, 2008).

V zadnjem desetletju je prišlo do velikih sprememb na področju zaščite lesa. Napredna medicina in druge stroke lahko zelo dosledno ugotavljajo katere kemične snovi so škodljive za človeka in okolje. Ena od skupin, kemikalij, ki je bila v zadnjem obdobju

deležna velike pozornosti, so kromove spojine. Uporaba le teh v zaščiti lesa je bila v veliki meri omejena in se v EU praktično ne uporabljajo več.

2.1 BAKROVI PRIPRAVKI

Bakrovi pripravki se za zaščito lesa uporabljajo že več kot 200 let in še danes so najprimernejši fungicidi za zaščito lesa. Menimo, da se bodo ti pripravki za zaščito lesa uporabljali tudi v prihodnosti, saj za zdaj zanje še ni ustrezne alternative (Humar in Pohleven, 2005).

Les so v zgodovini ščitili že stari Grki in Rimljani (Hughes, 1999), vendar se je šele v 19. stoletju uveljavil pojem zaščita lesa, ko so se začele komercialno uporabljati vodotopne anorganske soli. Prva izmed njih je bila vodna raztopina zelo strupenega živosrebrovega klorida. Kasneje je Boucherie patentiral metodo, pri kateri so vodo v sveže posekanem lesu nadomestili z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (modra galica). Velika slabost bakrovega sulfata je slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost iz lesa. Ta problem so rešili leta 1913, ko so ugotovili, da baker postane vezan in s tem netopen, če bakrovemu(II) sulfatu dodamo kromove(VI) spojine (Humar in Petrič, 2000). Kasneje so ugotovili, da krom ne fiksira le bakrovih spojin, temveč tudi arzenove. V letu 1998 je proizvodnja tako imenovanih CCA pripravkov (vodna raztopina bakrovega sulfata, natrijevega dikromata in arzenovega pentoksida) znašala 100.000 ton. Dodatek arzena je močno izboljšal odpornost lesa proti termitom in na baker tolerantnim glivam. Uporaba arzena je v skladu z direktivo o biocidih (BPD 98/08/EC) povsem prepovedana. Ponekod po svetu je to še vedno najpomembnejši biocid za zaščito lesa pred termiti. Danes arzen v CCA nadomeščajo borove spojine, bakrove učinkovine pa najpogosteje kombinirajo z etanolaminom ali trietanolaminom.

Biocidni proizvodi na osnovi bakra so relativno poceni in hkrati tudi relativno varni, v primerjavi z drugimi biocidi. Les ščitijo pred glivami in algami ter drugimi morskimi škodljivci. V manjših količinah je baker celo nujno potreben za rast in razvoj alg in gliv. Slabost bakrovih učinkovin pa je njihova izpirljivost iz lesa. Zato se baker zelo pogosto uporablja v kombinaciji z drugimi učinkovinami.

Danes se za izboljšanje vezave vse več uporablja tudi etanolamin, ki močno izboljša lastnosti bakrovim pripravkom. Vezava zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina je bistveno hitrejša kot vezava pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin (Richardson, 1993; Humar, 2008b). Zgornjo trditev je možno pojasniti s tem, da se takoj po končani impregnaciji iz tako zaščenega lesa izpere le 6,5 % navzetega bakra. Hkrati pa je vezava baker – etanolaminskim pripravkov v les navadno slabša (povprečna izpirljivost: 1,6 % - 20 %) kot vezava klasičnih zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in kroma (povprečna izpirljivost: 0,1 % - 0,5 %).

Če se s količino etanolamina pretirava se bistveno poslabša vezava bakra v les. Na adsorpcijo bakra v les, impregniranega z baker – etanolaminskimi pripravki, vpliva več dejavnikov: koncentracija pripravka, čas impregnacije, lesna vrsta, temperatura med impregnacijo. Nekateri dejavniki imajo bolj izrazit vpliv v prvem časovnem obdobju impregnacije (koncentracija), drugi pa se pokažejo šele po daljšem času (temperatura) (Humar, 2008b).

Na adsorpcijo bakra v les ima velik vpliv čas. Večinski delež vezanih bakrovih učinkovin se adsorbira v les v prvih šestih urah (60 % - 80 %). Po 72 urah pa je adsorpcija baker-etanolaminskih pripravkov v les bolj ali manj končana. V tem času se v les veže med 90 % in 100 % vsega adsorbiranega bakra. Poleg tega na adsorpcijo bakra v les, impregniran z baker etanolaminskimi pripravki, vpliva tudi lesna vrsta (Humar, 2008b). Smrekovina tako zagotavlja najboljšo vezavo, bukovina pa ne omogoča najboljše vezave bakrovih učinkovin v les. Razlika med drevesnimi vrstami je večja pri bolj koncentriranih pripravkih. Pri pripravkih z najnižjo koncentracijo je razlika v adsorpciji Cu v bukove in smrekove iveri skoraj ves čas podobna. Podatki o hitrosti adsorpcije in vplivu koncentracije raztopin na adsorpcijo nakazujejo, da ima bukovina v primerjavi s smrekovino več hitro dostopnih funkcionalnih skupin in manj preostalih funkcionalnih skupin, na katere se lahko vežejo baker-etanolaminski pripravki (Humar, 2008b).

Fiksacijo bakra v les, impregniranjem z baker-etanolaminskimi formulacijami, je možno izboljšati tudi z dodajanjem karboksilnih kislin v zaščitne pripravke. Izkazalo se je, da je v ta namen še posebej primerna oktanojska kislina, saj zagotavlja hidrofobnost obdelanega

lesa in v njem tudi tvori manj topne komplekse s spojinami bakra in z etanolaminom (Humar in sod., 2005).

2.2 NOVEJŠI BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA

V preteklosti so se že uporabljali zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin in amoniaka. V novejših pripravkih pa so amoniak uspešno nadomestili z amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombinirajo z etanolaminom in trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki se rabijo tudi kot sekundarni fungicidi. V Sloveniji podjetje Regeneracija proizvaja podoben pripravek in ga prodaja pod komercialnim imenom Kuproflorin. 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, aminom in kvartarnih amonijevih spojin skoraj šestkrat višji kot pri impregnaciji s sredstvom CCA. Zaradi večjih navzemov, se bodo iz tako zaščitenega lesa sproščale tudi večje količine težkih kovin. Tako se postavlja 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).

Razvoj bakrovih pripravkov se nadaljuje. V najnovejših pripravkih se uporablja v obliki nanodelcev. Bakrovim spojinam v tej obliki pravimo mikroniziran baker. Ker je mikroniziran baker v obliki, ki ni topna pri nevtralnih vrednostih pH, se iz lesa praktično ne izpira. Po drugi strani pa baker preide v topno in lesnim glivam strupeno obliko v

primeru kislih vrednosti pH, ki ga navadno povzročijo glive. Les zaščiten z bakrovimi pripravki (z izjemo mikroniziranega bakra) ima značilno zelenkasto barvo. Glede na okoljske smernice in dejstvo, da je baker težka kovina, lahko v prihodnosti pričakujemo omejitve uporabe bakrovih spojin za zaščito lesa in razvoj novih, okolju prijaznejših pripravkov (Grilj, 2013).

Naslednja generacija zaščitnih sredstev za les bo zaradi ugodnega razmerja med ceno, fungicidnimi lastnostmi in strupenostjo najverjetneje še vedno vsebovala baker. Veliko raziskav pa bo še potrebnih, da bomo brez dodatka kromovih soli še bolj zmanjšali odpornost proti tolerantnim izolatam lesnih gliv. Bakrovi pripravki se bodo v Evropi in Severni Ameriki uporabljali, dokler ne bomo razvili okoljsko primernejših in cenovno sprejemljivih nadomestkov. V nerazvitih državah sveta bakrovi zaščitni pripravki še dolgo ne bodo imeli ustrezne alternative.

2.3 OPIS LESA SMREKE

Smrekovina je mehek, elastičen in v Sloveniji daleč najpogostejši les, uporabljan povsod: v gradbeništvu, pohištveni industriji, papirni industriji in celo pri izdelavi glasbil. Iz najboljših smrekovine z enakomernimi in ozkimi branikami izdelujejo ohišja godal, npr. violin. Uporablja se za konstrukcije v rudnikih, na mostovih in raznih ogradjih. 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 terpentin (Brus, 2005).

Barva smrekovine je rumenkastobela, pri starejših primerkih tudi do rumenkastorjava. Ima ozke do zelo široke branike, ki so zelo razločne. Prehod od svetlejšega ranega lesa do temnejšega kasnega lesa je v večini primerov postopen. Značilen je pojav smolnih žepkov, zato svež smrekov les diši po smoli. Skobljana površina smrekovega lesa daje svilnat lesk. Smolni kanali, ki jih pod lupo v aksialni smeri vidimo kot svetle pike, so glavni prepoznavni znak. Za smreko je značilna nizka do srednja gostota, kar posledično pomeni, da ima oprava z zmernim krčenjem njenega lesa. Zato se les le malo zvija. Je nezahtevna za sušenje, trdna, enostavno se cepi in se lepo lušči. Les je kemično le malo aktiven. Na to

vpliva nizka vsebnost ekstraktivnih snovi. V primeru stika z vodo, alkoholom, bazami, kislinami, maščobami, oljem, medenino in bakrom se les ne obarva. V stiku z železovimi ioni se obarva sivkasto. Nezaščiten les je neodporen na insekte in glive ter le zmerno odporen na atmosferilije.

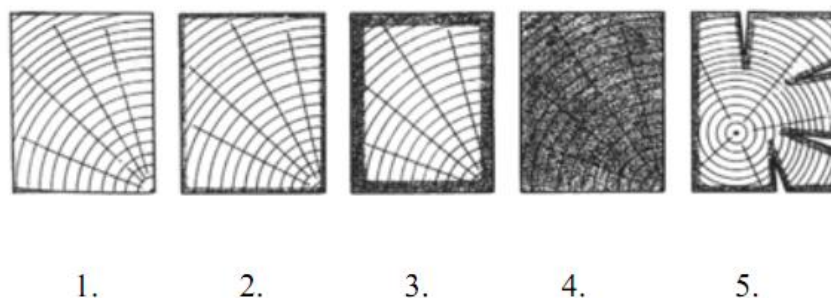
Smrekovini je mogoče tudi v neugodnih pogojih povečati trajnost. Sveža beljava se lahko zadovoljivo impregnira z ustreznimi kotelskimi postopki, medtem, ko je je jedrovina bistveno manj impregnabilna (Čufar, 2003).

2.4 POSTOPKI PREVENTIVNE KEMIČNE ZAŠČITE LESA

Les lahko ščitimo s sredstvi za zaščito lesa z različnimi postopki. Ti postopki pa so premazovanje, brizganje, potapljanje, namakanje in pa impregniranje pod tlakom v kotlu. Pri tem je zelo pomembno, da se les prepoji s predpisano količino pripravka, ki učinkovito zaščiti les pred škodljivci. Premajhna količina vnesenega sredstva za zaščito lesa ne predstavlja zadostne zaščite, prevelika pa po nepotrebnem obremenjuje okolje. Premazovanje in brizganje pomaga predvsem za zaščito površine in zaščito razpok. Potapljanje, ki traja samo nekaj sekund do minut, daje podobne rezultate. Namakanje lahko traja tudi več ur ali dni, vendar z njim zagotovimo obodno pa tudi globinsko zaščito izdelka. Z impregnacijo pod tlakom v kotlu, ki običajno traja več ur, pa lahko dosežemo globinsko ali celo popolno zaščito lesa (Eckard in sod., 2008).

Na splošno lahko globino penetracije razdelimo v naslednje skupine (Slika 1):

1. Površinska zaščita; sredstvo je ostalo na površini (penetracija manjša od 1 mm)
2. Zaščita oboda; sredstvo je prodrlo v notranjost lesa (penetracija do 10 mm)
3. Globinska zaščita; sredstvo je prodrlo v notranjost lesa (penetracija večja od 10 mm)
4. Popolna zaščita; sredstvo je popolnoma prepojilo les
5. Kasnejša zaščita (sredstvo oblije tudi razpoke)



Slika 1: Globina penetracije biocidnih proizvodov (Pohleven, 2005)

Globina prodiranja sredstva je odvisna od smeri vlaken, vrste lesa, vlažnosti lesa, vrste in koncentracije sredstva, vrste topila, deleža beljave, deleža ranega ter kasnega lesa, hrapavosti površine, temperature sredstva in vrste postopka.

Postopki preventivne zaščite lesa so naslednji:

Obžiganje: je eden najstarejših postopkov za zaščito lesa. Pri tem pride na površini lesa do suhe destilacije in s tem do tvorbe zaščitnih snovi, toda razpokanemu lesu se zmanjša mehanska lastnost. Postopek ni preveč učinkovit (Pohleven, 2005).

Dimljenje: podobno kot obžiganje, je tudi dimljenje star postopek zaščite lesa. Površina se obda s sajami in katranom in tako zaščiti površino. Uporablja se predvsem za ostrešja (Pohleven, 2005).

Premazovanje: je najbolj preprost in znan postopek zaščite lesa. Premaz nanašamo s čopičem ali drugimi napravami za premazovanje. S tem načinom dosežemo samo površinsko zaščito lesa. Zaščitno sredstvo penetrira v les preko razpok. Globina penetracije je zelo majhna, v aksialni smeri pa je nekoliko večja (do 2 mm). Premazovanje se ne priporoča za les, ki je vgrajen v zemlji in tam, kjer je velika verjetnost izpiranja (Pohleven, 2005).

Brizganje je postopek, ki daje podobne rezultate kot premazovanje. Izvajamo ga z ročnimi ali motornimi brizgalkami. Prednost brizganja pred premazovanjem je, da ga lažje izvajamo, zahteva manj dela, z njim vnesemo sredstvo v razpoke lesa in dosežemo tudi

sicer težje dosegljiva mesta. Slaba stran brizganja je, da pride do večjih izgub sredstva in večjega onesnaževanja ozračja (Pohleven, 2005).

Oblivanje je postopek, ki ga uporabljamo v industriji stavbnega pohištva. Sredstvo se v obliki zaves nanaša na površino lesa. Z oblivanjem dosežemo samo površinsko zaščito (Pohleven, 2005).

Potapljanje je postopek za katerega potrebujemo velike količine sredstev, posebne transporterje, kadi, sode, ipd. Potapljanje se izvaja v posebnih bazenih (korita s posebno opremo). Potapljanje lahko traja nekaj minut do nekaj dni. Penetracija je odvisna od vrste lesa, deleža beljave, površinske obdelave, vlažnosti lesa. Boljše rezultate potapljanja dosežemo, če les potopimo najprej v toplo raztopino, nato pa v hladno ali pa pustimo, da se sredstvo v isti kadi ohladi (les nabrekne in se nato skrči in vpija zaščitno sredstvo) (Pohleven, 2005).

Osmozni postopek je postopek z anorganskimi solmi, ki ne zahteva nobenih naprav in ga preprosto opravimo na mestu sečnje. Sveže posekan les olupimo vključno s prvo braniko, nato pa ga po vsej površini namažemo z zaščitno pasto. Premazan les zložimo v kupe, prekrijemo z lepenko, ki ga varuje pred izsuševanjem in dežjem. Les je tako pokrit tri do štiri mesece. V tem času prodira pasta zaradi difuzije iz zunanosti v notranjost lesa. Za to potrebujemo svež les z visoko vlažnostjo (Pohleven, 2005).

Boucherie postopek je postopek za impregniranje svežega lesa (drogovi, ki so še v skorji). Bistvo postopka je, da se voda iz beljave zamenja z vodotopnim zaščitnim sredstvom. Ta izmenjava se doseže z nadtlakom. Sod z raztopino anorganske soli postavimo za 10 m v višjo lego (stolp), tako da tekočina s prostim padom priteka skozi cev in skozi posebne kape v drogove in tako prodira iz ene strani na drugo. Hitrost pretoka je približno 1m/dan. Hitrejši pretok dosežemo, če imamo na drugem koncu kapo s katero ustvarimo podtlak. Ta postopek se v Evropi vedno manj uporablja.

Kotelski postopki so postopki, ki se izvajajo v jeklenih hermetično zaprtih kotlih. Princip vseh postopkov je kombinacija vakuumu in tlaka v določeni višini in trajanju. Sestavni deli takšnega postopka so: mešalni rezervoar, merilna posoda, rezervoar, komandna plošča,

vakuumška črpalka, tlačna črpalka, pretočni sistem in odtočna cev. Kotelski postopki omogočajo kvaliteto zaščito lesa (Pohleven, 2005).

Bethellov postopek polnih celic uporabljamo za impregnacijo z vodotopnimi sredstvi in tudi za zaščito s kreozotnimi olji, če impregniran les vgradimo v morje. Pri tem postopku kreozotno olje segrejemo, da izboljšamo penetracijo. pred oziroma med impregnacijo anorganskih zaščitnih sredstev ni potrebno segrevati. S tem postopkom impregniramo zračno suh les. Postopek poteka v naslednjih stopnjah: kotel napolnimo, vključimo črpalko da izčrpa zrak, nato ob vzdrževanju podtlaka napolnimo kotel z zaščitnim sredstvom. Ko je kotel poln se pritisk znižuje, nato se vključi črpalka za nadtlak (8 bar do 10 bar). Nadtlak nato pritiska zaščitno sredstvo v notranjost izdelka. Zrak v celicah se nadomesti z biocidnim proizvodom. Čas nadtlaka je približno 8 ur do 10 ur, odvisno od ciljnega navzema zaščitnega sredstva. Ko dosežemo določen navzem, se nadtlak zniža in v kotlu za krajši čas vzpostavimo podtlak, ki odstrani (ožame) površino lesa. Poraba zaščitnega sredstva je zelo velika. Postopek uporabljamo za impregniranje izdelkov iz lesa iglavcev (drogovi, ograje, vrtno garniture). (Pohleven, 2005)

Rüpingov postopek praznih celic je ekonomičen, saj se po koncu impregniranja iz lumnov celic izloči velika količina zaščitnega sredstva, celične stene pa ostanejo impregnirane. Ta postopek se uporablja predvsem za impregnacijo s kreozotnim oljem. Postopek poteka po naslednjih fazah: polnjenje kotla z lesom, sledi vmesni nadtlak in polnjenje komore z zaščitnim sredstvom. Po napolnitvi se dvigne tlak od 8 do 10 bar, ki se vzdržuje še 5 do 8 ur. Ko se črpalka ustavi, se pritisk počasi zniža in predhodno ustvarjeni tlak v celicah lesa izrine iz lumna celic sredstvo tako, da ostanejo celične stene oblite s sredstvom, lumni pa prazni. Sledi manjši podtlak, da površino impregnirancev osušimo (Pohleven, 2005).

Lowryev postopek: pri tem postopku kotel napolnjen z lesom zalijemo z biocidnim proizvodom za 5 ur do 8 ur in dvignemo tlak na 9,5 bar do 10 bar. Nadtlak nato znižujemo. Sledi vzpostavitev vakuumu, ki odstrani sredstvo s površine. Postopek je podoben Rüpingovem, le da je enostavnejši, poraba impregnacijskih sredstev pa je večja (Pohleven, 2005).

Postopek dvojnega vakuuma:

Postopek je enostaven, saj potrebujemo samo vakuumsko črpalko. Investicija v opremo tako ni tolikšna, kot v primeru opreme za izvajanje impregnacije v skladu s predhodno opisanimi postopki. Biocidni proizvod se polni v kotel, ko je v njem podtlak. Postopek uporabljamo predvsem za zaščito stavbnega in gradbenega lesa. Princip je podoben Bethellovem postopku, le da ne uporabimo tlaka. Podtlak v začetku traja 30 min. Ko je kotel popolnoma zalit z zaščitnim pripravkom, se tlak izenači in sredstvo prodre v les. Sledi intenzivnejši podtlak, ki delno izprazni celice lesa ter ponovno izenači tlačne razlike. Končni vakuum delno osuši raztopino, tako da so končni izdelki hitro pripravljeni za nadaljnjo obdelavo (Pohleven, 2005).

Oscilacijski postopek je voden s pomočjo računalniškega programa, saj drugače ni mogoče voditi tako zahtevnega procesa. Kotel napolnimo pri normalnem tlaku. Ko je poln, odčitamo količino lesa. Postopku sledi nekaj 100 in 200 oscilacij tlaka, podtlaka in nadtlaka. Prvi nadtlak je dolg 5 minut pri tlaku 9 bar, za tem sledi vakuum in tako naprej. Na koncu postopka je vedno vakuum. Podtlak se proti koncu postopka znižuje, nadtlak pa povečuje. Postopek je še posebej primeren za impregnacijo slabo impregnabilnih lesnih vrst, predvsem smrekovine (Pohleven, 2005).

Plinski postopek:

Za ta postopek je značilno, da uporabljamo točno določeno biocid – tri metil borat. Postopek poteka v kotlu v vakumu v več stopinjah. Slaba stran tega postopka je, da mora biti vlažnost lesa relativno nizka, med 4 do 6 %. Les zložimo v komoro, kjer izčrpamo zrak in iniciramo tri metil borat, ki se po iniciranju v komoro upari. Navzem je odvisen od vlažnosti lesa. Postopek lahko kombiniramo s površinsko zaščito, ter s tem omejimo izpiranje borovih učinkovin iz lesa (Pohleven, 2005).

Superkritični postopek se izvaja pri visokem tlaku, saj se superkritične snovi pri določeni temperaturi in tlaku obnašajo nekako med plini in tekočinami. Med superkritičnimi mediji se je najbolj izkazal ogljikov dioksid, v katerem raztopimo biocid. Dobra stran tega postopka je, da pri prodiranju superkritičnega medija v les ne pride do površinskih napetosti, krčenja in nabrekanja. Slaba stran pa je zastarela oprema in velika poraba

energije. Pri tem postopku najpogosteje uporabljamo učinkovini kot sta tebukonazol in propikonazol. Postopek je zlasti primeren za zaščito lepljenih nosilcev in stavbnega pohištva. Zaradi visoke cene, se tak način šele uveljavlja (Pohleven, 2005).

Royal postopek: zanj je značilno, da les naprej impregniramo po konvencionalnem postopku, nato pa še z izbranim hidrofobnim pripravkom, kot je laneno olje, vodne emulzije voskov. Les postane zaradi tega bolj hidrofoben in izpiranje je zaradi tega manjše. Postopek je relativno drag, potrebujemo pa tudi dva kotla. Enega za osnovno impregnacijo in enega za hidrofobno sredstvo (Pohleven, 2005).

Seveda pa se ne glede na to, kateri postopek zaščite uporabimo, med uporabo izdelka iz lesa izpere določen del zaščitnega sredstva, ker pa je odvisna od zaščitnega proizvoda in vrste lesa.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 PRIPRAVA SMREKOVIH VZORCEV

Za izvedbo poizkusa smo pripravili 108 vzorcev, ki so bili izdelani iz beljave smrekovine (*Picea abies*). Površina vzorcev je bila skobljana ter zbrušena. Vzorci so bili sledečih dimenzij ($15 \times 25 \times 50$ mm), kot je predpisano v standardu SIST EN 113 (2006) (Slika 2). Vzorci so bili zračno suhi, brez mehanskih poškodb, smolik, čisti, brez grč ter razpok. Čela so imela v prečnem prerezu letnice pod kotom 45° .

Ker so imeli vzorci veliko aksialnih površin glede na njihovo velikost smo čela vzorcev premazali z epoksidno smolo (Epolor, Color). Ko se je smola posušila, smo vzorce stehali na elektronski tehtnici Sartorius. Tehtnica je beležila maso vzorcev v gramih na štiri decimalna mesta natančno.



Slika 2: Primer označevanja vzorcev smrekovine

3.2 PRIPRAVA BIOCIDNIH PROIZVODOV

V laboratoriju smo pripravili dve vrsti biocidnega proizvoda v dveh koncentracijah. Sestava testiranih pripravkov je ustrezala sestavi komercialnega proizvoda Silvanolin (Silvaproduct d.o.o.). Pripravili smo ga tako, da smo na elektronski tehtnici v čašo natehtali maso vseh sestavin, prikazanih v Preglednici 1.

Preglednica 1: Sestava biocidnega proizvoda Silvanolin uporabljenega v raziskavi

sestavine	čistost	kemijska formula	molska masa (g/mol)	oznaka
Destilirana voda	PA	H ₂ O	18,02	DV
Bakrov(II) sulfat	PA	CuSO ₄ x 5H ₂ O	249,0	CuS
Etanolamin	PA	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	61,1	EA
Kvartarna amonijska spojina	PA	C ₉ H ₁₃ CINR	169,4	Q
Topbor	PA	Na ₂ B ₈ O ₁₃ x 4H ₂ O	412,5	B
Oktanojska kislina	PA	C ₈ H ₁₆ O ₂	144,2	O

Nato smo jih dodali v 2000 mL čašo po sledečem vrstnem redu: etanolamin, destilirana voda, kvarterne amonijske spojine, baker, borova kislina, ter oktanojska kislina. Pripravili smo le pripravek višje koncentracije. Različico nižje koncentracije smo dosegli z redčenjem, zato je bila tudi kemijska sestava obeh pripravkov primerljiva (Preglednica 2.)

V laboratoriju smo pripravili tudi biocidni pripravek CC, na osnovi bakrovih in kromovih spojin. Podobno kot pri baker-etanolaminskem pripravku so naprej pripravili biocidni proizvod višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,250 \%$), nato pa smo z redčenjem dobili še pripravek nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,125 \%$). V sredstvu ni bilo bora, saj je zanj znano, da se ne fiksira v les in posledično zelo izpira iz lesa.

Preglednica 2: Sestava biocidnega pripravka CC uporabljenega v raziskavi

sestavine	čistost	kemijska formula	molska masa (g/mol)	oznaka
Destilirana voda	PA	H ₂ O	18,02	DV
Baker	PA	CuSO ₄ × 5H ₂ O	34	CzS
Krom	PA	K ₂ Cr ₂ O ₇	37,3	CR

V laboratoriju smo med postopkom priprave uporabili naslednji laboratorijski material in naprave:

- 100 mL in 2000 mL stekleno čašo
- tehtnico (Sartorius)
- rokavice
- magnetno mešalo
- žlico
- pipeto
- kapalko
- laboratorijsko mešalo

3.3 POSTOPEK IMPREGNACIJE

Vzorci smo razporedili po štirih čašah glede na vrsto in koncentracijo biocidnega proizvoda. Pokrili smo jih s plastično mrežico ter jih obtežili s svinčeno utežjo, da niso splavali na površje, ko smo jih prelili z impregnacijskim sredstvom. Vzorci smo razporedili po naslednji shemi:

- 1 - 27 v prvo čašo 0,250 % CC
- 28 - 58 v drugo čašo 0,250 % Silvanolin
- 55 - 81 v tretjo čašo 0,125 % CC
- 82 - 108 v četrto čašo 0,125 % Silvanolin

Čaše z vzorci smo postavili v vakuumsko tlačno komoro Kambič (Slika 3). V napravi smo najprej za dvajset minut vzpostavili vakuum (0,05 bar). Nato smo ga postopoma normarilizirali.



Slika 3: Vakuumsko tlačna komora podjetja Kambič

Tlak smo nato postopoma dvignili na devet barov in ga tako vzdrževali dve uri. Nato smo ponovno vzpostavili podtlak 30 mbar za pol ure, sledilo je ponovno za pol ure nadtlaka. Po končanem postopku smo vzorce pobrali iz čaš, jih zložili na papirnato brisačo, da je vsrkala zaščitna sredstva s površine vzorcev. Sledilo je ponovno tehtanje vzorcev, ki nam je služilo za izračun mokrega navzema.

3.4 MOKRI NAVZEM

Mokri navzem vzorcev nam pove, koliko impregnacijskega sredstva so vzorci absorbirali med postopkom impregnacije. Količino navzema izražamo v kilogramih na kubični meter, in ga izračunamo po formuli (1).

$$r^{(v)} = \frac{m_2 - m_1}{V_1} \text{ (kg/m}^3\text{)} \quad \dots(1)$$

V ... volumen preizkušanca (m³)

r (v)... mokri navzem zaščitnega sredstva (kg/m³)

m₁ ... masa preizkušanca pred postopkom impregnacije (kg)

m₂ ... masa preizkušanca po postopku impregnacije (kg)

4 POSTOPEK IZPIRANJA

Izpiranje zaščitnega pripravka je postopek s pomočjo katerega dobimo podatke, ki pove, kako dobro se vodna raztopina med in po fiksaciji poveže z lesnimi strukturami. Cilj je doseči čim manjšo izpirljivost.

Izpirali smo po treh standardnih postopkih: CEN/TS 15119-2:2008, CEN/TS 15119-1:2008 ter SIST ENV 1250 2:1994.

4.1 IZPIRANJE PO STANDARDU CEN/TS 15119-2:2008

Standard CEN/TS 15119-2:2008 se uporablja za določanje emisij iz zaščenega lesa v okolje. Načrtovan je za določanje emisij iz lesa, ki je izpostavljen 4. in 5. razredu uporabe (torej izdelke, ki so v stiku z zemljo, sladko ali pa morsko vodo). V našem primeru smo testirali smrekove vzorce. Po tri vzorce smo postavili v posamezno čašo, nato pa se je pričelo izpiranje po naslednjem razporedu.

Prvi dan smo vzorce prelili s 300 mL destilirane vode in jih obtežili z utežmi. Naslednji dan smo vodo iz prejšnjega dne odlili, dolili svežo destilirano vodo ter vzorce zopet obtežili. Postopek smo ponovili še desetkrat, tako da se je v celoti zbralo deset izpirkov na čašo. Postopek je trajal tri tedne.

Vsakič, ko smo zamenjali vodo, smo stekali tudi maso vode ter odvzeli 10 mL vode za kemijsko analizo, izpirek pa smo do analize shranili v plastičnih centrifugirkah. Vzorcev med izpiranjem nismo mešali ali stresali. Izpiranje za posamezni pripravek je potekalo v treh vzporednih čašah s po tremi vzorci.

4.2 IZPIRANJE PO STANDARDU CEN/TS 15119-1:2008

Standard CEN/TS 15119-1:2008 je namenjen določanju emisij biocidov brez aklimatizacije z zaščenega lesa na skladiščih in lesenih izdelkih, ko so ti izpostavljeni v 3. razredu uporabe (nepokrito, ni v stiku z zemljo).

Po tri vzorce smo postavili v posamezno čašo, nato pa je sledilo izpiranje po določenem razporedu. Vzorce smo prelili s 300 mL destilirane vode in jih obtežili z utežmi. Vzorce ponovno potopili za eno minuto, jih vzeli iz vode in počakali dve uri. Po dveh urah smo jih namočili v vodo za eno minuto ter zopet počakali dve uri, in smo jih zopet potopili v vodo.

V enem dnevu smo tako trikrat pomočili vzorce v isto vodo za eno minuto v zaporedju dveh ur. Drugi dan so bili vzorci na suhem v čaši. Tretji dan smo ponovili postopek iz prvega dne in tako smo vodo izpirali trikrat po eno minuto še devetkrat (trikrat v enem tednu).

Devetnajsti dan smo test zaključili. Zbrali smo devet izpirkov na eno čašo s tremi vzorci. Izpiranje za posamezni pripravek je potekalo v treh vzporednih čašah s po tremi vzorci. Vsakič, ko smo vodo zamenjali smo zmerili maso vode in jo odvzeli 10 mL za kemijsko analizo, ostalo pa zavrgli. Zbrane izpirke smo shranili v centrifugirkah (Slika 4).



Slika 4: V centrifugirkah zbrani izpirki pripravljeni na analizo

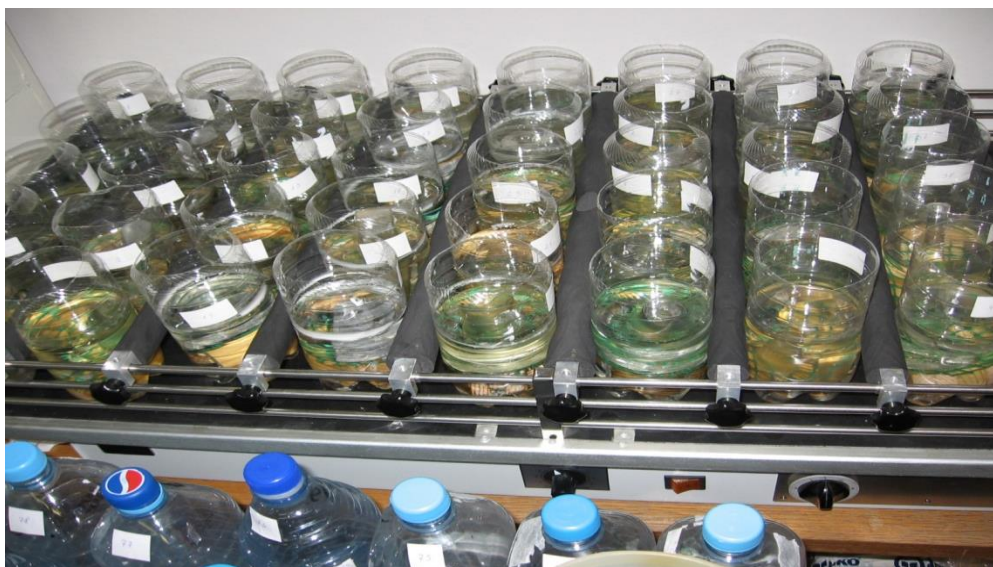
4.3 IZPIRANJE PO STANDARDU SIST ENV 1250 2:1994

Standard SIST ENV 1250 2:1994 se uporablja za izpiranje učinkovin iz lesa v stiku z zemljo (4. razred uporabe). Standard smo nekoliko modificirali. V posamezni čaši smo, namesto petih izpirali po tri vzorce, ki smo jih pokrili z mrežico in jih obtežili. Čaše so vsebovale destilirano vodo sobne temperature. Vzorce v čaši smo prelili s 300 mL destilirane vode (100 mL/vzorec).

Mešanje vode smo zagotovili tako, da smo vzorce postavili na stresalnik in nastavili amplitudo 50 Hz (Slika 5).

Samo izpiranje je tako potekalo štiri dni, vodo pa smo v tem času zamenjali šestkrat, in sicer najprej po eni uri, nato po dveh in nazadnje še po štirih urah. Za tem je sledilo šestnajst urno sušenje, vodo pa smo zamenjali še po osmih, šestnajstih in pa oseminštiridesetih urah.

Delež izpranih učinkovin smo nato ugotavljali po prvem dnevu. In po četrtem dnevu (končnem). Vsakič, ko smo vodo zamenjali, smo jo tudi stehtali in 10 mL vzorca shranili za nadaljnje kemijske analize.



Slika 5: Izpiranje vzorcev na stresalniku po standardu SIST ENV 1250 2:1994

4.4 DOLOČANJE DELEŽA IZPRANEGA BAKRA

Ko smo končali z izpiranjem po standardih, smo imeli vzorce v centrifugirkah, pripravljene za analizo. Analizirali smo vsebnost bakra v vodi z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF) (Slika 6). XRF je instrumentalna analitska tehnika za elementno analizo trdnih in tekočih delcev z minimalno obdelavo vzorca. X žarki so del elektromagnetnega spektra, ki med UV in gama žarki. Vzorec obsevamo z X žarki. Atomi v vzorcu se vzbujajo in oddajajo karakteristične X žarke. Energija ali pa valovna dolžina teh žarkov je karakteristična in je različna za vsak element. Na tem principu temelji kvantitativna analiza. Število karakterističnih X žarkov za določen element je proporcionalno njegovi koncentraciji.



Slika 6: Aparat za rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF- Oxford instruments)

5 REZULTATI IN RAZPRAVA

5.1 MOKRI NAVZEM PRIPRAVKOV

Mokri navzem je osnovni parameter, ki nakazuje na kvaliteto izvedene zaščite. Med testiranimi biocidnimi proizvodi ni opaziti velikih razlik v mokrem navzemu.

Najvišji navzem smo opazili pri vzorcih impregniranih s Silvanolinom s koncentracijo 0,125 % in sicer $526,15 \text{ kg/m}^3$ najnižjo pa pri CC-ju s koncentracijo 0,25 % znašala je $489,57 \text{ kg/m}^3$. Med slednjima koncentracijama sta bila navzema CC- 0,125 % kateri je znašal $530,86 \text{ kg/m}^3$, ter Silvanolin 0,250 % ki je znašal $507,58 \text{ kg/m}^3$.

Razlogi za razlike so v nehomogenosti lesa (delež jedrovine in beljave, orientiranost vlaken, gostota...) (preglednica 3).

Če primerjamo različna pripravka z enako koncentracijo, v tem primeru nižjo, ki ima v povprečju višji navzem, vidimo, da je dosežen večji navzem pri pripravku CC ($530,86 \text{ kg/m}^3$) in nekoliko nižji, le za 4 kg/m^3 pri Silvanolinu ($526,15 \text{ kg/m}^3$). Ta razlika ni statistično značilna, saj presega naravno prisotno variacijo. Kot smo že omenili so se pripravki z višjo koncentracijo odrezali slabše, kar je razvidno iz najnižjega mokrega navzema v primeru CC sredstva s 0,25 % koncentracijo s samo $489,57 \text{ kg/m}^3$.

Preglednica 3: Mokri navzem biocidnih proizvodov CC in Silvanolina v smrekov les

	Koncentracija Cu (%)	Povprečna masa vzorca nezaščiten (g)	Povprečna masa po impregnaciji (g)	povprečni mokri navzem (kg/m ³)
CC	0,25	8,615	17,794	489,57
CC	0,125	8,305	18,258	530,86
Silavnolin	0,25	8,441	17,958	507,58
Silavnolin	0,125	8,267	18,133	526,15
povprečni navzem				513,54

5.2 KOLIČINA IZPRANEGA BAKRA IZ IMPREGNIRANIH VZORCEV

Primerjavo izpranega Cu iz lesa smo izvedli po posameznih standardih, ki smo jih uporabili za določanje izpiranja biocidnih proizvodov iz lesa.

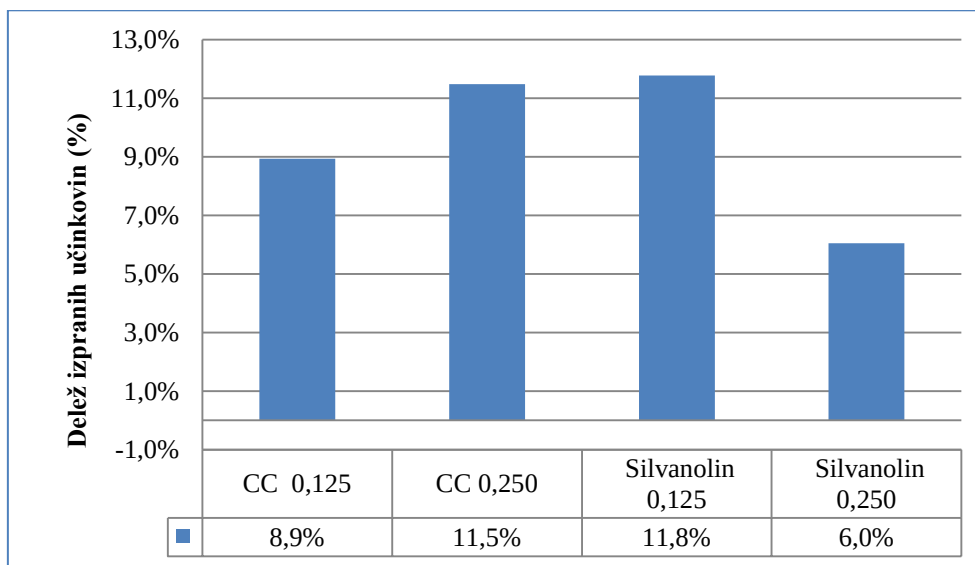
5.3 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA V SKLADU S STANDARDOM CEN/TS 15119-2:2008

Med vsemi uporabljenimi standardi, smo ravno pri lesu, ki smo ga izpirali v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008, določili najintenzivnejše izpiranje Cu iz lesa.

Iz lesa impregniranega s Silvanolinom nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,125 \%$) se je izpralo 11,8 % bakrovih učinkovin. Po drugi strani pa se je pri lesu, ki smo ga impregnirali s Silvanolinom višje koncentracije izpralo 6 % navzetega bakra (Slika 7). Ta podatek kaže na to, da se je baker-etanolaminski pripravek višje koncentracije bolje fiksiral v les.

Nekoliko intenzivnejše izpiranje Cu, kot pri lesu impregniranem s Silvanolinom, je bilo opaziti pri CC zaščitnem sredstvu (Slika 7).

Pri smrekovem lesu impregniranem s CC pripravkom koncentracije ($c_{Cu} = 0,250 \%$) se je izpralo 11,5 % navzetih bakrovih učinkovin. Pri lesu impregniranem z nižjo koncentracijo CC ($c_{Cu} = 0,125 \%$) se je izpralo 8,9 % navzetih bakrovih učinkovin. Ta podatek kaže, da se je baker-kromov pripravek višje koncentracije slabše fiksiral v les.



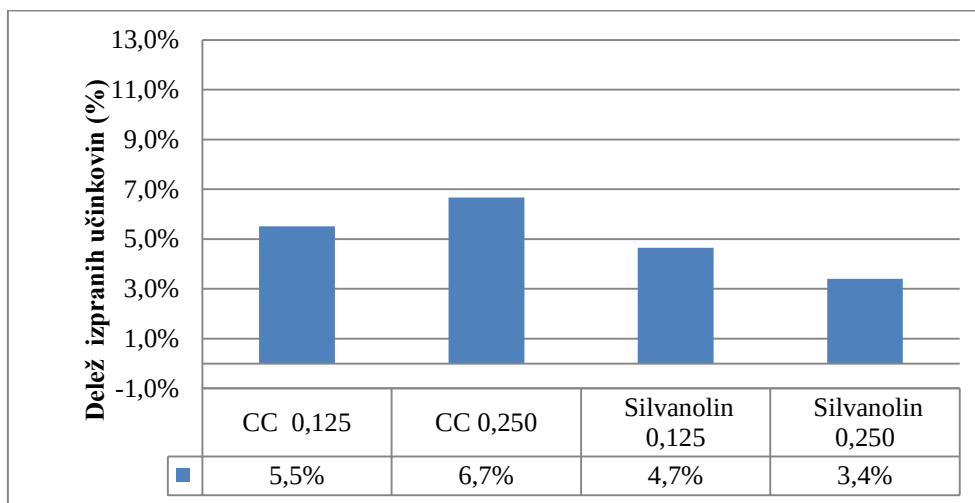
Slika 7: Vpliv sestave in koncentracije bakrovih pripravkov na izpiranje Cu iz impregnirane smrekovine določene po standardu CEN/TS 15119-2:2008

S postopkom, ki je potekal v skladu s standardom CEN/TS 15119-2:2008, smo iz impregniranih vzorcev izprali največji delež bakra pri vseh vzorcih, če le-te primerjamo s preostalima dvema standardoma izpiranja. Hkrati smo zabeležili največji delež izpranega bakra pri nižjih koncentracijah impregnacijskega sredstva, ki je po drugi strani dosegel najvišji mokri navzem.

To smo tudi pričakovali, saj prevelika količina kemijskih komponent ne more zreagirati (vzpostaviti kemijske vezi), če v lesu ni dovolj funkcionalnih skupin, na katere bi se aktivne učinkovine lahko vezale. Največji delež, kar 11,8 % bakra, se je izpralo iz lesa impregniranega s Silvanolinom, pri čemer lahko sklepamo, da etanolamin ne veže bakra tako dobro v les, kot krom. Najmanj bakra se je izpralo iz lesa prepojenega s produktom Silvanolin višje koncentracije ($c_{Cu}=0,250 \%$), le 6 %, kar pa je v primerjavi s preostalima postopkoma izpiranja še zmeraj veliko (Sliki 7 in 8).

5.4 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA V SKLADU S STANDARDOM ENV 1250 2:1994

V primerjavi s standardom CEN/TS 15119-2:2008, je standard ENV 1250-2:1994 manj intenziven. To je pričakovano, saj je tudi čas izpiranja krajši. Iz lesa impregniranega s Silvanolinom nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,125 \%$) se je izpralo 4,7 % navzetih bakrovih učinkovin. Po drugi strani pa se je pri lesu, ki smo ga impregnirali s Silvanolinom višje koncentracije, izpralo 3,4 % navzetega bakra (Slika 8). Ta podatek kaže na to, da se je baker-etanolaminski pripravek višje koncentracije bolje fiksiral v les. Do podobnih rezultatov smo prišli tudi s preostalima dvema metodama. Nekoliko intenzivnejše izpiranje Cu, kot pri lesu impregniranem s Silvanolinom, je bilo opaziti pri lesu zaščitenim s CC. Pri smrekovem lesu impregniranem s CC pripravkom višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,250 \%$) se je izpralo 6,7 % navzetih bakrovih učinkovin. Pri lesu impregniranem z nižjo koncentracijo CC ($c_{Cu} = 0,125 \%$) pa 5,5 % navzetih bakrovih učinkovin. Ta podatek kaže, da se je baker-kromov pripravek višje koncentracije le nekoliko slabše fiksiral v les (Slika 8).



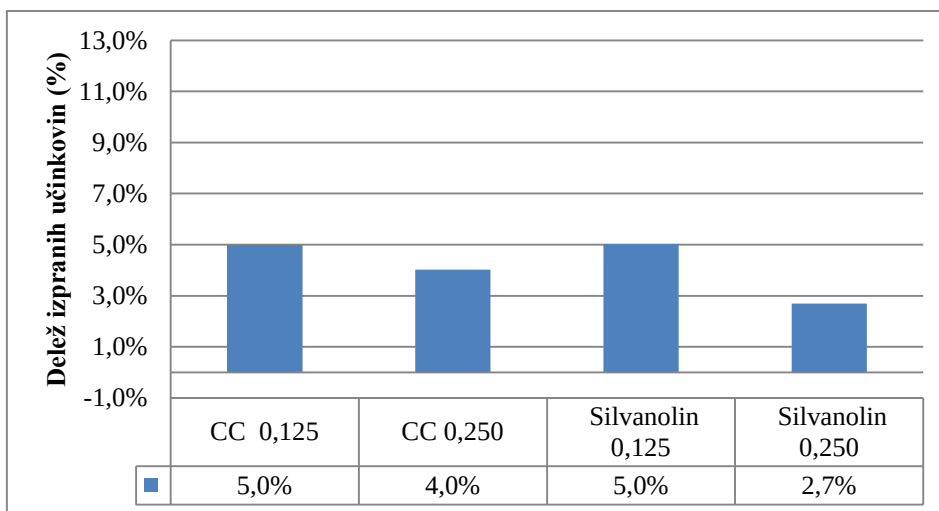
Slika 8: Vpliv sestave in koncentracije bakrovih pripravkov na izpiranje Cu iz impregnirane smrekovine določene po standardu ENV 1250 2:1994

5.5 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA V SKLADU S STANDARDOM CEN/TS 15119-1:2008

Če primerjamo standard CEN/TS 15119-1:2008 s standardoma CEN/TS 15119-2:2008 in ENV 1250-2:1994, ugotovimo najmanjše izpiranje Cu iz impregniranega lesa.

Pri lesu impregniranem s Silvanolinom in CC jem nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,125 \%$) se je izpralo 5 % Cu. Nekoliko nižjo koncentracijo 4 % izpranega Cu zasledimo pri CC višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,250 \%$). Najmanjši delež izpranega bakra iz impregniranega lesa pa smo določili pri Silvanolinu višje koncentracije ($c_{Cu}=0,250 \%$), kjer se je iz lesa izpralo le 2,7 % navzetega Cu (Slika 9).

Iz predstavljenih podatkov lahko razberemo, da se je v les najboljše fiksiral Silvanolin višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,250 \%$), sledil mu je CC višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,250 \%$). Najslabše sta se izkazala priprava CC in Silvanolin v nižji koncentraciji (Slika 9).



Slika 9: Vpliv sestave in koncentracije bakrovih pripravkov na izpiranje Cu iz impregnirane smrekovine določene po standardu CEN/TS 15119-1:2008

CEN/TS 15119-1:2008, ki se uporablja za izpiranje pripravkov iz lesa, ki ni v stiku z zemljo in je nepokrit, postavlja že manj zahtevne pogoje. Les smo izpirali samo tri tedne. Dejansko pa je bil les v stiku z vodo le nekaj ur, kar je precej manj od ostalih dveh postopkov izpiranja. Tako lahko potrdimo dokaj tesno povezavo med časom izpiranja lesa in deležem izpranega Cu iz lesa.

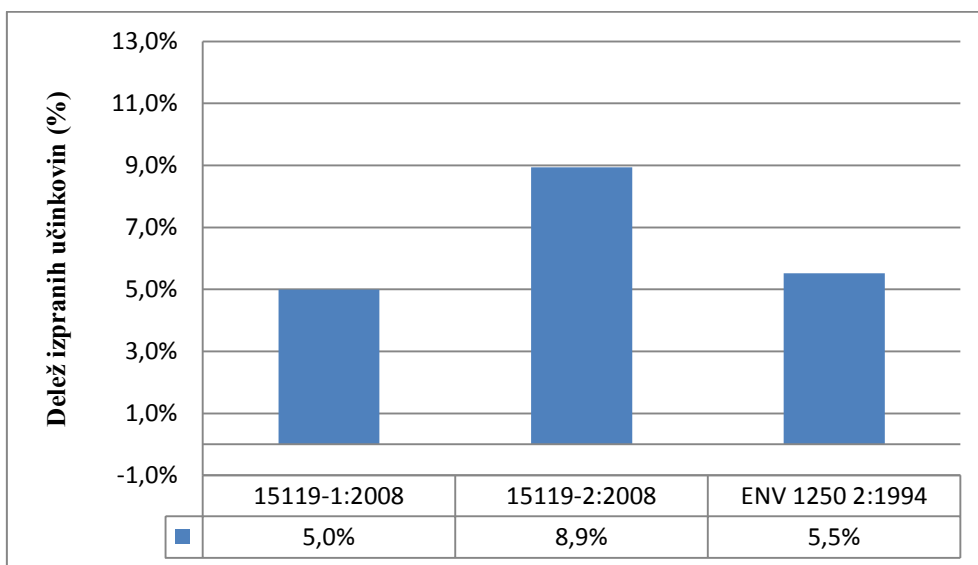
6 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA GLEDE NA UPORABLJEN BIOCIDNI PROIZVOD

V kolikor povzamemo v prejšnjem poglavju opisane rezultate lahko potrdimo, da delež izpranega bakra sovпада z intenziteto uporabljenega standarda in pogoji izpiranja. Dlje kot izpiramo zaščiten les, več bakra izperemo. Druga ugotovitev pa je, da se največji delež izpranih učinkovin (dobra polovica vseh) izpere po prvem dnevu izpiranja.

V naslednjih štirih slikah (Slike 10, 11, 12 in 13), pa so podatki prikazani nekoliko drugače. Na isti sliki je prikazana učinkovitost posameznih postopkov glede na vrsto in koncentracijo biocidnega proizvoda.

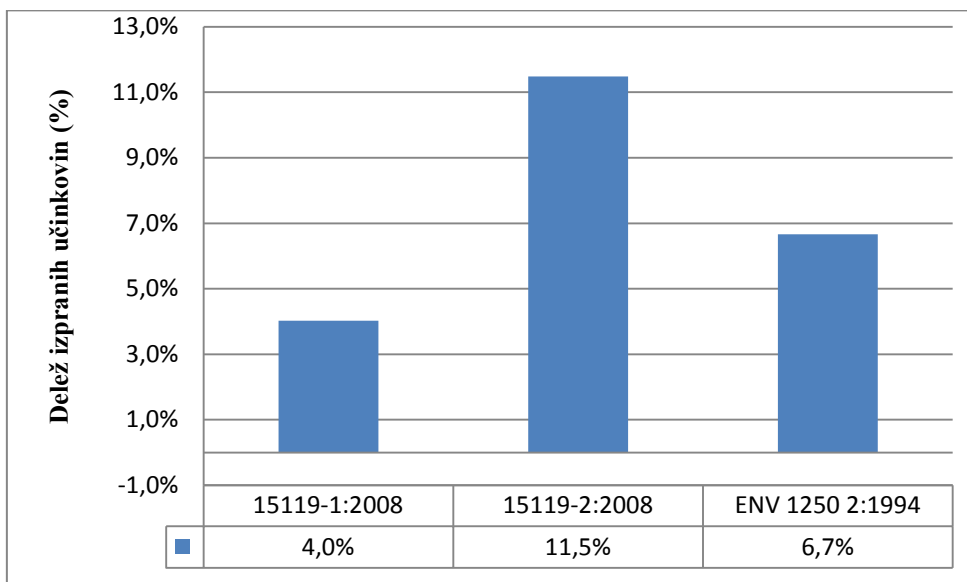
6.1 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA IMPREGNIRANEGA Z BIOCIDNIM PRIPRAVKOM CC

Na naslednjih dveh slikah je prikazana učinkovitost izpiranja Cu iz impregniranega lesa glede na uporabljen standard izpiranja. Vsi vzorci so bili zaščiteni hkrati, izprani pa v skladu z navodili različnih standardov. Pri izpiranju CC nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,125 \%$) smo zasledili največje odstopanje med standardoma CEN/TS 15119-1:2008 in CEN/TS 15119-2:2008. Iz lesa izpiranega v skladu s prvim postopkom se je izpralo 5 %, v skladu z drugim pa 8,9 % Cu (Slika 10).



Slika 10: Vpliv postopka izpiranja na izpiranje Cu iz lesa impregniranega z biocidnim pripravkom CC nižje koncentracije (0,125 % CC)

Pri izpiranju lesa, zaščenega s CC jem višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,250$ %), smo zasledili največje odstopanje med standardoma CEN/TS 15119-1:2008 in CEN/TS 15119-2:2008. Iz lesa izpiranega v skladu s postopkom CEN/TS 15119-1:2008 se je izpralo 4 %, v skladu s postopkom CEN/TS 15119-2:2008 11,5 % Cu (Slika 11).

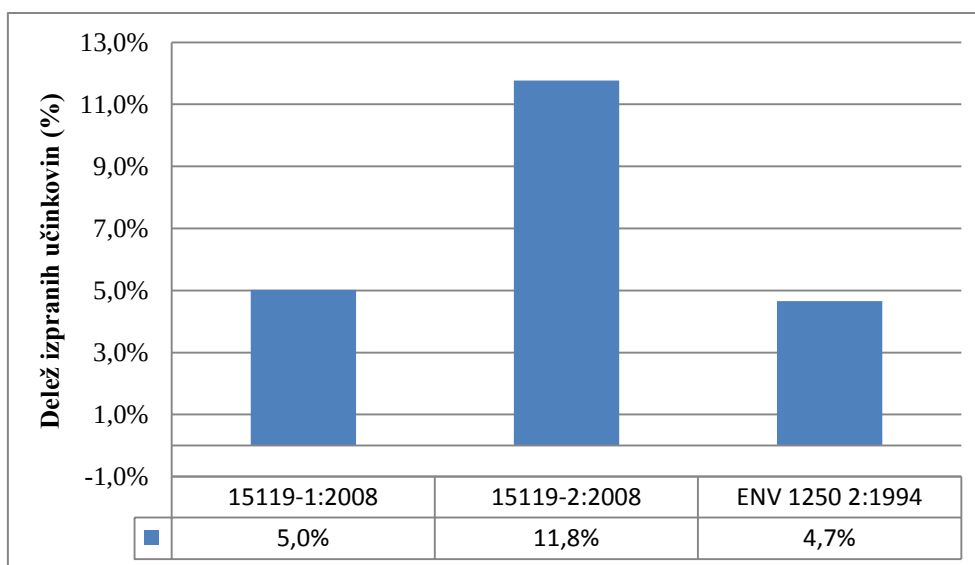


Slika 11: Vpliv postopka izpiranja na izpiranje Cu iz lesa impregniranega z biocidnim proizvodom CC višje koncentracije (0,250 % CC)

6.2 IZPIRANJE BIOCIDNIH PROIZVODOV IZ LESA IMPREGNIRANEGA Z ZAŠČITNIM PROIZVODOM SILVANOLIN

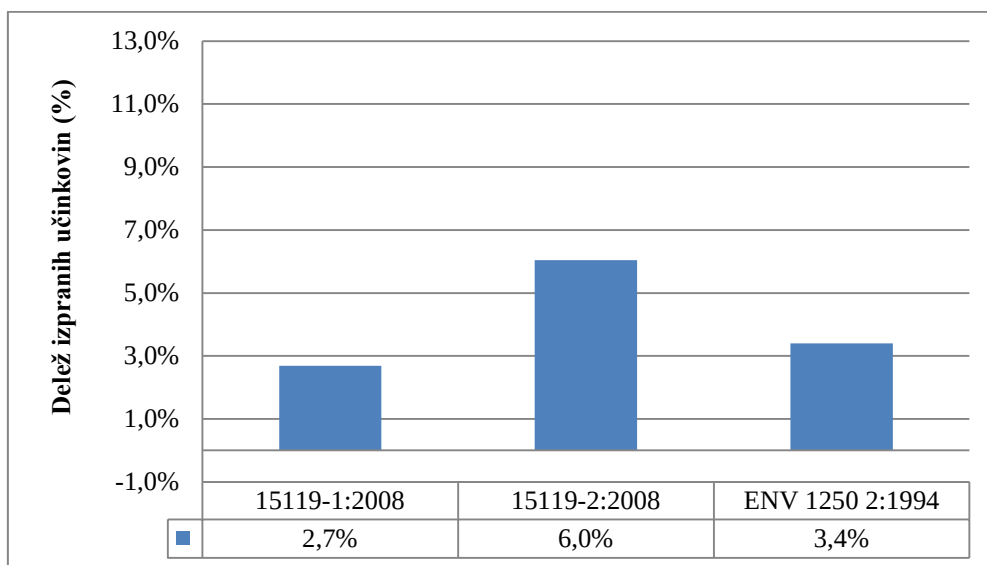
Na naslednjih slikah je prikazana intenzivnost izpiranja glede na uporabljen standard izpiranja. Vsi vzorci so bili zaščiteni hkrati, izpirani pa po različnih standardih.

Pri izpiranju Silvanolina nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,125 \%$) smo zasledili največje odstopanje med standardoma ENV 1250-2:2008 in CEN/TS 15119-2:2008. Razlika znaša 7,1 odstotne točke izpranega zaščitnega sredstva (Slika 12).



Slika 12: Vpliv postopka izpiranja na izpiranje Cu iz lesa impregniranega z biocidnim proizvodom Silvanolin nižje koncentracije (0,125 % Silvanolina)

Pri izpiranju Silvanolina nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,250 \%$) smo zasledili največje odstopanje med standardoma CEN/TS 15119-1:2008 in CEN/TS 15119-2:2008. Razlika znaša 3,3 % količine izpranega zaščitnega sredstva (Slika 13).



Slika 13: Vpliv postopka izpiranja na izpiranje Cu iz lesa impregniranega z biocidnim proizvodom Silvanolin višje koncentracije (0,250 % Silvanolin)

7 SKLEPI

Največjo intenzivnost izpiranja bakrovih učinkovin smo zasledili pri postopku CEN/TS 15119-2:2008, kar je bilo tudi v pričakovanju, saj je slednji postopek simuliral izpiranje za 4. in 5. razred uporabe. Po postopku intenzivnosti izpiranja bakra je sledil postopek izpiranja: ENV 1250-2:1994, najmanj aktivnih učinkovin pa se je izpralo iz lesa v skladu s postopkom CEN/TS 15119-1:2008, ki je namenjen določanju emisij biocidov iz lesa, ki se uporablja v 4. razredu uporabe. Ugotovili smo tudi da so postopki zelo selektivni in količina izpranega bakra odvisna od trajanja ter časa, ko so bili smrekovi vzorci dejansko namočeni v vodo.

Pri primerjavi deleža izpranega bakra smo prišli pri vseh treh postopkih izpiranja do enakega vrstnega reda emisije bakra; tako pri vzorcih zaščitnih s Silvanolinom (etanolaminskim pripravkom), kot tudi pri vzorcih zaščitnih z baker-kromovim pripravkom (CC).

Pri izpiranju CC zaščitnega pripravka iz lesa se je izkazalo, da se pripravek višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,250 \%$) bolj izpira kot pripravek koncentracije ($c_{Cu} = 0,125 \%$). Minimalno odstopanje smo opazili pri standardu CEN/TS 15119-1:2008, kjer smo ugotovili 1% nižje izpiranje pri lesu, ki je bil zaščiten s CC koncentracijo ($c_{Cu} = 0,250 \%$).

Do enake ugotovitve - da se iz lesa bolje izpirajo zaščitna sredstva višje koncentracije, ($c_{Cu} = 0,250 \%$) smo prišli tudi pri zaščitnem sredstvu Silvanolin.

8 POVZETEK

V naravnem okolju je les izpostavljen biotskim in abiotskim dejavnikom razkroja. Ker pa les želimo zaščititi pred škodljivci, posegamo po biocidni zaščiti. Uporaba le te pa ima lahko negativne vplive na okolje. Posledično se postopoma zakonsko umika biocide, kateri se izpirajo iz lesa in povzročajo emisije v okolje.

V nalogi smo vzorce smrekovine tlačno impregnirali z baker-etanolaminskim ter bakro-kromovim pripravkom v koncentracijah $c_{Cu} = 0,125 \%$ in $c_{Cu} = 0,250 \%$. Vsi vzorci so bili zaščiteni hkrati.

Vzorci smo izpostavili postopkom izpiranja. S postopki CEN/TS 15119-2:2008, CEN/TS 15119-1:2008, SIST ENV 1250 2:1994 smo pridobili izpirek za nadaljnje analize.

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

Izračun delaža izpranega bakra je pokazal najvišjo stopnjo izpranih bakrovih učinkovin pri standardu CEN/TS 15119-2:2008, sledil je standard SIST ENV 1250 2:1994. Najnižjo koncentracijo izpranih bakrovih učinkovin smo zasledili pri standardu CEN/TS 15119-1:2008.

9 LITERATURA IN VIRI

Brus R. 2005. Dendrologija za gozdarje. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 408 str.

CEN/TS 15119-1:2008: Trajnost lesa in lesnih 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.

Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.

Eckard M., Eherrmann U., Hammerl D., Nestle H., Nutch T., Nutsch W., Schulz P., Willgerodt F. 2008. Lesarski priročnik. Ljubljana, DZS: 615 str.

Grilj K. 2013. Odpornost borovine zaščiten z baker-etanolaminskimi pripravki na glive mehke trohnobe in bakterije: diplomski projekt. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 32 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., 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. 2008a. 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. 2008b. Absorpcija baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov za les. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 85: 47-54

Pohleven F. 2005. Zaščita lesa; gradivo za predavanja. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo.

Richardson B.A. 1993. Wood Preservation. Second edition. London. E & FN Spon: 226 str.

SIST ENV 1250. Sredstva za zaščito lesa – Metode za merjenje izgube aktivnih in drugih sestavin konzervansov iz obdelanega lesa 2. del: Laboratorijske metode za jemanje vzorcev za analizo za merjenje izgub, spiranja z vodo ali sintetično morsko vodo. 1994: 10 str.

Vranjek M. 2009. Površinska obdelava in zaščita lesa. Ljubljana. Konzorcij višjih strokovnih šol za izvedbo projekta IMPLETUM. Zavod IRC: 59 str.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Mihi Humarju za pomoč in vodenje pri pisanju diplomskega projekta, ter mlademu raziskovalcu Nejcu pri eksperimentalnem delu diplomskega projekta.

Zahvalil bi se tudi prof. dr. Francu Pohlevnu za opravljeno strokovno recenzijo diplomskega projekta.

Rad bi se zahvalil tudi vsem, ki so me kakorkoli podpirali med študijem.