

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Barbara LOBNIKAR KENK (LOBNIKAR)

**PREIZKUŠANJE UČINKOVITOSTI PRIPRAVKA NA OSNOVI BAKRA,
ETANOLAMINA IN KVARTARNE AMONIJEVE SPOJINE PRED NAPADOM
RUMENOVRATEGA TERMITA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**TESTING THE EFFICIENCY OF COPPER, ETHANOLAMINE AND
QUARTENARY AMMONIUM BASED COMPOUND AGAINST THE ATTACK
OF YELLOWNECKED TERMITE**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2013

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer je bil izveden celoten eksperiment.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Franc Pohleven, za recenzenta pa prof. dr. Miha Humar.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
- DK UDK 630*845.3
- KG impregnacija lesa/rumenovrati termit/baker/etanolamin/kvartarna amonijeve spojina
- AV LOBNIKAR KENK, Barbara
- SA POHLEVEN, Franci (mentor)/HUMAR, Miha (recenzent)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- LI 2013
- IN PREIZKUŠANJE UČINKOVITOSTI PRIPRAVKA NA OSNOVI BAKRA,
ETANOLAMINA IN KVARTARNE AMONIJEVE SPOJINE PRED NAPADOM
RUMENOVATEGA TERMITA
- TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
- OP VIII, 38 str., 7 pregl., 11 slik., 49 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI V naših krajih so termiti prisotni le na nekaterih predelih Primorske, v Mediteranu in tropih pa se veliko bolj soočajo s tem problemom. Namen raziskave je ugotoviti odpornost nekaterih proizvodov na rumenovratega termita. Preučevali smo učinkovitost 3 različnih kombinacij proizvodov za zaščito lesa na smrtnost rumenovratega termita. Smrekove vzorce (50 mm ×10 mm ×10 mm) smo impregnirali z različnimi kombinacijami zaščitnih pripravkov na osnovi bakra, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, bora in oktanojske kisline. Na vzorce smo namestili steklene valjčke premera 15 mm. Vzorce s termiti smo hranili v komori pri temperaturi 26 °C in relativni zračni vlažnosti 90 %. Smrtnost termitov smo spremljali 16 tednov. Preizkus je bil opravljen po Beckerjevi metodi (1969). Ugotovili smo, da so bile vse uporabljene kombinacije zaščitnih pripravkov najbolj učinkovite na drugi dan spremljanja; razlike med končno smrtnostjo pa so bile pri vseh uporabljenih proizvodih zanemarljive. Prav tako pa se je nepričakovano pokazala velika smrtnost pri kontrolnih vzorcih. Na osnovi pridobljenih rezultatov smo ugotovili, da uporabljeni termiticidi niso najbolj učinkoviti.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630*845.3
- CX wood impregnation/yellownecked termite/copper/copper ethanolamine/quartenary ammonium based compound
- AU LOBNIKAR KENK, Barbara
- AA POHLEVEN, Franci (supervisor)/HUMAR, Miha (co-advisor)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, C. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2013
- TI TESTING THE EFFICIENCY OF COPPER, ETHANOLAMINE AND QUARTENARY AMMONIUM BASED COMPOUND AGAINST THE ATTACK OF YELLOWNECKED TERMITE
- DT Graduation thesis (Higher professional studies)
- NO VIII, 38 p., 7 tab., 11 fig., 49 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB In our local sites, termites are present only in some regions of Primorska, Mediterranean regions and Tropics are more affected with this problem. The purpose of the research is to determine the resistance of some chemical compounds on yellownecked termite. The aim is to define the efficiency of 3 different wood impregnations on the mortality of yellownecked termite. The spruce samples (50 mm × 10 mm × 10 mm) were impregnated with different products. We placed 15 mm glass cylinder on the samples. The samples with termites were placed in a chamber with a temperature of 26 °C and 90 % humidity. The state of termites was controlled for 16 weeks. The test was made with Becker's method (1969). We found that all used combinations of preservative preparations were the most effective on the second day of monitoring, the difference between final mortality of all used products was negligible. It also, however, showed unexpectedly large mortality in the control samples. Based on the obtained results the termiticides used were not most effective.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE.....	V
KAZALO PREGLEDNIC.....	VII
KAZALO SLIK.....	VIII
1 UVOD.....	1
1.1 ZGODOVINA ZAŠČITE LESA.....	1
2 PREGLED OBJAV.....	3
2.1 UPORABA BAKROVIH PROIZVODOV ZA ZAŠČITO LESA	3
2.1.1 Baker in njegovo delovanje.....	3
2.1.2 Biocidni proizvodi na osnovi bakra.....	3
2.1.3 Vezava bakra v les.....	4
2.1.4 Bakrovi proizvodi za zaščito lesa.....	6
2.1.5 Baker – etanolamin.....	8
2.1.6 Kvartarne amonijeve spojine.....	8
2.2 TERMITI.....	9
2.2.1 Zgradba termitov.....	9
2.2.2 Prebivališča.....	10
2.2.3 Razvoj in razmnoževanje.....	11
2.2.4 Prehrana termitov.....	13
2.2.5 Razširjenost termitov.....	14
2.2.6 Rumenovrati termit ali termit suhega lesa (<i>Kaloterme flavicollis</i> – Fabr.).....	14
3 MATERIAL IN METODE	17
3.1 PRIPRAVA ZAŠČITNEGA SREDSTVA.....	17
3.2 PRIPRAVA VZORCEV ZA TESTIRANJE.....	17
3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA.....	17
3.4 IZPOSTAVITEV VZORCEV RUMENOVRASTEMU TERMITU (<i>Kaloterme flavicollis</i>).....	18

4	REZULTATI	20
4.1	MOKRI NAVZEM VZORCEV.....	20
4.2	SMRTNOST TERMITOV.....	20
4.3	OCENA POŠKODB.....	29
5	DISKUSIJA	31
6	SKLEPI	33
7	POVZETEK	34
8	VIRI	35
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Vizualna ocena in stopnja poškodbe zaradi delovanja termitov.....	19
Preglednica 2: Povprečni mokri navzem	20
Preglednica 3: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri CuSO ₄	21
Preglednica 4: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri kombinaciji CuE.....	23
Preglednica 5: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri proizvodu CuEQBO	25
Preglednica 6: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri kontrolnih vzorcih	27
Preglednica 7: Odstotek smrtnosti termitov po dnevih v odvisnosti od testiranega biocidnega proizvoda	29

KAZALO SLIK

Slika 1: Življenjski krog termitov z različnimi oblikami osebkov (Povzeto po: http://the-termites-extermination.blogspot.com).....	12
Slika 2: Odrasli spolni osebek - nimfa, vojak in delavec (Foto: Rudolf H. Shefrhan).....	15
Slika 3: Metoda steklenih obročkov po Beckerju (1969) (Foto: prof. dr. Humar M.)	18
Slika 4: Delavci <i>Kaloterme flavicollis</i> , ki smo jih uporabili pri poskusu (Foto: prof. dr. Pohleven F.).....	19
Slika 5: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih pri CuSO ₄	22
Slika 6: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri CuE.....	24
Slika 7: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri proizvodni CuEQBO	26
Slika 8: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri kontrolnih vzorcih	28
Slika 9: Potek celotne skupne smrtnosti termitov po dnevih na vzorcih impregniranih s CuSO ₄ , CuE, CuEQBO in kontrolnih vzorcih	29
Slika 10: Izgled vzorcev po izpostavitvi rumenovratemu termitu (Foto: prof. dr. Humar M.)	30
Slika 11: Ocena poškodbe pri izbranih biocidi in kontrolnih vzorci, nastalih po izpostavitvi rumenovratemu termitu	30

1 UVOD

1.1 ZGODOVINA ZAŠČITE LESA

Zaščito lesa kot znanstveno disciplino poznamo manj kot dve stoletji. Vendar so se ljudje z zaščito ukvarjali že veliko prej. Stare civilizacije so les namakale v morski ali slani vodi ali pa so ga obžigale. V starem Egiptu pa so že začeli uporabljati arzen in različne anorganske soli (Na, Cl, S) za mumificiranje in zaščito predmetov, ki so jih prilagali umrlim. Egipčansko znanje so nadgradili stari Grki in Rimljani ter ostale antične kulture. Tudi naši predniki so dobro poznali naravno trajnost lesa in so znali izbrati ustrezno lesno vrsto glede na namen ter mesto uporabe izdelka (Horvat, 2007).

Začetek industrijske zaščite lesa sega v 19. stoletje, ko so uvedli kotelske postopke in pričeli uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotno olje. Leta 1832 je Kyan uvedel postopek potapljanja lesa v raztopino živosrebrovega klorida, šest let pozneje pa je Moll patentiral uporabo katranskega olja. Istega leta je Bethell izumil kotelski postopek impregnacije lesa s katranskim oljem z izmenjavo podtlaka in nadtlaka (postopek polnih celic). To odkritje ga uvršča med začetnike industrijske zaščite lesa. Naslednje leto je Boucherie patentiral metodo, s katero je sok v beljavi sveže podrtega hloda nadomestil z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Leta 1902 je Rüpping patentiral metodo zaščite praznih celic s kreozotnim oljem (Kervina-Hamović, 1990).

Velika slabost bakra je slaba fiksacija v les in njegova izperljivost iz lesa. Prelomnico v razvoju anorganskih biocidnih sredstev za les predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Dokazal je, da se normalno topne bakrove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Zaradi rakotvornosti kromovih spojin, so v EU njihovo uporabo prepovedali, v drugih državah pa močno omejili. V ZDA je krom še vedno dovoljen in v uporabi (Zyskowski in Kamdem, 1989; Tang in Ruddick, 1994; Jiang in Ruddick, 1999; Zhang in Kamdem, 2000; Humar in sod., 2003). Les, zaščiten s tem proizvodom, pa ni bil odporen proti insektom, predvsem termitom. Leta 1933 je indijski raziskovalec. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo CCA proizvod. Arzen pa v tem proizvodu ne igra le vloge insekticida, temveč tudi sekundarnega fungicida, proti mnogim

na baker tolerantnim organizmom, kot so nekateri glivni izolati rodu *Poria*. Les po impregnaciji s CCA solmi postane rjavo-zelene barve. CCA soli so učinkovite proti najpomembnejšim biološkimi škodljivcem. Kasneje so zaradi strupenosti arzen nadomestili z borom in ta proizvod poimenovali CCB. V praksi se je izkazalo, da so CCB soli posebno primerne za iglavce, ker je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les, zaradi podaljšane difuzije borovih spojin. Življenjska doba s CCA ali CCB zaščitenega lesa, v stiku z zemljo, je od 30 do 50 let, kar je odvisno od pogojev v tleh ter načina in kvalitete zaščite. Odpadni zaščiten les, zaradi vsebnosti težkih kovin, uvrščamo med nevarne odpadke. Običajno sežiganje odpadnega lesa (v navadnih pečeh), zaščitenega z anorganskimi solmi, ni dovoljeno (Pasek in Mcintyre, 1993; Nurmi in Lindros, 1994; Humar in Pohleven, 2003).

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih nekaj letih zgodilo več sprememb kot v zadnjih dvestotih letih, predvsem na okoljski ozaveščenosti, ki je narekovala razvoj novih postopkov in uvedbe okolju manj škodljivih biocidov, brez vsebnosti težkih kovin ter organskih topil. Na trgu je že nekaj let dostopen modificiran les. Tak les ima številne prednosti, žal pa zaenkrat večjo uporabo preprečuje relativno visoka cena (Preston, 2000).

V diplomski nalogi smo raziskovali vpliv treh različnih proizvodov na termita suhega lesa oziroma rumenovratega termita (*Kaloterme flavicollis*).

2 PREGLED OBJAV

2.1 UPORABA BAKROVIH PROIZVODOV ZA ZAŠČITO LESA

2.1.1 Baker in njegovo delovanje

Baker je pogost element v zemeljski skorji in je prehodni element s tremi možnimi oksidacijskimi števili: Cu(0), Cu(I), Cu(II). Oblika, v kateri bo element nastopal, je odvisna od mnogih faktorjev, kot so: pH, redoks potencial, vrste tal in sedimentov, trdota vode ter prisotnost organizmov (Flemming in Trevors, 1989).

Baker je eden izmed sedmih bistvenih elementov, ki so potrebni za rast rastlin in gliv. Pomemben je za delovanje metabolnih procesov v celicah gliv. Poznanih je vsaj trideset encimov, v katerih nastopa (Pohleven in sod., 1994). Baker pri višjih koncentracijah pa lahko v živih celicah povzroča hude okvare, tako da z oksidacijo funkcionalnih skupin blokira delovanje encimov in drugih procesov (Lukens, 1971), kot je negativen vpliv na permeabilnost membrane celic (Hughes, 1999). Stopnja okvare je odvisna od organizma, oblike bakrove spojine in njene koncentracije ter različnih fizikalno kemijskih vplivov. Pri večini zastrupitev se najprej poškodujejo celične membrane, kasneje pa v celico vdrejo še ostale strupene snovi iz okolice (Cooney in sod., 1989).

Znano je, da višje koncentracije spojin bakra delujejo fungicidno (Gupta, 1979). Za fungicidno delovanje mora biti bakrova aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot zaloga, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biocidno aktivno obliko. Kljub dolgi in množični uporabi bakrovih biocidov v fungicidne namene, njihovo delovanje na glive še ni v celoti znano (Richardson, 1997).

2.1.2 Biocidni proizvodi na osnovi bakra

Po svetu se porabi več kot 25.000 ton proizvodov na osnovi bakra (Hughes, 1999; Preston, 2000). Za bakrove spojine velja, da se njihova poraba ne zmanjšuje, ampak celo narašča, za kar je več razlogov:

- bakrovi proizvodi so že v relativno nizkih koncentracijah strupeni za glive, bakterije in alge, na višje rastline pa ne delujejo moteče. V nizkih koncentracijah je baker celo nujen potreben za njihov normalni razvoj (Gupta, 1979);
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so sorazmerno poceni in relativno varna v primerjavi z ostalimi biocidi (Richardson, 1997);
- prepoved oziroma omejitev uporabe nekaterih klasičnih biocidnih sredstev za les zaradi strupenosti za človeka ali njihove okoljske neprimernosti (pentaklorofenol, DDT, Lindan) (Pohleven, 1998) in
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezana večja potreba po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

Največja slabost biocidnih sredstev na osnovi bakra je, da se iz lesa izpirajo. Ker pa so sredstva za fiksacijo na osnovi kromovih spojin nezaželena, se iščejo nadomestila za krom, ne da bi s tem poslabšala okoljsko primernost proizvoda. Ena od možnih rešitev je uporaba vodne raztopine amoniaka (Pohleven in sod., 1994; Dagarin in sod., 1996).

Zaradi ostrega vonja, draženja sluznice in spremenjenega videza lesa, se proizvodi na osnovi amoniaka niso uveljavili. Namesto amoniaka so začeli uvajati amine (Tang in Ruddick, 1994; Zhang in Kamdem, 2000). Amini naj bi po impregnaciji iz lesa izpareli, pri čemer se v lesu tvorijo slabo topne bakrove spojine. Zadnje ugotovitve kažejo, da omenjena sredstva z lesom tudi reagirajo, še zlasti etanolamin, ki ga že uporabljajo v nekaterih komercialnih biocidnih proizvodih (Humar in sod., 2003).

2.1.3 Vezava bakra v les

Baker zelo pogosto uporabljamo kot bakrov(II) sulfat ali bakrov(II) oksid. Obe spojini se ob impregnaciji slabo absorbirata na komponente lesa. Za izboljšanje vezave dodajamo proizvode kroma ali amine (Hughes, 1999), ki omogočajo, da pride do reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami na komponentah lesa, kot prikazuje enačba



Posledica te reakcije je znižanje pH vrednosti raztopine oziroma njeno zakisanje med postopkom impregnacije lesa (Hughes, 1999). Od pH vrednosti raztopine in koncentracije bakra pa je odvisna količina vezanega bakra. Če je koncentracija bakra v raztopini nizka, je pH vrednost raztopine bližje nevtralni in se del bakra med impregnacijo ne veže, temveč obori v obliki bakrovega hidroksida. K temu pripomore tudi les, ki je rahlo kisel in ima veliko pufersko kapaciteto (Albert in sod., 1999).

Prisotnost kroma v zaščitnem sredstvu zelo izboljša vezavo bakra v les.

Postopek vezave ali fiksacije zaščitnega sredstva v les je razdeljen na tri zaporedne reakcije (Eaton in Hale, 1993):

- prva reakcija je zelo kratkotrajna, včasih celo izostane. Kromove spojine se le absorbirajo na lesne polimere. Pri tem se sprostijo protoni, kar včasih zaznamo kot padec pH vrednosti.
- v drugi reakciji se ves krom obori ali reagira z ligninom. Druga reakcija je kratkotrajna.
- v tretji reakciji pa v glavnem poteka redukcija kromovih ionov na celuloznih molekulah.

V primerjavi s krom bakrovimi proizvodi, je zelo malo znanega o vezavi in reakciji aminov z bakrom ter lesom. Kemijsko so amini derivati amoniaka in nastanejo z zamenjavo enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali. Ker so biocidni proizvodi za les z bakrom in amini razmeroma novi, so preučevanja osredotočena predvsem na njihovo fiksacijo v les (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 1999).

Pri biocidnih proizvodih na osnovi aminov so možne tri oblike fiksacije v les (Jin in Archer, 1991):

- izmenjava ionov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloz (Jin in sod., 1990);
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod., 1993);
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko se amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972).

Zadnja domneva se nanaša na zaščitna sredstva na osnovi močno hlapnega amoniaka, kar pa ne velja za manj hlapne amine. Raziskave biocidnih sredstev na osnovi aminov so pokazale, da ne izpari ves in da ga nekaj reagira z lesom (Ruddick in Xie, 1995). Del, ki ostane je koordiniran na baker (Pohleven in sod., 1994; Humar, 2002).

Pomembno vlogo pri vezavi bakrovih biocidnih proizvodov na osnovi aminov pa ima pH vrednost raztopine. Od nje je odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in amskim kompleksom bakra. Višja pH vrednost proizvoda povečuje absorpcijo bakra ter vpliva na enakomernejšo porazdelitev zaščitnega sredstva po celični steni (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000). Pri nižjih pH vrednostih so bile pri hemicelulozi identificirane kislinske skupine kot primarna mesta za ionsko izmenjavo, medtem ko velja lignin za pomembno mesto ionske izmenjave pri višji pH vrednosti (Pizzi, 1982; Cooper, 1991).

2.1.4 Bakrovi proizvodi za zaščito lesa

Prva uporabna alternativa klasičnim biocidnim proizvodom na osnovi bakra in kroma je bil biocid imenovan Cu-HDO (N-cyclohexyl-N-nitrosohydroxyl amin baker), ki so ga razvili v podjetju dr. Wolman. Na trgu je bil najprej dostopen pod komercialnim imenom Wolmanit CXS, danes pa kot Wolmanit CX. Naprodaj je kot 10 % vodna raztopina. Na leto proizvedejo okoli 1000 ton tega zaščitnega proizvoda (Hughes, 1999). Nad vrednostjo pH 7 je Cu-HDO topen v vodi, ko pa se pH vrednost zniža, izpade kot netopna sol. Les je kisel in ima veliko pufersko kapaciteto, zato med impregnacijo pride do tvorbe netopnih kompleksov Cu-HDO, s čemer se zagotovi fiksacija biocidnih komponent (Zhang in Kamdem, 2000).

V preteklosti so bili uporabljeni biocidni proizvodi na osnovi bakrovih spojin in amoniaka, v novejših proizvodih pa so amoniak uspešno nadomestili amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombiniramo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti proizvodom dodajamo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki služijo tudi kot sekundarni fungicidi. Takšne zaščitne proizvode v ZDA označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000).

Les, zaščiten s proizvodi na osnovi aminov in bakra, lahko v določenih primerih vgrajujemo tudi v zemljo, vendar mora biti navzem proizvoda v tem primeru skoraj še enkrat večji kot pri lesu, ki smo ga zaščitili s CCA. Ker se bor kot sekundarni biocid iz lesa dokaj izpira, so dolgo časa iskali primeren insekticid. Kot zelo učinkovita se je izkazala mešanica bakrovih spojin, aminov in azolov (Humar in Pohleven, 2005).

V Veliki Britaniji podjetje Arch prodaja takšne proizvode pod blagovno znamko Tanalith E. Zaradi izredno dobre propagandne akcije, je večina impregnacijskih postaj v Veliki Britaniji namesto CCA prešla na uporabo tega proizvoda. Les zaščiten s Tanalithom E je odporen proti večini gliv razkrojevalk, ne zaščiti pa ga pred tolerantnimi izolati gliv (Humar in Pohleven, 2005).

Novi proizvodi so manj učinkoviti kot klasični, zato moramo les prepojiti z večjo količino biocidnih učinkovin. Priporočen navzem za lesne drogove vgrajene v zemljo je za nov proizvod na osnovi bakra, aminov in kvartarnih amonijevih spojin (CuEQBO) skoraj šestkrat višji kot pri CCA. Zaradi večjih navzemov, se bodo iz tako zaščitenelega lesa sproščale večje količine težkih kovin. Baker je še posebej škodljiv za morske organizme, zato se za zaščito lesa v stiku z morskovo vodo še vedno najpogosteje uporabljajo CCA proizvodi (Humar in Pohleven, 2005).

Danes se v zaščiti lesa uveljavlja kombinacija različnih materialov in postopkov. Uporabo le-teh pa pogojujejo ekonomske in okoljevarstvene zahteve. Če je le mogoče, se pri zaščiti lesa izogibamo uporabi biocidov. Ekološka osveščenost je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov brez vsebnosti težkih in strupenih kovin ter organskih topil. Novi biocidni proizvodi naj bi delovali čim bolj selektivno na škodljivce, hkrati pa bi bili naravno razgradljivi (Uhelj, 2006). Dandanes se že uporabljajo metode zaščite lesa brez uporabe biocidov, kot je primer modifikacije lesa predstavljen na ECWM6 2012 (Humar in sod., 2012). Na trgu so prisotne že nekaj let, žal pa večji razmah preprečuje relativno visoka cena, zato bo naslednja generacija biocidnih sredstev po vsej verjetnosti še vedno vsebovala bakrove komponente (Uhelj, 2006).

V zadnjih letih so razvili nov zaščitni pripravek na osnovi bakra. Namenska uporaba nanomaterialov v zaščiti lesa je relativno nova tehnika zaščite. Prvi pripravki temeljijo na

vodnih disperzijah bakrovih nanodelcev, ki se uporabljajo namesto vodnih raztopin bakrovih spojin (Humar, 2012).

2.1.5 Baker - etanolamin

Baker in etanolamin, ki je nadomestil okoljsko sporne kromove spojine (Englot, 2006), sta najpomembnejši sestavini številnih komercialnih pripravkov, kot so: Silvanolin (Silvaprodukt, SI), Kuproflorin (Regeneracija, SI), Tanalin E (Arch, UK), Wolmalit CX 10 (Wolman, D)... (Humar, 2008).

Kljub temu, da so baker etanolaminski pripravki na trgu že skoraj dve desetletji, vezava teh pripravkov v les še ni v celoti pojasnjena. Les je rahlo kisel substrat in večina reakcij poteče med karboksilnimi skupinami lignina ter polioz in etanolaminom (Humar, 2008). Pri lesu impregniranem s pripravki na osnovi etanolamina, so dokazali, da ves etanolamin iz lesa ne izpari, temveč ga del reagira tudi z lesom, del pa ostane koordiniran na baker (Humar in Petrič, 2000).

2.1.6 Kvartarne amonijeve spojine

Delujejo kot površinsko aktivne snovi - surfaktanti. En del molekul je hidrofilen (karboksilatne, sulfatne, fosfatne polarne skupine), drugi del pa je lipofilen (nepolarne skupine, običajno ogljikovodikove narave).

Kvartarne amonijeve spojine so produkti nukleofilne substitucije alkilhalidov s terciarnimi amini. Glavna komponenta molekule je kvartarni N atom v jedru molekule. V osnovni zgradbi molekule so štirje ogljikovi atomi vezani s kovalentnimi vezmi na središčni dušikov atom. Alkilirajoča snov se veže na dušikov atom z elektrovalentnimi vezmi. Dušikov atom in alkilne skupine tvorijo pozitivno nabito kationsko skupino, ki je funkcionalni del molekule. Del, ki je vezan na dušikov atom z elektrovalentno vezjo je lahko tudi anion. Običajno sta to klor ali brom, ki tvorita soli (Anonymus, 2005).

Zaradi uvedbe novih proizvodov smo v nalogi hoteli želeli preveriti termiticidno učinkovitost nekaterih proizvodov na smrtnost rumenovratega termita (*Kalotermes flavicollis*).

2.2 TERMITI

Termiti spadajo med nižje insekte skupine *Isoptera*. So malih in srednjih dimenzij z mehko prosojno kožo, večinoma bele, umazano bele ali rumenkaste barve. So zelo podobni mravljam in zaradi tega jih ljudje pogosto imenujejo "bele" mravlje. V resnici pa termiti z mravljami niso bližji sorodniki. Prvič jih je 1785 leta opisal Linne v svoji "Systema natural". Dal jim je ime iz grške besede "terma" - cilj ali konec življenja. Zamenjal jih je namreč s trdoglavcem (*Anobium pertinax*) kateri po legendi trkajo v lesu in naznanjajo konec življenja (mrtvaška ura) (Vasić, 1971).

Nekatera plemena Centralne Afrike uporabljajo termite za hrano. Termiti imajo tudi pomembno vlogo v procesih dekompozicije in hitrejšega kroženja snovi v naravi (Vasić, 1971).

2.2.1 Zgradba termitov

Glava termitov je prosta z dobro razvitim ustnim aparatom za grizenje, koničastimi tipalkami in reduciranimi očmi (Vasić, 1971).

Na oprsju imajo dva para dolgih, ozkih, opnastih kril, so si enaka po gradnji, obliki in velikosti. Od tod naziv *Isoptera* enakokranci. Na krilih se nahaja veliko število krilnih žil. Krila se razvijajo samo pri potencialnih spolnih oblikah nimfah, ki pa ob koncu svatbenega poleta odpadejo (Vasić, 1971).

Termit vlažnega lesa je velik 5 do 8 mm, odvisno od kaste. Delavci so najmanjši in merijo do 5 mm. So mlečne bele barve s cilindrično glavo. Vojaki so nekoliko večji in temnejše

barve. Od delavcev pa se najbolj razlikujejo po rjavih izrazito v klešče podaljšanih čeljustih. Njihova naloga je obramba termitnjakov in zaščita delavcev. Pri nekaterih tropskih vrstah obstajata dva tipa vojakov. Prvi tip, ki je večji in močnejši skrbi za obrambo pred zunanjimi sovražniki, drugi tip, ki je manjši pa skrbi za notranji red ("policija"). Vojaki se razlikujejo od drugih osebkov iste vrste po močno razviti glavi, ki nosi dolge, močne in ostre klešče. Nimfe in tudi krilati osebki so črne barve, imajo oči in krila ter so temneje pigmentirani. So precej večji kot drugi osebki v termitnjaku in merijo približno centimeter. Še večjo dolžino pa, na račun podaljšanega in razširjenega zadka, doseže kraljica (13 mm). Delavci so znatno manjši in imajo slabše čeljusti (Pohleven, 2003).

2.2.2 Prebivališča

Značilno je, da so zelo dobro organizirani, kot čebele in mravlje. Termiti, gradijo domovanja "termitnjake" najrazličnejših oblik, ki pri nekaterih vrstah segajo tudi do 12 m visoko. Termitnjaki so tako grajeni, da ne nudijo termitom samo zaščito pred zunanjimi vplivi, ampak tudi pred sovražniki. Termitnjaki različnih družin in poddružin se med seboj zelo razlikujejo, zato poznavanje njihove notranje ureditve pomaga pri determinaciji vrste (Pohleven in Humar, 2000; Humar, 2003).

Termitnjaki so v zemlji ali lesu, lahko pa tudi na drevesu. Evropske vrste termitov ne gradijo visokih termitnjakov. Domovanja imajo pod zemljo od koder prihajajo navzgor po hrano. Prepleteni so s številnimi hodniki, ki so med seboj povezani. Termitnjak je lahko trd kot beton, pa tudi mehak kot kartonski papir, odvisno od vrste termita. Pri družini *Kalotermitidae* se sestoji izključno iz njihovih izločkov. Za razliko od mravljišč, termitnjaki nimajo zunanjih odprtín, ker termiti ne hodijo na površino zemlje, razen v dobi izletavanja nimf. Iz termitnjaka vodijo podzemni ali nadzemni pokriti hodniki k izvoru hrane, kot so drevesa, les ali lesni izdelki (Pohleven in Humar, 2000; Pohleven, 2003).

Središče termitnjaka je matična komora, v kateri je "kraljica", matica. Ta doseže pri nekaterih vrstah s svojim izredno velikim zadkom tudi 11 cm dolžine (*Bellicositermes nataliensis*). Ob njej je samec znatno manjši (do 2 cm). Delavci skrbijo za hrano in gradnjo

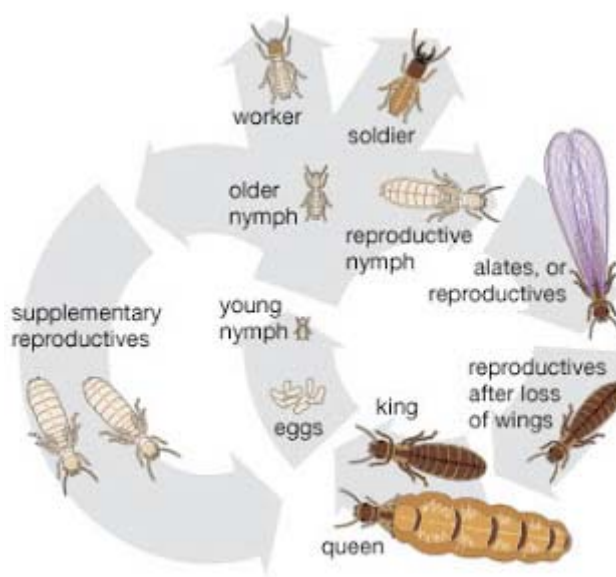
termitnjakov. Pravzaprav so oni razkrojevalci lesa. Vojake in matico hranijo s svojimi iztrebki, v katerih so hranljive snovi. Iztrebki večkrat zakrožijo skozi prebavne trakte znotraj ene kolonije. Delavci skrbijo tudi za zarod. Termiti pri svojem delu izločajo iz zadka snov, s katero si označujejo pot, tako na napadenem lesu pogosto opazimo rjave pikice (Vasič, 1971).

2.2.3 Razvoj in razmnoževanje

Termiti se spolno razmnožujejo, kar pomeni, da nov organizem nastane iz oplojenih jajčec. Razvoj insektov se lahko razdeli na tri faze:

- a) embrionalna, ki se odvija v jajcu,
- b) postembrionalna, ki se začne z izlegom ličinke, zaključijo pa se s formiranjem odraslega insekta in
- c) postmetabolna, je obdobje od pojava odraslega insekta do njegove spolne zrelosti oziroma polaganje oplojenih jajčec

Insekti se razvijajo s preobrazbo (metamorfoza), kar pomeni, da prehajajo skozi več razvojnih stadijev, ki se medsebojno razlikujejo po notranji in zunanji zgradbi. Termiti prehajajo samo skozi tri razvojne stadije in sicer: jajčece – ličinka – odrasli osebek – imago. Ni stadija bube, zato tak način razvoja imenujemo nepopolni razvoj ali hemimetabologija. Posamezne razvojne oblike so si med seboj lahko bolj ali manj podobne. Pri termitih je ličinka, ki se razvije iz jajčeca dokaj podobna odraslim osebkom, le da je manjša (Kervina, 1972).



Slika 1: Življenjski krog termitov z različnimi oblikami osebkov (Povzeto po: <http://the-termites-extermination.blogspot.com>)

V času rojenja se iz termitnjaka dvigne gost roj krilatih osebkov - nimf (svatbeni let). V zraku se srečata ženin in nevesta, zaplešeta svatbeni ples ter se spustita na zemljo. Odvržeta krila in si poiščeta ustrezno votlinico za zasnovanje novega termitnjaka. Običajno je to vlažno mesto pod kakšnim kamnom. Tu si zgradita poročno kamrico in šele ko je ta izdelana, se sparita (kopulirata). Kmalu začne samica izlegati jajčeca (Pohleven, 2003). Prve ličinke hranijo starši. Ko ličinke dovolj odrastejo, prevzamejo delo staršev. Kmalu se pojavijo tudi odrasli delavci, vojaki in kolonija se začne formirati. Delavci prevzamejo funkcije in celotna kolonija je odvisna od njih, saj hranijo mlade in starejše ličinke, vojake, samca in matico, ker so vsi nesposobni predelati hrano. Tako bi vojaki umrli od lahkote, če jih delavci ne bi hranili. Tak način prehranjevanja se imenuje trophalaxia (Vasić, 1971).

Matica in samec skrbita samo za produkcijo zaroda. Matica leže ogromno število jajčec iz katerih se izležejo ličinke, iz katerih lahko nastanejo delavci, vojaki ali pa potencialni spolni osebki nimfe. Pri njih se po zapustitvi termitnjaka razvijejo spolni organi. Iz njih se razvijejo "kraljice" - matice in samci - "kralji" (Pohleven in Humar, 2000).

2.2.4 Prehrana termitov

Prehrana termitov je raznovrstna, vendar je njena osnova pogosto celuloza. Zato je povsem razumljivo, da je veliko število teh vrst termitov ksilofagnih. Termiti niso sposobni direktno razgrajevati celuloze. Celulozo prebavljajo s pomočjo endosimbiontov. Simbionti teh insektov so praživali (Protoza) iz skupine bičkarjev (Vasić, 1971).

Praživali živijo v vrečasto razširjenem delu zadnjega črevesa. Preko fagocitoze simbionti sprejmejo vase majhne delce lesa in razgradijo celulozo do sladkorja. Simbionti, pa tudi razgrajena celuloza služijo kot hrana termitom v obliki proktodealne kaše. Proktodealna kaša se izloča, kot iztrebki preko analne odprtine. Če želi termit dobiti to hrano, potipa s tipalkami po zadku enega od delavcev in s tem izzove izločanje prehranskega iztrebka. Kolikšen je pomen simbiotov za termite so pokazali poskusi, kjer so postavili termite za nekaj ur v termostat na temperaturo 35 °C ali če so tri do štiri tedne v čistem kisiku pod pritiskom. Termiti brez simbiotov so se nesposobni prehranjevati z lesom ali s čisto celulozo. Po treh tednih poginejo od lakote, pa čeprav imajo črevesni kanal poln nepredelane hrane (drobcev lesa) (Vasić, 1971; Pohleven, 2003).

Odnos med termiti in praživalmi ni popolna simbioza. Insekti sicer dajejo bičkarjem zatočišče, hrano in anaerobne pogoje, nato pa jih koristijo za svojo hrano in prebavijo v srednjem črevesu ter absorbirajo največje bičkarje. Drugi primer posrednega koriščenja celuloze je ektosimbioza med insekti in glivami. Pri takšnem načinu prehrane delavci jedo micelij in spore simbionta, ki izrašča v hodnike in po zidovih ali pa se hranijo z lesom, ki je bolj ali manj prerasel z micelijem in ga je gliva že dodobra razgradila. Nekatere vrste termitov pa celo gojijo micelij glive na gredicah iz rastlinskih ostankov in lesa. Termiti napadajo les, papir, tkanine in druge celulozne materiale. Za razliko od drugih lesnih škodljivcev npr. hišnega kozlička, s pomočjo simbiotov prebavljajo les do mineralov (Vasić, 1971).

Aktivnost termitov je odvisna od temperature. V vročih poletnih dneh so zelo živahni, v hladnih dneh pa se le počasi premikajo. Laboratorijski poskusi so pokazali, da naši termiti niso zelo občutljivi na vlago in temperaturo. Dobro se razvijajo pri 50 % do 100 %

vlažnosti lesa in prenašajo temperaturo od -20 °C do 60 °C. Pri temperaturi -20 °C otrpnejo, vendar si takoj, ko se temperatura zviša, opomorejo in postanejo aktivni. Iz tega lahko sklepamo, da bi lahko termite, ki živijo pri nas ob obali, našli tudi v drugih delih naše države, kjer je zmernejša klima in ne samo ob obali (Štirn, 1963).

V pragozdovih imajo termiti sanitarno vlogo. Skupaj z glivami povzročajo razgradnjo poškodovanih dreves. Zaradi velikega števila osebkov opravljajo to nalogo zelo intenzivno (Pohleven in Humar, 2000).

2.2.5 Razširjenost termitov

Do danes je opisanih približno 2000 vrst termitov. V Evropi živijo le 3 vrste, od katerih sta 2 avtohtoni in živita tudi pri nas v ozkem obalnem pasu.

Termit vlažnega lesa ali zemeljski termit (*Reticulitermes lucifugus*) je razširjen v toplejših predelih Evrope predvsem v celotnem Sredozemlju. Pojavlja se v Mali Aziji, severni Afriki, Grčiji, na Portugalskem, v Španiji, Italiji, Franciji, Dalmaciji in tudi pri nas v ozkem pasu ob morju. Pri nas se v velikem obsegu pojavlja v Piranu, kjer se z njimi oskrbujejo za laboratorijske poskuse oziroma testiranja (Pohleven, 2003).

Kot termofilni, stenotermni insekti so v glavne razširjeni v tropskih in subtropskih predelih. Tu so termiti najnevarnejši razkrojevalci neuporabnih lesenih izdelkov. Ekonomska škoda termitov je večja, ker je težko odkriti začetek napada in jih pravočasno uničiti. Nasprotno, škoda se običajno opazi takrat, ko je napad že toliko daleč da je večji del notranjosti napadenih predmetov in konstrukcij že popolnoma uničen (Vasić, 1971).

2.2.6 Rumenovrati termit ali termit suhega lesa (*Kaloterms flavicollis* – Fabr.)

Kaloterms flavicollis spada v družino *Kalotermitidae*, rod *Kaloterms*.

Kaloterms flavicollis je razširjen na istih območjih kot zemeljski termit, tudi v Sloveniji. Vendar se obe vrsti jasno razlikujeta. Rumenovrati termiti so večji, robustnejši in manj okretni. Njihovo telo je po vsej dolžini enako široko in so rumenkaste barve. Delavci so

veliki do 8 mm, vojaki z močnimi čeljustmi pa dosežejo celo 10,5 mm (Pohleven, 2000). Nimfa je temno pigmentirana z rumenim vratom, od tod ime. Velika je od 8 mm do 9 mm (slika 2). Rumenovrati termit nima delavcev in njihove funkcije opravljajo odrasle ličinke, ki so po obliki močno podobne nimfam in se imenujejo lažni delavci. Iztrebki imajo značilno obliko podolgovatih valjev s šestimi konkavnimi stranicami (Pohleven in Humar, 2000).



Slika 2: Odrasli spolni osebki - nimfa, vojak in delavec (Foto: Rudolf H. Scheffrahn)

Rumenovrati termit je razširjen po celotni obali Sredozemskega morja. Na vzhodu pa do Odese in Kavkaza. Našli so ga v Makedoniji in ob obali Jadranskega morja, v Slovenskem Primorju pa so najdeni v Kopru, Rižani in Piranu. Kolonije rumenovratega termita so majhne in štejejo od 50 do 200 osebkov. V kolonijah se nahajajo spolni osebki, ličinke, nimfe in delavci. *Kaloterms flavicollis* živi v suhih delih drevesa v nekoncentričnih termitnjakih, ki ima sistem nepravilno razporejenih hodnikov in komor, zato ga imenujemo tudi termit suhega lesa (Štirn, 1963; Vasić, 1971; Kervina, 1972).

Čeprav se imenuje termit suhega lesa, se predvsem pojavlja na rastočih drevesih, zelo redko pa na tehničnem lesu. Napada vse vrste lesa, predvsem pa suh les. Na drevesih ga tako najdemo na posušenih delih stebela, štrcljih suhih odlomljenih vej in koreninah.

Ogromno škodo lahko povzročijo na lesenih muzejskih eksponatih (Pohleven in Humar, 2000).

Ravno tako na rastlinah iščejo površine in z glivami načete veje, katere znotraj izjedejo vse do zdravega tkiva. Tako preprečujejo razvoj gliv in širjenje obolenja na zdrave dele rastlin (Vasić, 1971).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 PRIPRAVA ZAŠČITNEGA SREDSTVA

bakrov sulfat - CuSO_4	$39,3 \text{ g CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O} = 1000 \text{ g}$
baker – etanolamin - CuE	$39,3 \text{ g CuSO}_4 + 57,7 \text{ EA} + \text{H}_2\text{O} = 1000 \text{ g}$
kombinacija proizvodov - CuEQBO	$39,3 \text{ g CuSO}_4 + 57,7 \text{ EA} + 10 \text{ g Q} + 22,7 \text{ g Borosol 9} + 8,1 \text{ g oktanojske kisline} = 1000 \text{ g}$

Kot zaščitno sredstvo pri kombinaciji CuEQBO smo uporabili proizvod Borosol 9 (proizvajalec Regeneracija Group d.o.o. Alpska cesta 43, Lesce). Sredstvo je brezbarvno in ne povzroča obarvanosti lesa. Je na osnovi bora in manj škodljiv za okolje in ljudi. Poskrbeti pa je potrebno, da ne pride do zamakanja, saj se borove soli z vodo izpirajo iz lesa.

3.2 PRIPRAVA VZORCEV ZA TESTIRANJE

Vzorci smo pripravili iz beljave smrekovega lesa (*Picea abies*). Izdelani so bili iz tangencialno orientiranih desk. Letnice so potekale pod kotom 45° . Vzorci so bili brez grč, razpok, smolnih kanalov, trohnobe ali kakršnihkoli drugih znakov biotskih ali abiotskih poškodb. Izdelani so bili v skladu s standardom SIST ENV 1250/2 (1994). Standard predvideva vzorce velikosti $(50 \pm 0,5) \text{ mm} \times (25 \pm 0,5) \text{ mm} \times (15 \pm 0,5) \text{ mm}$. Pred testom smo jih obrusili ter oštevilčili. Pripravili smo 16 vzorcev impregniranih z CuSO_4 , 16 vzorcev impregniranih s proizvodom CuE, 16 vzorcev impregniranih s proizvodom CuEQBO in 24 kontrolnih vzorcev za primerjavo.

3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA

Vzorci smo pred impregnacijo stehali na 0,0001g natančno. Zložili smo jih v čaše ter jih obtežili, da ne bi pri zalitju s sredstvom splavali na površino. 16 vzorcev v čašah smo zatem prelili z CuSO_4 , 16 vzorcev z CuE in 16 vzorcev z CuEQBO in jih postavili v

komoro za impregniranje za 30 minut. Za impregnacijo vzorcev smo uporabili vakuumsko/tlačno komoro. Nato smo jih pustili še 30 minut mirovati. Impregnirane vzorce smo pobrali iz čaš, jih narahlo obrisali s papirnato brisačo ter jih stehali.

Mokri navzem smo določili gravimetrično ter izračunali po formuli.

$$r(V) = (m_2 - m_1) / V \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

$r(V)$... celotni navzem zaščitnega proizvoda na volumen lesa v kg/m^3

m_1 masa vzorca pred impregniranjem v kg

m_2 masa vzorca po impregniranju v kg

V volumen vzorca

3.4 IZPOSTAVITEV VZORCEV RUMENOVRATEMU TERMITU (*Kaloterмес flavicollis*)

Izpostavitvev *Kaloterмес flavicollis* je potekala po Beckerjevi metodi (1969). Smrekove vzorce smo pustili kondicionirati tri tedne, nato pa smo na njih s plastelinom nalepili steklene valjčke premera 15 mm. Vanje smo vstavili po 10 delavcev rumenovratega termita (slika 3). Vzorce s termity smo postavili v komoro s temperaturo 26 °C in 90 % relativno zračno vlažnostjo. Stanje termitov smo spremljali 16 tednov in vsak dan beležili smrtnost termitov. Mrtve termite smo redno odstranjevali iz steklenih obročkov (slika 3). Zaradi visoke smrtnosti termitov pri kontrolnih vzorcih, smo se odločili spremljati rezultate samo za prvih sedem dni trajanja poskusa.



Slika 3: Metoda steklenih obročkov po Beckerju (1969) (Foto: prof. dr. Humar M.)

Za vsak proizvod smo uporabili 160 termitov delavcev po 10 na vsak vzorec lesa. Pri kontrolnih vzorcih smo uporabili 240 termitov delavcev zaradi večjega števila testiranih vzorcev (slika 4).



Slika 4: Delavci *Kalotermes flavicollis*, ki smo jih uporabili pri poskusu (Foto: prof. dr. Pohleven F.)

Na koncu preizkusa smo ocenili stopnjo poškodbe vzorcev ter povprečno smrtnost termitov.

Poškodbe na vzorcih so dober pokazatelj aktivnosti insektov. Manjše so poškodbe, boljša je zaščita. Ocene poškodb smo določili vizualno, na podlagi petstopenjske lestvice 0 do 5 (preglednica 1). Vsaka ocena na lestvici ima svoje predpisane poškodbe, ki jih upoštevamo pri ocenjevanju.

Preglednica 1: Vizualna ocena in stopnja poškodbe zaradi delovanja termitov

OCENA	OPIS OCENE
0	niso jedli, les je nepoškodovan
1	manjše, komaj vidne poškodbe površine
2	večje, površinske poškodbe
3	luknje, globoke poškodbe
4	večje luknje, zelo globoke poškodbe
5	zasnova komore

4 REZULTATI

4.1 MOKRI NAVZEM VZORCEV

Moker navzem je pomemben podatek, ki pove, koliko zaščitnega sredstva je prodrlo v les. Odvisen je od postopka impregnacije, vrste lesa in lastnosti sredstva, s katerim impregniramo.

Po impregnaciji smo vzorcem gravimetrično določili navzem.

Povprečni mokri navzem pri vzorcih impregniranih z CuSO_4 je znašal 289 kg/m^3 , pri vzorcih impregniranih z CuE je znašal 384 kg/m^3 in pri vzorcih impregniranih z zaščitnim pripravkom CuEQBO pa je 350 kg/m^3 (preglednica 2).

Iz podatkov je razvidno, da je bil največji povprečni navzem pri vzorcih impregniranih z CuE. Etanolamin topi smolo, kar izboljša prodiranje učinkovin v iglavce (Humar in sod., 2005), sledijo vzorci z CuEQBO saj oktanojska kislina deluje vodoodbojno, kar lahko vpliva na nekoliko manjši navzem. Najmanjši pa je pri CuSO_4 (preglednica 2).

Preglednica 2: Povprečni mokri navzem

Spojine	Povprečje m_1 (g)	Povprečje m_2 (g)	Povprečni navzem (kg/m^3)
CuSO_4	17,76	23,18	289
CuE	17,76	24,96	384
CuEQBO	17,76	24,33	350

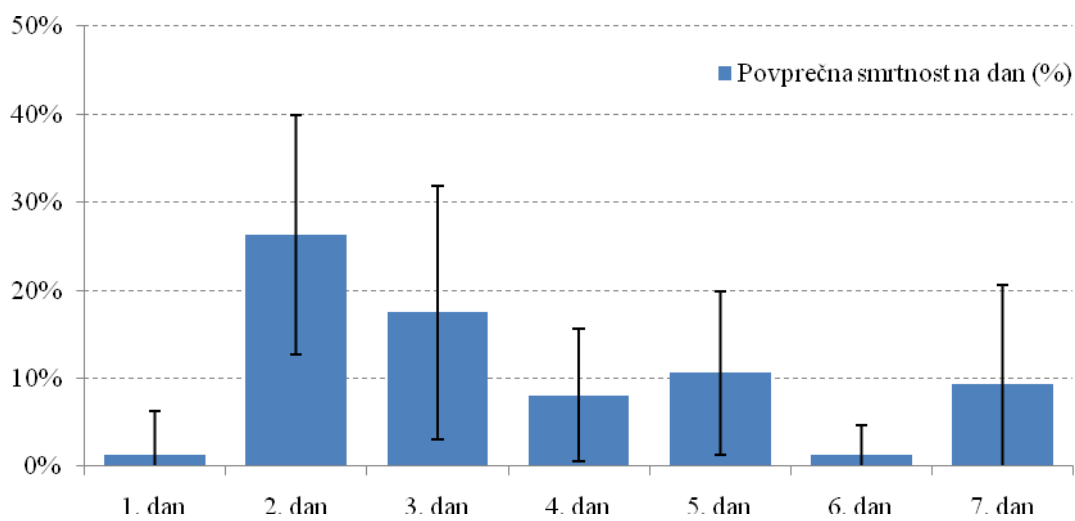
4.2 SMRTNOST TERMITOV

Preživetje termitov smo spremljali dnevno. Smrtnost je različna glede na vrsto uporabljene kombinacije proizvodov. Najuspešnejša termiticidna kombinacija je tista, ki zabeleži najvišjo smrtnost oziroma najmanjše preživetje. To pomeni, da so se termiti zastrupili ali pa niso imeli ustrezne hrane, ki bi bila prebavljiva s simbionti.

Smrtnost termitov, ki so bili v stiku z vzorci impregniranimi z CuSO_4 je bila največja drugi dan izpostavitve 26,25 %. Največja smrtnost med uporabljenimi biocidi je tudi na tretji dan 17,30 %. V naslednjih dneh je smrtnost padala (preglednica 3, slika 5). V tabeli je prikazano koliko mrtvih termitov smo odstranili iz obročkov v sedmih dneh pri posameznem impregniranem vzorcu.

Preglednica 3: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri CuSO_4

Vzorec	Dnevi po izpostavitvi							Skupaj	Število termitov v vzorcu
	1	2	3	4	5	6	7		
1	2	1	0	1	0	0	3	7	10
2	0	0	5	1	1	1	1	9	10
3	0	5	2	1	1	0	0	9	10
4	0	2	1	1	0	0	2	6	10
5	0	5	1	2	0	0	0	8	10
6	0	2	2	2	1	0	0	7	10
7	0	2	1	0	0	0	2	5	10
8	0	3	0	0	2	0	3	8	10
9	0	3	5	0	1	0	0	9	10
10	0	3	1	1	3	0	0	8	10
11	0	3	2	1	0	0	1	7	10
12	0	3	2	0	1	0	1	7	10
13	0	1	1	2	1	0	2	7	10
14	0	4	1	0	2	1	0	8	10
15	0	3	2	1	2	0	0	8	10
16	0	2	2	0	2	0	0	6	10
f	2	42	28	13	17	2	15	119	160
f %	1,25	26,25	17,50	8,13	10,63	1,25	9,38	74,38	100,00
f % (kumulativa)	1,25	27,50	45,00	53,13	63,75	65,00	74,38		
Povprečna smrtnost na dan (f)	0,13	2,63	1,75	0,81	1,06	0,13	0,94	7,44	
Standardni odklon (f)	0,50	1,36	1,44	0,75	0,93	0,34	1,12	1,15	

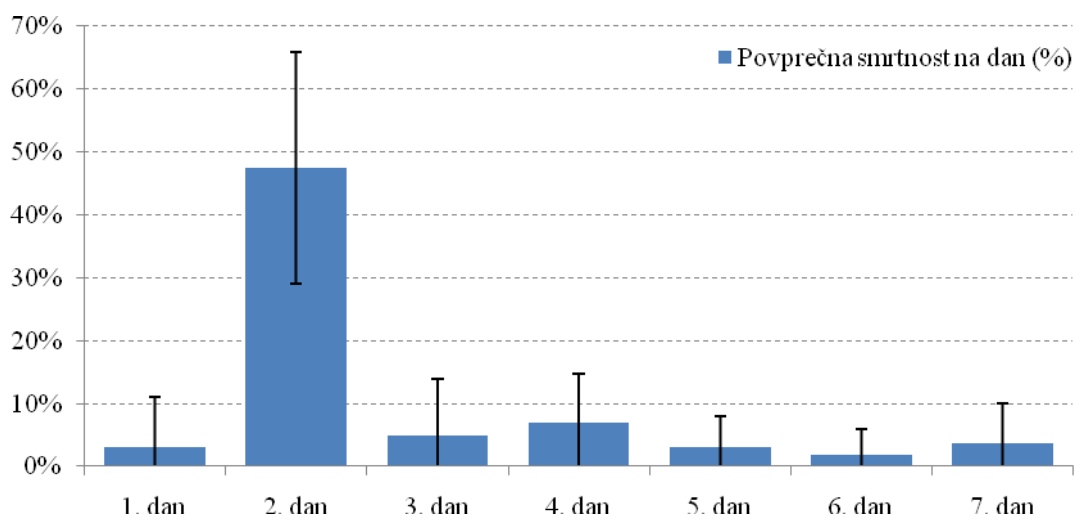


Slika 5: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih pri CuSO_4

Pri proizvodni CuE smo opazili največjo smrtnost drugi dan 47,50 %. Tretji dan je bila smrtnost izmed vseh biocidov najnižja 5,00 %. V naslednjih dneh pa ni bistveno padala (preglednica 4, slika 6).

Preglednica 4: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri kombinaciji CuE

Vzorec	Dnevi po izpostavitvi							Skupaj	Število termitov v vzorcu
	1	2	3	4	5	6	7		
1	0	3	0	2	0	0	1	6	10
2	1	5	1	1	0	1	1	10	10
3	1	3	0	1	1	0	0	6	10
4	0	5	0	1	1	0	0	7	10
5	0	6	1	0	0	0	0	7	10
6	0	4	0	1	1	0	2	8	10
7	0	7	0	0	1	1	0	9	10
8	0	6	0	0	1	1	0	8	10
9	3	1	0	0	0	0	0	4	10
10	0	2	0	0	0	0	0	2	10
11	0	4	3	2	0	0	1	10	10
12	0	4	0	2	0	0	0	6	10
13	0	7	0	0	0	0	0	7	10
14	0	6	1	1	0	0	1	9	10
15	0	6	2	0	0	0	0	8	10
16	0	7	0	0	0	0	0	7	10
f	5	76	8	11	5	3	6	114	160
f %	3,13	47,50	5,00	6,88	3,13	1,88	3,75	71,25	100,00
f % (kumulativa)	3,13	50,63	55,63	62,50	65,63	67,50	71,25		
Povprečna smrtnost na dan (f)	0,31	4,75	0,50	0,69	0,31	0,19	0,38	7,13	
Standardni odklon (f)	0,79	1,84	0,89	0,79	0,48	0,40	0,62	2,09	

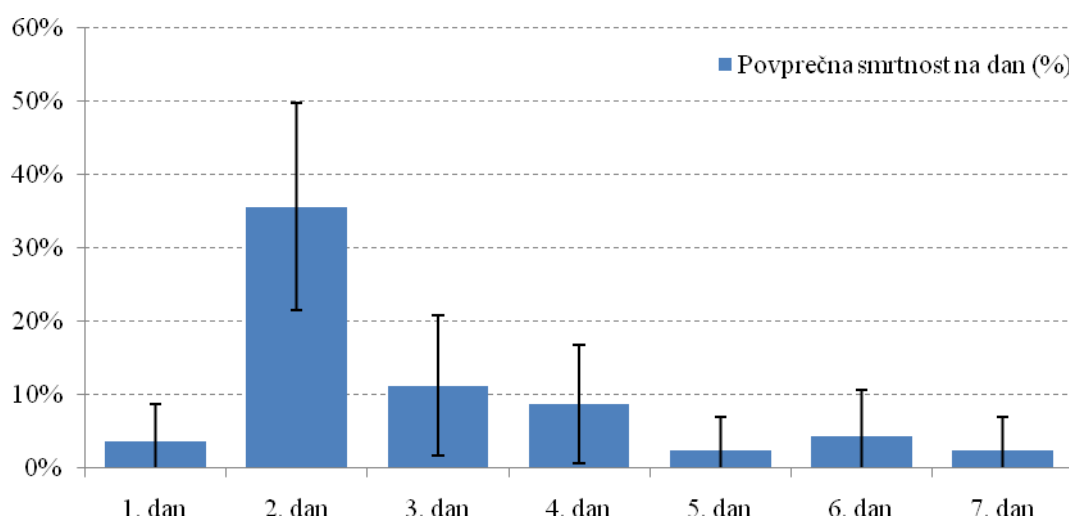


Slika 6: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri CuE

Smrtnost termitov CuEQBO je bila največja drugi dan 35,63 % in je do konca trajanja poskusa konstantno padala (preglednica 5, slika 7). Končna skupna smrtnost je bila najnižja med testiranimi termiticidi 68,75 %.

Preglednica 5: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri proizvodni CuEQBO

Vzorec	Dnevi po izpostavitvi							Skupaj	Število termitov v vzorcu
	1	2	3	4	5	6	7		
1	0	2	2	1	1	0	0	6	10
2	0	5	1	0	0	0	0	6	10
3	0	2	0	1	0	2	0	5	10
4	0	2	2	1	0	0	1	6	10
5	1	1	1	1	0	1	0	5	10
6	1	3	1	0	0	1	1	7	10
7	1	5	2	0	0	0	0	8	10
8	0	4	1	0	0	1	0	6	10
9	0	3	1	0	1	1	1	7	10
10	1	6	0	2	0	0	0	9	10
11	1	5	0	1	1	0	0	8	10
12	1	5	0	1	0	1	0	8	10
13	0	3	3	1	0	0	0	7	10
14	0	4	2	1	1	0	1	9	10
15	0	3	0	3	0	0	0	6	10
16	0	4	2	1	0	0	0	7	10
f	6	57	18	14	4	7	4	110	160
f %	3,75	35,63	11,25	8,75	2,50	4,38	2,50	68,75	100,00
f % (kumulativa)	3,75	39,38	50,63	59,38	61,88	66,25	68,75		
Povprečna smrtnost na dan (f)	0,38	3,56	1,13	0,88	0,25	0,44	0,25	6,88	
Standardni odklon (f)	0,50	1,41	0,96	0,81	0,45	0,63	0,45	1,26	

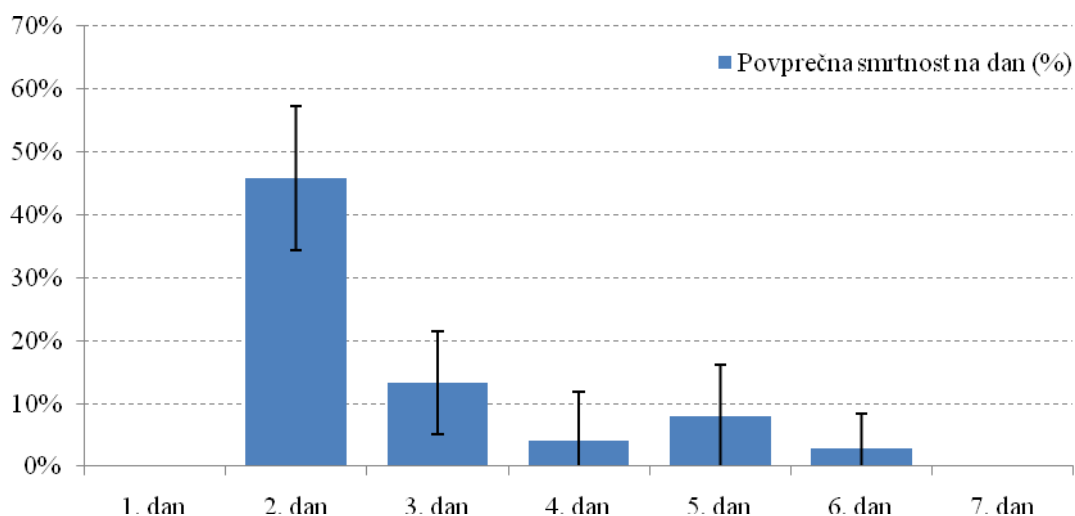


Slika 7: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri proizvodni CuEQBO

Smrtnost pri kontrolnih vzorcih je bila najmanjša na prvi dan, nato pa je naslednji dan nepričakovano narasla na 45,83 % (preglednica 6, slika 8). Končna skupna smrtnost termitov je bila druga najvišja 74,17 %.

Preglednica 6: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri kontrolnih vzorcih

Vzorec	Dnevi po izpostavitvi							Skupaj	Število termitov v vzorcu
	1	2	3	4	5	6	7		
1	0	5	2	0	0	0	0	7	10
2	0	6	0	0	0	1	0	7	10
3	0	4	2	0	1	0	0	7	10
4	0	2	2	0	1	1	0	6	10
5	0	5	1	0	0	0	0	6	10
6	0	3	2	1	2	0	0	8	10
7	0	5	1	1	0	0	0	7	10
8	0	6	1	0	1	0	0	8	10
9	0	4	2	0	0	0	0	6	10
10	0	4	2	0	0	0	0	6	10
11	0	4	3	0	0	1	0	8	10
12	0	3	2	1	1	1	0	8	10
13	0	5	1	1	1	0	0	8	10
14	0	5	0	3	1	0	0	9	10
15	0	6	1	0	2	0	0	9	10
16	0	4	1	0	0	2	0	7	10
17	0	5	0	0	1	0	0	6	10
18	0	4	1	2	1	1	0	9	10
19	0	6	2	0	1	0	0	9	10
20	0	5	1	0	0	0	0	6	10
21	0	4	1	0	3	0	0	8	10
22	0	6	0	0	0	0	0	6	10
23	0	6	2	0	2	0	0	10	10
24	0	3	2	1	1	0	0	7	10
f	0	110	32	10	19	7	0	178	240
f %	0,00	45,83	13,33	4,17	7,92	2,92	0,00	74,17	100,00
f % (kumulativa)	0,00	45,83	59,17	63,33	71,25	74,17	74,17		
Povprečna smrtnost na dan (f)	0,00	4,58	1,33	0,42	0,79	0,29	0,00	7,42	
Standardni odklon (f)	0,00	1,14	0,82	0,78	0,83	0,55	0,00	1,21	



Slika 8: Prikaz smrtnosti termitov po dnevih in vzorcih pri kontrolnih vzorcih

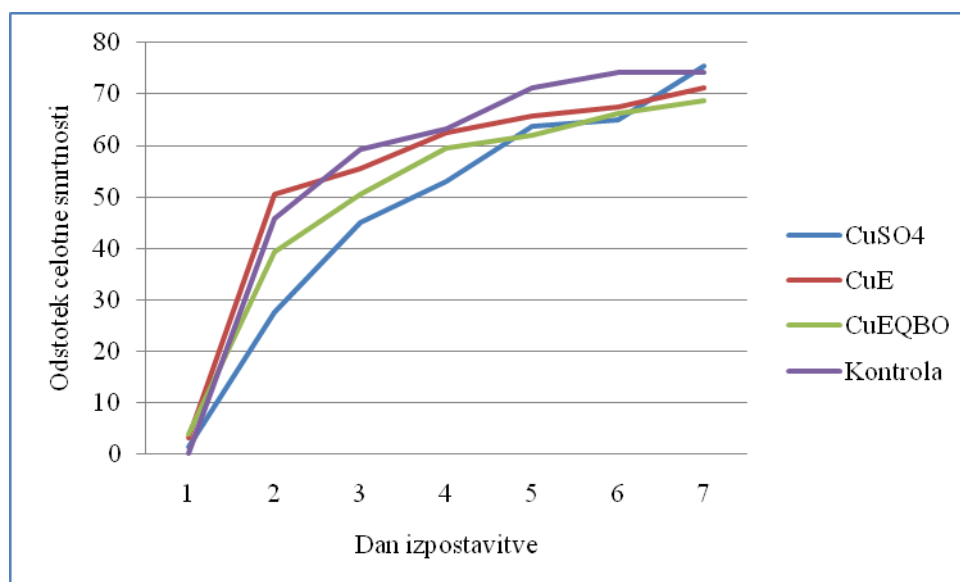
Vsi uporabljeni biocidi so se pokazali največjo učinkovitost na drugi dan izpostavitve rumenovratemu termitu.

Etanolamin kemijsko reagira s komponentami lesa ter poveča njegovo vezavo v les, prav tako topi smolo, kar lahko izboljša prodiranje proizvoda v les. Najvišji odstotek smrtnosti na drugi dan med vsemi uporabljenimi proizvodi smo opazili pri termiticidu CuE (50,63 %). Naslednja je bila kombinacija proizvodov CuEQBO z nekoliko nižjo smrtnostjo na drugi dan 39,37 %. Proizvodu CuE so bila dodane še kvartarne amonijeve spojine, bor in oktanojska kislina. Bor je za insekte želodčni in ne kontaktni strup, zato učinkuje počasneje. Za njegovo delovanje je nujen prehod skozi črevesje. Učinkovitost borovih spojin je odvisna predvsem od deleža bora v posamezni spojini (Lesar in Humar, 2007). Najnižji odstotek smrtnosti smo zabeležili pri proizvodu CuSO_4 27,50 %.

Veliko smrtnost smo zabeležili pri kontrolnih vzorcih, kar je najverjetneje posledica slabega stanja vzorcev. Drugi dan spremljanja je umrlo 45,83 % delavcev kar je več kot pri dveh ostalih kondicioniranih vzorcih. Smrtnost je konstantno podala po koncu poskusa na sedmi dan, smo zabeležili drugi največji skupen odstotek umrlih termitov 74,17 %. Na koncu je bila največja smrtnost termitov pri vzorcih, ki so bili impregnirani z CuSO_4 (74,38 %). (preglednica 7, slika 8). Na podlagi pridobljenih rezultatov smo sklenili da so razlike med uporabljenimi biocidi premajhne, da bi lahko govorili o najboljšem termiticidnem proizvodu.

Preglednica 7: Odstotek smrtnosti termitov po dnevih v odvisnosti od testiranega biocidnega proizvoda

Dnevi po izpostavitvi	Odstotek celotne smrtnosti			
	CuSO ₄	CuE	CuEQBO	Kontrola
1	1,25	3,13	3,75	0
2	27,50	50,63	39,38	45,83
3	45,00	55,63	50,63	59,17
4	53,12	62,50	59,38	63,33
5	63,75	65,63	61,88	71,25
6	65,00	67,50	66,25	74,17
7	75,38	71,25	68,75	74,17



Slika 9: Potek celotne skupne smrtnosti termitov po dnevih na vzorcih impregniranih s CuSO₄, CuE, CuEQBO in kontrolnih vzorcih

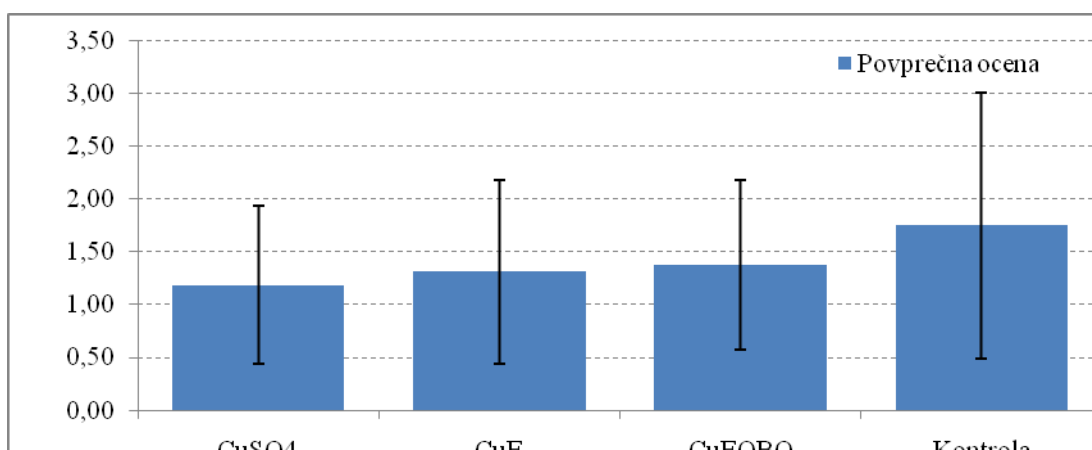
4.3 OCENA POŠKODB

Ocene poškodb smo določili vizualno na podlagi petstopenjske lestvice (preglednica 1). Poškodbe na vzorcih so dober pokazatelj aktivnosti insektov. Manjše so poškodbe, boljša je zaščita. Najnižje ocene poškodb smo določili vzorcem impregniranimi z CuSO₄, kjer smo opazili manjše, komaj vidne poškodbe na impregniranih vzorcih. Povprečna ocena je znašala 1,19 (0,75) (preglednica 1). Oceno 1,38 (0,81) smo določili vzorcem impregniranimi z zaščitnim sredstvom CuEQBO. Pri vzorcih zaščitnih z CuE smo opazili

izvrtine (luknje), ocenili smo jih z oceno 1,31 (0,87). Pri teh vzorcih je bil tudi navzem proizvoda največji. Na kontrolnih vzorcih so termiti ustvarili globinske poškodbe in luknje, kar pomeni, da so kontrolni vzorci najbolj poškodovani in termiti najbolj vitalni, kar je bilo po pričakovanjih. Vzorce smo ocenili z 1,94 (1,34) (slika 9, slika 10). (Standardni odklon ocene je podan v oklepaju).



Slika 10: Izgled vzorcev po izpostavitvi rumenovrategu termitu (Foto: prof. dr. Humar M.)



Slika 11: Ocena poškodbe pri izbranih biocidi in kontrolnimi vzorci, nastalih po izpostavitvi rumenovrategu termitu

5 DISKUSIJA

Namen diplomske naloge je bil ugotoviti kolikšna je termiticidna učinkovitost treh kombinacij biocidnih proizvodov: bakrovega sulfata (CuSO_4), baker - etanolamina (CuE) in kombinacije proizvodov baker in etanolamin z dodatkom: kvartarne amonijeve spojine, bora in oktanojske kisline (CuEQBO), na smrtnost rumenovratega termita *Kalotermes flavicollis*. Poskus je bil testiran po Beckerjevi metodi steklenih valjčkov, kamor smo vstavili termite in spremljali smrtnost 16 tednov. Sproti smo beležili smrtnost termitov, nato pa vizualno ocenili stopnjo poškodbe vzorcev na podlagi petstopenjske lestvice (preglednica 1). Glede na nizko preživetje pri kontrolnih vzorcih, smo se odločili spremljati stanje smrtnosti le sedem dni. Med potekom priprav vzorcev smo ugotovili, da je največji navzem pri vzorcih, ki so impregnirani s kombinacijo CuE. Opazili smo da je bila povprečna skupna smrtnost termitov na drugi dan poskusa pri vseh kombinacijah proizvodov 40,83 %. Pri termiticidnem proizvodu CuSO_4 smo opazili povečano smrtnost tudi tretji dan 17,50 % medtem, ko je bila pri CuE samo 5,00 %. Tudi pri kontrolnih vzorcih smo zabeležili veliko smrtnost termitov na drugi dan 45,83 % za kar lahko krivimo slabo stanje vzorcev oziroma termitov. Na podlagi tega podatka smo se odločili, da rezultati tega poskusa niso verodostojni.

Primerjava vseh vzorcev (vzorcev na osnovi proizvoda bakra (CuSO_4), kombinacije baker - etanolamin (CuE) in kvartarnih amonijeveh spojin (CuEQBO) ter kontrolnih vzorcev) je pokazala precej podobnosti in hkrati raznolikosti v smrtnosti termitov.

Pri vseh vzorcih je smrtnost pričela strmo naraščati po prvem dnevu izpostavitve in dosegla najvišjo vrednost drugi dan. Najvišji končni skupni odstotek termitov je umrlo na vzorcih CuSO_4 74,38 %, nekoliko manj pri kontrolnih vzorcih 74,17 %, pri kombinaciji CuE 71,25 %, še nekoliko nižji pa na vzorcih impregniranimi z kombinacijo spojin CuEQBO 68,75 % (preglednica 7).

Etanolamin izboljša vezavo bakrovih spojin v lesu. Sklepa se lahko, da na absorpcijo vplivajo parametri, kot so sestava in kemične lastnosti zaščitnih pripravkov. Količina absorbiranega bakra pa je odvisna od koncentracije bakrovega pripravka, pri pripravkih višje koncentracije, se v les veže več bakrovih učinkovin, kot pri pripravkih nižje

koncentracije. Reakcijska mesta so omejena, zato količina zavzetega bakra narašča počasneje kot koncentracija bakrovih učinkovin v pripravku (Horvat, 2007).

Najnižje ocene poškodb smo zabeležili pri vzorcih, impregniranih s kombinacijo spojin CuEQBO in CuSO₄, kjer smo opazili manjše komaj vidne poškodbe na vzorcih (preglednica 1). Pri kombinaciji CuE smo opazili večje sledi poškodb, saj so termiti na enem vzorcu naredili luknjico, kar bi lahko bila posledica bolj krhkega lesa zaradi impregnacije. Ocenili smo ga na 1,31 (preglednica 1).

Pri kontrolnih vzorcih smo ocenili da so termiti ustvarili luknje in zelo globoke poškodbe, kar pomeni, da so bili najbolj poškodovani in termiti najbolj vitalni, kar je bilo po pričakovanjih. Vzorce smo ocenili z 1,75 (slika 9, slika 10). Preživetje termitov pri kontrolnih vzorcih, ni bilo veliko, vendar nastale poškodbe odražajo njihovo vitalnost. Visoko smrtnost bi lahko pripisali izvoru smreke iz katere so bili pripravljene vzorci in posledično tudi kemične sestave lesa.

Poškodbe med izpostavitvijo termitom pa so bile najmanjše pri vzorcih impregniranih z CuEQBO in CuSO₄, kjer so bile manjše, komaj vidne poškodbe površine.

6 SKLEPI

Navzem spojin pri vzorcih impregniranih z kombinacijo CuE je bil največji. Najmanjši pa je bil pri CuSO₄.

Rezultati kažejo visoko smrtnost termitov na drugi dan poskusa pri vseh kombinacijah biocidnih proizvodov prav tako pa tudi pri kontrolnih vzorcih. Pri kontrolnih vzorcih smo zabeležili drugo najvišjo skupno smrtnost (45,83 %). Na zadnji dan poskusa je bila povprečna skupna smrtnost termitov pri vseh vzorcih približno enaka. Na podlagi tega smo se odločili, da pridobljeni rezultati niso verodostojni.

Smrtnost termitov še ne pomeni, da niso povzročili poškodb. Zato je pomembna tudi vizualna ocena poškodbe lesa, ki je sestavni del metode po Beckerju. Z oceno lahko ugotovimo, kateri biocid je bil najučinkovitejši in je omogočil odpornost proti napadu. Kontrolni vzorci so bili najbolj poškodovani, kar nam pove, da so bili termiti najbolj aktivni. Najmanj poškodb je bilo opaziti pri vzorcih, ki so bili impregnirani z CuSO₄.

7 POVZETEK

Ljudje so vedno bolj okoljevarstveno osveščeni in zato se teži k razvoju novih okolju prijaznih biocidov. Tudi v naši nalogi smo raziskovali snovi, ki so okolju prijaznejši. Uporabili smo tri različne kombinacije biocidnih pripravkov: bakrov sulfat (CuSO_4), baker - etanolamin (CuE) in zaščitni pripravek na osnovi bakra in etanolamina z dodatkom kvartarne amonijeve spojine, bora in oktanojske kisline (CuEQBO).

Smrekove vzorce smo pred impregnacijo stehali in jih z navedenimi biocidi impregnirali. Po impregnaciji smo jih ponovno stehali in določili navzem. Kontrolnih vzorcev nismo impregnirali in so nam služili za primerjavo. Nato smo jih izpostavili rumenovratemu termitu (*Kaloterms flavicollis*). Med poskusom smo dnevno spremljali smrtnost termitov, ki je bila največja drugi dan pri kombinaciji baker - etanolamin (CuE). Po končanem šestnajst tedenskem obdobju poskusa, smo ugotovili, da so termiti nepredvideno umirali pri kontrolnih vzorcih, zato smo se odločili za nalogo uporabiti podatke samo za prvih sedem dni. Na koncu smo še ocenili še poškodbe, ki so jih naredili termiti na vzorcih. Najmanj poškodovani so bili vzorci impregnirani z bakrovim sulfatom (CuSO_4).

8 VIRI

- Anonymus, 2005. Antiseptiki. Medicinska fakulteta univerze v Ljubljani. 26 str
<http://www.dms.net/hista/farma/seminarji/2005-05-05%20Antiseptiki.doc>
- 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 beach (*Fagus sylvatica* L.) wood. Holz als Roh- und Werkstoff, 57, 2: 75-76
- Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gadd G.M. 1989. Effects of organotins and organoleads on yeasty. New Phytologist, 61, 2: 214-237
- Cooper P.A. 1991. Cation exchange adsorption of copper in wood. Wood Protection, 1, 1: 9-14
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre Science, 30, 4: 382-395
- Dagarin F., Petrič M., Pohleven F., Šentjurc M. 1996. IRG/WP 96-30110: ERP investigations of interactions between ammoniacal Cu(II) octoate and wood. V: Section 3. Wood protecting chemicals. 27th Annual Meeting, Guadeloupe, 19-24 May 1996. Stockholm, IRG Secretariat: 11 str.
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood - decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.
- Flemming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. Water, air and soil pollution, 44: 143-158
- Gupta U. 1979. Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley and Sons: 215 str.
- Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry: 87
- 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 systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Horvat Ž. 2007. Spremembe vrednosti pH zaščitnih pripravkov med impregnacijo lesa. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 31 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, Tehnology and Medicine: 313 str.

Humar M., Petrič M. 2000. Etanolamin v zaščitenem lesu. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 61: 143-159

Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 149 str.

Humar M., Pohleven F. 2003. Vpliv karboksilnih kislin na fiksacijo zaščitnih pripravkov za les na osnovi bakra in etanolamina. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 3 str.

Humar M., Pohleven F., Šentjerc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Etolamine Wood Preservatives. *Holzforschung*, 57, 2: 127-134

Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. *Les*, 57, 3: 57-62

Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2005. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. *Holz als Rohund Werkstoff*, 39: 685-693

Humar M. 2008. Adsorbicija baker etanolaminskih zaščitnih pripravkov v lesu. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 85: 47-54

Humar M. 2012. Predloge za predmet »Zaščita lesa«, šolsko leto 2011/2012. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Humar M., Lesar B., Thaler N., Pohleven F. 2012. Comparison of the Performance of Thermally Modified Timber, Oil and Wax Treated Wood in Laboratory Tests and Outdoor Exposure. University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Dept. of Wood Science and Technology: 25 str.

<http://www.ecwm6.si/Files/ECWM%20ppt/Dvorane/KD/16%20PON%20%20KD%2014.40%20-%20Miha%20Humar.pdf>

Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A spectroscopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 99-20160: 13 str.

Jin L., Nicholas D.D., Schultz T.P. 1990. Dimensional stabilization and decay resistance of wood treated with brown-rotted lignin and copper sulfate. International Research Group for Wood Preservation. IRG / WP 90-3608: 12 str.

Jin L., Archer K. 1991. Interaction between copper based preservatives and wood. American Wood Preservative Association Proceedings, 87: 196-183

- Jin L, Nicholas D.D., Shultz T.P. 1990. Dimensional stabilization and decay resistance of wood treated with brown-rotted lognina nad copper sulfata. International Reasearch Group for Wood Preservation. IRG/WP 90-3608: 12 str.
- Kervina Lj. 1972. Termiti Slovenačkoga Primorja i hemijska zaštita drveta od njih. Doktorska disertacija, Beograd, Univ. v Beogradu: 382
- Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF – Oddelek za lesarstvo: 126 str.
- Lesar B., Humar M. 2007. Borove spojine za zaščito lesa II. del: Vezava v les ter fungicidne in insekticidne lastnosti. Les, 59,9-10: 216-222
- Lewis R.J. 1992, Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol. 1, Vol.2, Vol.3. 8th edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Lukens R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.
- Nurmi A.J., Lindros L. 1994. Recycling of treated timber by copper smelter. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50030-94: 6 str.
- Pasek E.A., Mcintyre C.R. 1993. Treatment and recaycle of CCA hazardous \vaste. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50007-93: 20 str.
- Pizzi A. 1982. The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservativea. II Fixation of the Cu/Cr system on wood. Journal of Polymer Science. Chemistry ed. 20, 11: 797-724
- Pohleven F., Šentjurc M., Dagarin F. 1994. Investigation of aminocal cooper(II) octanoate in aquous solutionand its determination in impregnated wood. Holzfoetschung, 48, 5: 371-374
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries - summary of answers to the questionnaire – the last correction in February 1998. Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Humar M. 2000. Termiti - nevarni škodljivci tudi v Sloveniji? = Termites – dangerous pests also in Slovenia. Les, 52, 11: 369-373
- Pohleven F. 2003. Termiti - Isoptera. Sket B., Gogala M., Kuštor V. Živalstvo Slovenije. 1. natis. Ljubljana: Tehniška založba Slovenije, str. 303-306
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest products journal, 50, 9: 12-19
- Richardson H.W.1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122

- Ruddick J.N.R., Xie C. 1995. Influence of the enchanted nitrogen in ammonical copper treated wood on decay by brown and white fungi. *Material und Organismen*, 29, 3, 93-104
- 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 morsk vodo. 1994: 10 str.
- Štirn J. 1963. Zoogeografija in gospodarski pomen termitov v Jugoslaviji. Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana, 239-269
- Tang H., Ruddick J.N.R. 1994. Evaluating the potencial of Amine chemicals for use as Wood Protecting Agents. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRGA/WP, 94-30049: (1 -1)
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. The role of hydrogen bonding Pit aspiration *Holzforschung*, 25: 143-152
- Uhelj A. 2006. Vpliv lastnosti vode na izpiranje bakrovih pripravkov iz lesa. Diplomski naloga, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 32 str.
- Vasić K. 1971. Zaštita drveta I. deo (ksilofagni insekti). Naučna knjiga, Beograd: 335
- Walker J.C.F., Butterfiel B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Iprichard J.M. 1993. Primary wood Processing; Principles and practice. London, Chapman & Hall: 121-151
- Zhang J., Kamden D.p. 2000. EPR analyses of copper-amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54,4: 343-348
- Zyskowski J., Kamden D.P. 1989. Ultraviolet Spectrophotometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization of Copper Naphenate. *Wood and Fibre Science*, 31, 4: 441–446

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Francu Pohlevnu za svetovanje in pomoč pri izdelavi diplomske naloge ter recenzentu doc. dr. Mihi Humarju za recenzijo.