

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jure BIŠKUP

**VPLIV RELATIVNE ZRAČNE VLAŽNOSTI IN ANOKSIČNIH
RAZMER NA VEZAVO BAKER-ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV
V SMREKOVINO**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF RELATIVE AIR HUMIDITY AND ANOXIC
CONDITIONS ON FIXATION OF COPPER-ETHANOLAMINE
WOOD PRESERVATIVES**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2011

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil prof. dr. Miha Humarja in za recenzenta prof. dr. Franca Pohlevna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član: prof. dr. Miha Humar
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: prof. dr. Franc Pohleven
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Datum zagovora: 25.11.2011

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Jure BIŠKUP

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
- DK UDK 630*841
- KG izpiranje/bakrovi pripravki/etanolamin/vezava
- AV BIŠKUP, Jure
- 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 2011
- IN VPLIV RELATIVNE ZRAČNE VLAŽNOSTI IN ANOKSIČNIH RAZMER NA VEZAVO BAKER-ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV V SMREKOVINO
- TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
- OP X, 47 str., 13 pregl., 10 sl., 41 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Med najpomembnejša zaščitna sredstva za impregnacijo lesa v 3. in 4. razredu izpostavitve spadajo baker-etanolaminski pripravki. Fiksacija teh pripravkov je v primerjavi s klasičnimi hitrejša in je končana v 2 do 24 urah po impregnaciji. Po določenem času se vezava teh pripravkov zopet poslabša. Ugotavljali smo kako različni postopki kondicioniranja vplivajo na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Smrekove vzorce smo impregnirali s 3 koncentracijami zaščitnega pripravka Silvanolin ($C_{Cu} = 0,1 \%$, $0,25 \%$ in $0,5 \%$). Po impregnaciji smo vzorce kondicionirali 10 dni pri različnih pogojih (anoksični pogoji, suha klima, vlažna klima...), zatem pa smo jih izprali v skladu s standardom SIST EN 1250. Iz vzorcev, impregniranih z zaščitnim pripravkom višje koncentracije, se je v povprečju izpral manjši delež Cu učinkovin kot pri vzorcih impregniranih z nižjo koncentracijo. Najvišji delež (2,8 %) izpranega Cu iz vzorcev smo opazili pri sušenju na temperaturi $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in srednji koncentraciji ($C_{Cu} = 0,25 \%$). Najmanj Cu (1,0 %) pa se je izpralo iz pripravkov višje koncentracije ($C_{Cu} = 0,5 \%$) pri temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$. V večini primerov je bila vezava baker-etanolaminskih pripravkov pri višji relativni zračni vlažnosti boljše kot pri vzorcih, sušenih v suhi atmosferi. Anoksične razmere so pozitivno vplivale na vezavo Cu v les.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630*841
- CX leaching/ethanolamine/copper based preservatives/fixation
- AU BIŠKUP, Jure
- AA HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (reviewer)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science
and Technology
- PY 2011
- TI INFLUENCE OF RELATIVE AIR HUMIDITY AND ANOXIC CONDITIONS
ON FIXATION OF COPPER-ETHANOLAMINE WOOD PRESERVATIVES
- DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
- NO X, 47 p., 13 tab., 10 fig., 41 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB Copper-ethanolamine solutions are the most important wood preservatives in use class 3 and 4 applications. Fixation of these preservatives is finished within 2 to 24 hours. However, the efficacy of fixation decreases within time. Therefore, influence of the various conditioning methods (anoxic conditions, dry climate, wet climate, etc.) on copper leaching was elucidated. Spruce wood specimens were impregnated with Silvanolin aqueous solution of 3 different concentrations ($c_{Cu} = 0.1 \%$, 0.25% and 0.5%). After impregnation, specimens were conditioned for 10 days in various regimes and afterwards leached according EN 1250 protocol. The results clearly showed that lower Cu emissions were determined from the specimens impregnated with aqueous solutions of higher concentrations. The highest Cu leaching (2.8%) was determined at specimens impregnated with Cu solution of middle concentration ($c_{Cu} = 0.25 \%$) and dried at $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. On the contrary, at specimens impregnated with solution of the highest concentration and dried at $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ the lowest Cu emissions were determined (1%). In general, Cu fixation at specimens conditioned at higher relative air humidity was better compared to the specimens dried in dry climate. Additionally, drying in anoxic conditions have positive effect on Cu fixation.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	IX
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 TRAJNOST IN ODPORNOST LESA	2
2.2 ZAŠČITA LESA	4
2.2.1 Pomen zaščite lesa.....	4
2.2.2 Kratek zgodovinski pregled zaščite lesa	6
2.2.3 Novejši pripravki zaščite lesa	7
2.2.4 Bakrovi pripravki za zaščito lesa	9
2.2.4.1 Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les	11
2.2.4.2 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo bakra v les	13
2.3 POSTOPEK PREVENTIVNE ZAŠČITE LESA	15
2.4 ZAKONODAJA NA PODROČJU ZAŠČITE LESA	18
2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD	20
2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija (ASS).....	20
3 MATERIALI IN METODE	22
3.1 PRIPRAVA VZORCEV	22
3.2 UPORABLJENI ZAŠČITNI PRIPRAVKI	23
3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV	25
3.4 DOLOČANJE MOKREGA NAVZEMA	26
3.5 KONDICIONIRANJE IMPREGNIRANEGA LESA.....	28
3.6 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA.....	30
3.7 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA	32
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	33
4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	33
4.2 IZPIRANJE BAKRA IZ LESA V ODVISNOSTI OD KONCENTRACIJE	34

4.3	VPLIV TEMPERATURE	35
4.4	VPLIV RELATIVNE ZRAČNE VLAŽNOSTI NA FIKSACIJO	36
4.5	VPLIV ANOKSIČNIH RAZMER IN NIZKE VLAŽNOSTI NA VEZAVO BAKER ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV	37
4.6	VPLIV ANOKSIČNIH RAZMER IN VISOKE VLAŽNOSTI NA VEZAVO BAKER ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV	38
5	SKLEPI	40
6	POVZETEK	41
7	VIRI	42

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve glede na izpostavitvev lesa.....	3
Preglednica 2: Suhi navzem zaščitnih pripravkov glede na razred izpostavitve.....	10
Preglednica 3: Sestavine zaščitnega pripravka Silvanolin.....	23
Preglednica 4: Koncentracija zaščitnega pripravka Silvanolin.....	24
Preglednica 5 : Prikaz vseh kombinacij izpostavljenosti različnim pogojem kondicioniranja.....	29
Preglednica 6: Povprečni mokri navzem različnih kocentracij zaščitnih pripravkov.....	33
Preglednica 7: Delež izpranega bakra iz impregniranih vzorcev, glede na različno koncentracijo bakra v pripravku.....	34
Preglednica 8: Delež izpranega bakra iz impregniranih vzorcev sušenih pri 25 in 50 °C	35
Preglednica 9: Vpliv vlažnosti med fiksacijo pri 25 °C ter 100 % in 0 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov.....	36
Preglednica 10: Vpliv anoksične atmosfere med fiksacijo pri 25 °C in 0 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov.....	37
Preglednica 11: Vpliv anoksične atmosfere med fiksacijo pri 50 °C in 0 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov.....	38
Preglednica 12: Vpliv atmosfere med fiksacijo pri 25 °C in 100 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov.....	38

Preglednica 13: Vpliv atmosfere med fiksacijo pri 50 °C in 100 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov	39
---	----

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Shema postopkov zaščite lesa	6
Slika 2: Strukturna formula etanolamina	11
Slika 3: Primer vzorca za izpiranje.....	22
Slika 4: Pripravek CuE	24
Slika 5: Vakuumsko/tlačna komora.....	26
Slika 6: Elektronska gramaska tehtnica	27
Slika 7: Prepihanje vzorcev z Argonom.....	30
Slika 8: Izpiranje vzorcev na stresalniku.....	31
Slika 9: Plastenke za zbiranje izprane vode.....	31
Slika 10: Odvzeti vzorci (50 ml) za analizo.....	32

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Simbol:	Opis:	Enota:
CuS	pripravek na osnovi bakrovega(II) sulfata	
CuE	pripravek Silvanolin, na osnovi bakrovih učinkovin in etanolamina	
$r^{(v)}$	mokri navzem impregniranih vzorcev lesa	(kg/m ³)
m_1	masa vzorca pred impregniranjem	(kg)
m_2	masa vzorca po impregniranju	(kg)
V	volumen vzorca	(m ³)
SIST EN	Privzet slovenski standard	
AAS	atomska absorpcijska spektroskopija	

1 UVOD

Les je kot naravni material izpostavljen biotskim (glive, insekti,) in abiotским (temperatura, vlaga, sevanje UV) procesom razkroja. Žal je les večine slovenskih drevesnih vrst manj odporen in zato relativno hitro propade. Izdelki oziroma les, ki je v stiku z zemljo, bodo svojemu namenu služili le nekaj let. Trajnost teh izdelkov lahko najlažje podaljšamo s kemično zaščito lesa.

Uporaba kemičnih sredstev za povečanje odpornosti lesa je ustaljen način zaščite. Najučinkovitejšo zaščito dosežemo predvsem z globinsko prepojitvijo lesa oziroma impregnacijo. Ker pa kemična zaščitna sredstva lahko škodljivo delujejo na človeka in onesnažujejo okolje, jih uporabljamo le, če lesa nismo uspeli zaščititi na drugačen način. Med nekemijsko zaščito uvrščamo naslednje ukrepe: izbira primerno odpornih drevesnih vrst glede na uporabo in konstrukcijsko zaščito.

Klasični zaščitni pripravki za les se, zaradi vedno večjih okoljevarstvenih pritiskov, umikajo iz splošne uporabe. Predmet intenzivnih raziskav zadnjih let je vezava bakrovih spojin v les brez dodatka kromovih spojin. Ena od možnih rešitev je uporaba vodne raztopine amoniaka. Zaradi ostrega vonja, draženja sluznice in neprimerne videza lesa, se pripravki na osnovi amoniaka niso uveljavili. Amoniak v bakrovih pripravkih je nadomestil etanolamin. Kljub večletni komercialni uporabi teh pripravkov, celoten mehanizem vezave kompleksa baker/etanolamin še ni znan. V literaturi smo zasledili, da je fiksacija teh pripravkov, v primerjavi s klasičnimi, hitrejša in je končana v enem ali dveh dneh po impregnaciji. Žal se po nekaj tednih oziroma mesecih vezava baker-etanolaminskih pripravkov zopet poslabša. Zato je bil namen diplomske naloge ugotoviti, kakšen je vpliv parjenja, pri različnem času, vlažnosti in temperaturi na fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov v les.

To vprašanje je pomembno tudi s praktičnega vidika. Z ustreznim kondicioniranjem impregniranega lesa namreč lahko bistveno izboljšamo vezavo bakrovih pripravkov v les. Z boljšo fiksacijo pa dosežemo daljšo trajnost in manj onesnažujemo okolje.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TRAJNOST IN ODPORNOST LESA

Les je naraven material, ki je podvržen dejavnikom razkroja žive (biotični) in nežive (abiotični) narave. Abiotični dejavniki so: veter, voda, UV žarki, kemikalije, plini in najpomembnejši in najučinkovitejši destruktor-ogenj. Ogenj vsako leto uniči ogromne površine gozda, lesenih izdelkov ter objektov. Biotični dejavniki so organizmi, ki se prehranjujejo z lesom ali pa ga posredno potrebujejo za preživetje. Te organizme lahko razčlenimo v tri glavne skupine: insekti, bakterije in glive. V našem podnebnem pasu največ lesa razvrednotijo glive. Razkroj je v naravi normalen in nujno potreben proces, ker se tako zagotovi naravno kroženje snovi. Z vidika uporabe lesa, pa je nezaželen pojav. Da bi se temu procesu na najboljši način izognili, je dobro poznati posamezne lesne škodljivce ter procese razgradnje. Razkroj lahko omejimo s kemično ali nekemično zaščito lesa. Nekemični ukrepi imajo vedno prednost pred kemičnimi. Ocena kako ogrožen je les, je najboljše razvidna in definirana z evropsko lestvico izpostavljenosti lesa (SIST EN 335-1/2, 2006).

Iz Preglednice 1 razvidni razredi in stopnja ogroženosti nam predstavljajo smernice za določitev tveganja napada potencialnih škodljivcev. Ko poznamo škodljivce, ki se pri določenih pogojih pojavijo, se enostavneje in bolj smotrno lahko določi uporaba ustreznih kemičnih zaščitnih sredstev.

Iz Preglednice 1 je lepo razvidno, da je les prvega razreda najmanj ogrožen in ga skoraj ni potrebno kemično zaščititi. Četrty in peti razred pa sta najbolj ogrožajoča za les. V omenjenih razredih je les izpostavljen lesnim škodljivcem in ga je potrebno ustrezno zaščititi (če les ni zadosti odporen) ter mu na takšen način podaljšati trajnost. Za zaščito lesa v četrtem in petem razredu izpostavitve moramo uporabiti najkvalitetnejše zaščitne pripravke in najučinkovitejše postopke zaščite.

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve glede na izpostavitvev lesa (SIST EN 335 – 1/2, 2006)

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

2.2 ZAŠČITA LESA

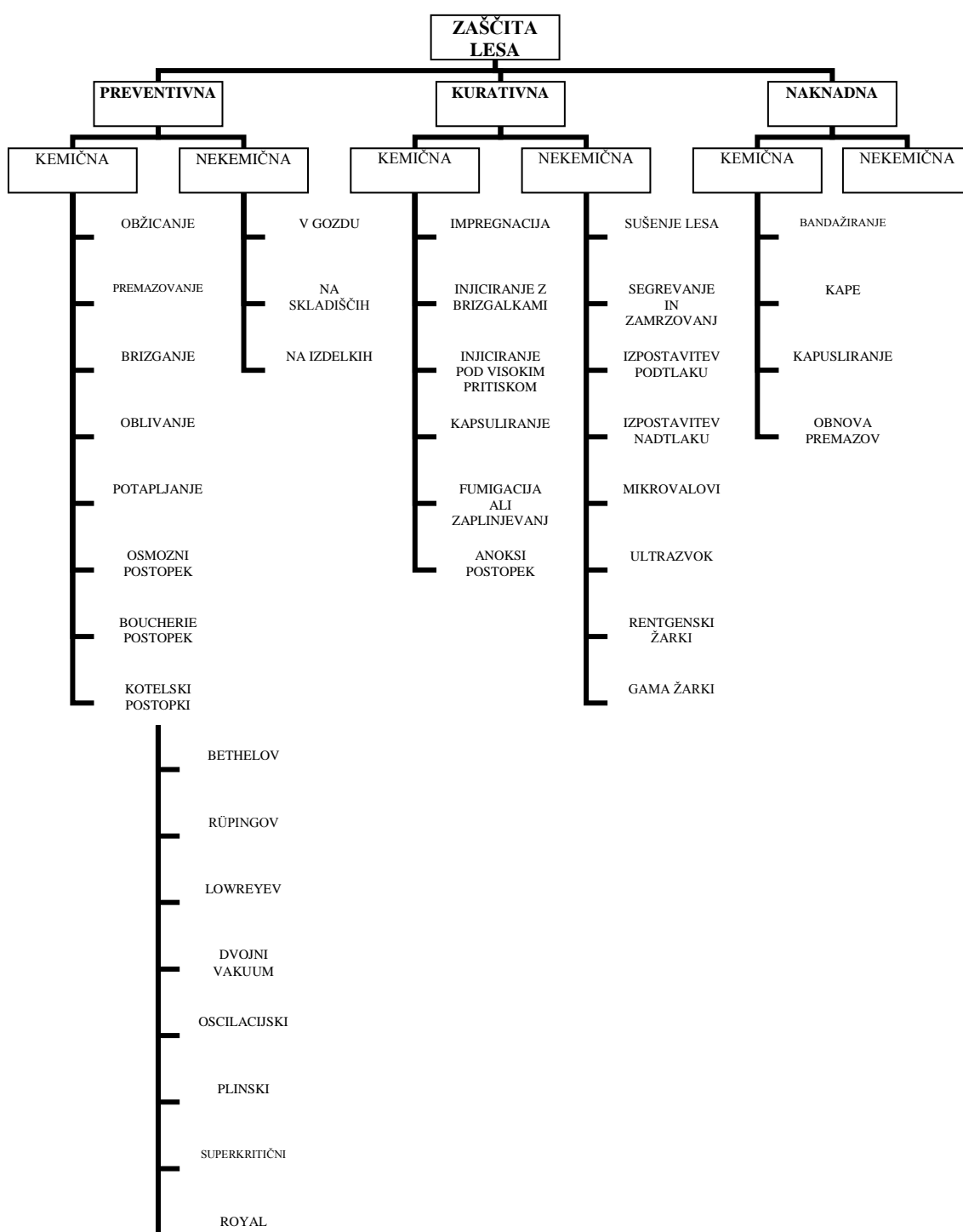
2.2.1 Pomen zaščite lesa

Kemična zaščita lesa predstavlja oz. pomeni vnašanje najrazličnejših kemičnih sredstev v les z namenom, da bi ga zaščitili pred lesnimi škodljivci. Preventivno zaščitno sredstvo uporabljamo z namenom, da bi les zaščitili pred razkrojem. Represivno zaščitno sredstvo pa uporabljamo za uničenje škodljivcev, ki so že poškodovali les.

Kemično zaščito lesa lahko delimo na (Kervina-Hamović, 1990):

- ❖ Preventivno kemično zaščito lesa (v les vnašamo zaščitna sredstva, ko je le ta še nepoškodovan in še ni v uporabi),
- ❖ Naknadno kemično zaščito lesa (pomeni ponovno zaščito impregniranega lesa),
- ❖ Represivno kemično zaščito lesa (zaščitna sredstva vnašamo v les, ki je že napaden z lesnimi škodljivci). (Slika 1)

Zaradi varstva okolja imajo nekemični ukrepi zaščite lesa prednost pred kemičnimi. Kemične zaščite lesa naj bo čim manj in le tam, kjer brez nje ne moremo uspešno zavarovati lesa. Zaščita lesa je nujno potrebna za neodporen les, ki je v stiku z zemljo ali na mestih, kjer prihaja do pogostega navlaževanja in ne pridejo v poštev konstrukcijske preventivne rešitve. Biocidom se moramo praviloma čim bolj izogibat, saj lahko zelo ogrožajo okolje in ljudi. Področje zaščite lesa je regulirano s številnimi evropskimi smernicami in direktivami, še posebej pa se področja zaščite lesa dotika direktiva o biocidih (Biocidal Products Directive) (BPD 98/8/EC) (1998). Številni biocidi, ki so se v preteklosti uporabljali za zaščito lesa, so v EU danes že prepovedani oziroma je njihova uporaba močno nadzorovana (Humar, 2004).



Slika 1: Shema postopkov zaščite lesa (prirejeno po Kervina - Hamović, 1990)

2.2.2 Kratek zgodovinski pregled zaščite lesa

Za začetek industrijske zaščite štejemo prvo polovico devetnajstega stoletja, ko so uvedli kotelske postopke in pričeli uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotno olje. Prvi zaščitni pripravek, vodno raztopino zelo strupenega živosrebrnega klorida je v industrijsko prakso uvedel Kyan leta 1832. Kmalu za tem so prišli na trg prvi biocidi na osnovi bakrovih spojin. Boucherie je leta 1838 patentiral metodo pri kateri so vodo v lesu nadomestili z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Slabost obeh navedenih sredstev je ozko območje delovanja in omejena uporaba lesa v vodnem okolju zaradi izpiranja (Richardson, 1993; Humar in Pohleven, 2005). Leta 1838 je Bethell razvil metodo globinske impregnacije lesa s kreozotnim oljem, ki jo je uporabil za zaščito železniških pragov in drogov. Kreozotno olje so pridobivali kot stranski produkt suhe destilacije premoga pri proizvodnji koksa. Zaščitni pripravki na tej osnovi se za impregnacijo lesa uporabljajo že več kot 160 let (Humar s sod., 2003).

Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913 (krhanje orodja). Ugotovil je, da se normalno topne bakrove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Tako zaščiten les ni bil odporen na napade termitov. Ta problem so rešili, ko je indijski raziskovalec Sonti Kamesam odkril, da krom ne izboljša samo fiksacije bakra ampak tudi arzena. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenoval kot pripravek CCA. V zadnjih letih 19. stoletja so v teh pripravkih arzen, zaradi strupenosti, nadomestili z borom in tak pripravek poimenovali CCB (Humar in Pohleven, 2005).

Zaščitna sredstva na osnovi bakra in kroma se uporabljajo že skoraj 100 let. Zaradi dokazanih rakotvornih lastnosti kromovih spojin, so njihovo uporabo močno omejili. V bližnji prihodnosti pa načrtujejo celo njihovo prepoved. Naslednja generacija zaščitnih sredstev za les kromovih spojin po vsej verjetnosti ne bo več vsebovala, še vedno pa bodo v uporabi bakrovi pripravki (Humar in Pohleven, 2005).

2.2.3 Novejši pripravki zaščite lesa

Uporaba klasičnih zaščitnih pripravkov za les, kot so CCA, kreozotno olje, PCP in organokositrovih spojin (TBTO, TBTN), je v EU prepovedana oziroma močno omejena (Petrovič, 2011). Novejše rešitve za zaščito lesa lahko v grobem razdelimo v naslednje skupine (Humar, 2004):

- ❖ **Vodotopni organski biocidi**, namenjeni zaščiti lesa v prvem in drugem razredu izpostavitve (ostrešja, okna, lesene konstrukcije). Kadar se ti biocidi uporabljajo v tretjem razredu izpostavitve so navadno v obliki vodnih emulzij. V te namene se večinoma uporabljajo triazoli in sintetični piretroidi.

- ❖ **Zaščitni pripravki na osnovi bakrovih soli**, ki ne vsebujejo kromovih spojin, so trenutno najhitreje rastoča skupina zaščitnih pripravkov. Bakrove spojine v teh primerih kombiniramo z različnimi amini (etanolamin, trietanolamin, dimcarb), ki izboljšajo vezavo v kombinaciji s sekundarnim biocidom, ki izboljša odpornost proti tolerantnim glivam in insektom. Kot sekundarni biocid najpogosteje uporabljajo borove spojine (Kuproflorin), azole in triazole (Tanalith E) in kvartarne amonijeve spojine (ACQ, Silvanolin). Tem pripravkom je zelo sorodno zaščitno sredstvo na osnovi Cu-HDO, ki so ga že pred leti razvili pri podjetju dr. Wolmanu. Pripravek se veže v les s kristalizacijo, zaradi spremembe vrednosti pH impregniranega lesa, zato ne potrebuje snovi za izboljšanje vezave. Cenovno in tudi po učinkovitosti so ti pripravki povsem primerljivi s klasičnimi zaščitnimi sredstvi.

- ❖ **Zaščitni pripravki v nano obliki**. V zadnjem času vedno bolj pridobivajo napomeni pripravki v obliki nanosuspenzij. Še posebej pogosto se uporablja nano baker in nano srebro. Ti dve učinkovini se že uporabljata v ZDA, v EU sta pa še v fazi registracije.

- ❖ **Modificiran les**. Za modifikacijo lesa ne uporabljamo biocidov, vendar se postopki modifikacije kljub temu uvrščajo med postopke zaščite lesa. Na trgu je že nekaj let dostopen termično modificiran les, v zadnjem obdobju pa tudi acetiliran les ter les

modificiran s furfural alkoholom. Modificiran les ima številne prednosti žal pa zaenkrat večjo uporabo teh metod za zaščito lesa preprečuje relativno visoka cena (Preston, 2000).

2.2.4 Bakrovi pripravki za zaščito lesa

Bakrovi pripravki ostajajo ena izmed najpomembnejših sestavin zaščitnih pripravkov za les tudi po implementaciji direktive o biocidih (BPD 98/8/EC, 1998). Trenutno je na Evropskem uradu za kemikalije pod drobnogledom kreozatno olje in obstaja velika verjetnost, da bo zaradi visoke vsebnosti stabilnih ogljikovodikov njegova uporaba v zaščiti lesa kmalu prepovedana (Peek, 2008). Poleg kreozotnega olja so edino bakrovi zaščitni pripravki primerni za zaščito lesa v četrtem razredu izpostavitve (les v stiku z zemljo), kar še povečuje njihovo uporabo (Humar, 2006).

Baker je v nizkih koncentracijah potreben za delovanje metabolnih procesov c celicah gliv in rastlin. Je eden izmed sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za njihovo rast. Višje koncentracije spojin bakra pa delujejo fungicidno (Gupta, 1979). Za fungicidno delovanje mora biti bakrova aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju. Neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot rezervoar iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološki aktivni obliki (Humar in Pohleven, 2005).

Zaščitna sredstva, ki vsebujejo bakrove spojine, ščitijo les tako pred glivami kot tudi pred algami. Poleg tega preprečujejo tudi usidranje, priraščanje, obraščanje morskih škodljivcev na podvodne dele ladij in lesenih konstrukcij. Baker je še posebej učinkovit za morske organizme, zato se izven EU za zaščito lesa v stiku z morskovo vodo, še vedno najpogosteje uporabljajo bakrovi pripravki. Iz Preglednice 4 je razvidno, da je za zaščito lesa potreben najmanjši navzem pri pripravkih CCA. Ker se bodo pri večjih navzemih sproščale iz lesa tudi večje količine težkih kovin, se postavlja vprašanje ali je uvedba novih zaščitnih pripravkov res vedno najboljša rešitev (Humar in Pohleven, 2005).

Preglednica 2: Suhi navzem zaščitnih pripravkov glede na razred izpostavitve (Hughes, 2004)

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

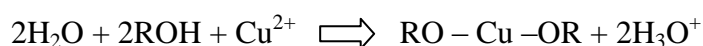
*ACQ, Tanalith E in Cu-HDO so baker-etanolaminski pripravki

Ker je baker težka kovina obstaja verjetnost, da bodo bakrove pripravke za zaščito lesa v prihodnosti umaknili iz porabe. Do tega bo po vsej verjetnosti prišlo šele, ko bo razvita okolju prijaznejša, primerljivo učinkovita in ekonomsko upravičena alternativa, primerna za zaščito lesa v stiku z zemljo (Humar, 2008).

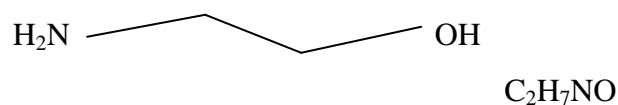
2.2.4.1 Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les

Bakrovih učinkovin ne uporabljamo samostojno, saj se iz lesa izpirajo. V preteklosti so jih zato kombinirali s kromovimi spojinami. Danes pa je uporaba kromovih spojin, zaradi domnevne rakotvornosti, vedno bolj omejena ali prepovedana (BPD 98/8/EC, 1988). Vezavo bakra v les zagotovimo tudi z amini, najpogosteje z etanolaminom, ki se že uporablja v številnih komercialnih bakrovih pripravkih za les (Humar, 2006; Humar, 2008).

Reakcija med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa



Etanolamin (Slika 2) je brezbarvna tekočina, ki je zelo bazična, viskozna, higroskopna in se zelo dobro meša z vodo. O karcenogenosti etanolamina ni podatkov, kljub temu pa so med zdravju škodljive (LD_{50} 1720 mg/kg) (Allen in sod., 1992; Lewis, 1992).



Slika 2: Strukturna formula etanolamina (EA)

Vezava bakrovih spojin v les je ob dodatku etanolamina močno izboljšana, saj pride do reakcij med baker-etanolaminskimi kompleksi in funkcionalnimi skupinami lesa. Večina reakcij poteče med karboksilnimi skupinami lignina ter polioz in etanolaminom. V literaturi je moč zaslediti naslednje možne oblike fiksacije bakra in aminov:

- ❖ Izmenjava ligandov med aaminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloz pri tem pa se sprostijo ena ali več molekul amina (Thomason in Pasek, 1997);
- ❖ Med impregnacijo se, zaradi spremembe vrednosti pH, nevtralni kompleksi bakra in etanolamina nabijejo ter reagirajo s karboksilnimi in hidroksilnimi skupinami lignina in polioz;
- ❖ Nastanek vodikovih vezi med aaminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod., 1993);
- ❖ Nastanek v vodi netopnih snovi, ko amini izparijo iz lesa (Hartford, 1972; Humar, 2006);

Zadnja navedba pojasni del fiksacije pri zaščitnih sredstvih na osnovi močno hlapnega amoniaka. Pri zaščitnih sredstvih na osnovi manj hlapnih aminov z višjim vreliščem pa se omenjeni mehanizem ne predstavlja za bistvenega (Humar, 2006).

Etanolamin pa nima le pozitivnega vpliva na vezavo baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov v les. Presežek etanolamina v določenih pogojih povzroča depolimerizacijo lignina. Mehanizem depolimerizacije ligninskih makromolekul z etanolaminom še ni v celoti pojasnjen. Znano pa je, da se v ligninu cepi predvsem β -aril etrske vezi (Wallis, 1976; Claus in sod., 2004). Zaradi tega se poslabšajo tudi mehanske lastnosti lesa, impregniranega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina (Humar, 2006). Tudi Kirar (2007) poroča o poslabšanju mehanskih lastnosti (modul elastičnosti) po izpiranju vzorcev, čeprav se je takoj po impregnaciji modul elastičnosti povečal. Vzrok je verjetno v zvečani masi vzorcev po impregniranju, kar je izboljšalo tudi modul elastičnosti.

2.2.4.2 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo bakra v les

Na absorpcijo bakra v les, impregniranega z baker–etanolaminskimi pripravki, vpliva več dejavnikov: vrednost pH pripravka, molsko razmerje, temperatura med impregnacijo, lesna vrsta, čas impregnacije...

Po podatkih Zhanga in Kamdema (2000a) je reakcija baker-etanolaminskih kompleksov z lesom povezana z vrednostjo pH sredstva. Od vrednosti pH pripravka je namreč odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Absorpcija bakra je pri višjih pH vrednostih (bazično okolje) večja, kot pri nižjih. Pri višjem pH se zaščitno sredstvo tudi enakomerneje porazdeli po celični steni (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000b).

Vezavo bakrovih spojin lahko močno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Na splošno velja: nižja so razmerja, boljša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih je molsko razmerje med 1 : 2,5 do 1 : 6 (Zhang in Kamdem, 2006b). Kobiocidi v pripravku večinoma negativno vplivajo na vezavo bakrovih učinkovin (Humar, 2006).

Povišana temperatura vpliva tako na kinetiko reakcije kot na število dostopnih funkcionalnih skupin lesa. Znano je, da etanolamin pri višjih temperaturah povzroča depolimerizacijo lignina in hemiceluloze (Claus in sod., 2004; Humar in sod., 2007a). Depolimerizacija lignina je nezaželena, ker poveča izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa, negativno pa vpliva mehanske lastnosti lesa (Humar in sod., 2007b). Pri višjih temperaturah se vzorci tudi hitreje sušijo in ker baker-etanolaminski pripravki za dobro vezavo potrebujejo vodno okolje, je fiksacija bakra v les slabša (Humar in Žlindra, 2007)

Baker-etanolaminski pripravki se ne vežejo v vse lesne vrste enako učinkovito. Znano je, da se največ bakra veže na lignin. V iglavcih ga je približno 30 %, pri listavcih pa le 23 %. Zato je pričakovano, da se bodo baker-etanolaminski pripravki bolje vezali v les iglavcev kot listavcev (Jecl, 2005). O podobnih rezultatih poroča tudi Humar in Pohleven (2006), ki navajata, da se je iz smrekovih vzorcev izpralo manj bakrovih učinkovin (3,4 %), kot iz

borovih vzorcev (5,8 %) ter bukovih vzorcev (7,6 %). V ligninu lesa bukve je večji delež β -aril estrskih vezi kot v smrekovem ligninu (Alder, 1977), kar se kaže tudi v bolj intenzivni depolimerizaciji bukovega lesa in posledično večjem izpiranju bakrovih učinkovin.

Vezava zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina je bistveno hitrejša kot vezava pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin (Richardson, 1993). Pretežni delež vezanih bakrovih učinkovin se absorbira v les v prvih šestih urah (60 – 80 %), po 72 urah pa je absorpcija baker-etanolaminskih pripravkov v les bolj ali manj končana. V tem času se v les veže med 90 in 100 % vsega absorbiranega bakra (Humar in sod. 2007). Do podobnih podatkov sta prišla tudi Ung in Cooper (2005), ki poročata, da je vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les v povprečju končana v štirih dneh. Tasciglu in sodelavci (2005) poročajo, da že v prvi minuti impregniranja pride do hitre izmenjave ionov med baker-etanolaminskimi kompleksi in funkcionalnimi skupinami lesa.

Tudi postopek, s katerim smo vneslo baker-etanolaminske pripravke v les, vpliva na kvaliteto fiksacije. Daljše potapljanje se je izkazalo za najbolj učinkovito. Med potapljanjem je v les, zaradi počasne difuzije, prodrlo manj pripravkov kot med vakumsko impregnacijo, zato je bilo bakrovim učinkovinam na voljo dovolj reakcijskih mest. Zaščitni pripravki na osnovi bakra in etanolamina za dobro vezavo potrebujejo vodno okolje (Cao in Kamdem, 2004). Ker so vzorci izpostavljeni potapljanju v zaščitnem pripravku daljši čas kot vakuumsko impregnirani, je tudi to lahko prednost (Humar, 2006).

2.3 POSTOPEK PREVENTIVNE ZAŠČITE LESA

Za kvalitetno zaščito lesa je enako pomembna pravilna izbira kemičnega sredstva ter pravilna izbira postopka, s katerim sredstvo vnesemo v les. Eden najstarejših postopkov za zaščito lesa je obžiganje, ki pa se zaradi slabih lastnosti danes večinoma ne uporablja več. Za impregnacijo zaščitnih pripravkov v les danes uporabljamo naslednje postopke:

- ❖ Premazovanje
- ❖ Brizganje
- ❖ Oblivanje
- ❖ Potapljanje
- ❖ Osmozni postopek
- ❖ Postopek Boucherie
- ❖ Plinski postopek

Pred postopki zaščite mora biti les zdrav, primerno suh, brez lubja, čist in dokončno mehansko obdelan. Izjema sta osmozni postopek, ki zahteva svež les Boucherie postopek pa tudi les v lubju (Kervina-Hamović, 1990).

Premazovanje je najbolj preprost in splošno razširjen postopek zaščite lesa. Premaz nanašamo z čopičem, gobico, krpo itd. S premazovanjem dosežemo površinsko zaščito, zato ni priporočljivo za zaščito lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve. Ker je enostaven in največkrat tudi edini izvedljiv način za zaščito že vgrajenih izdelkov (ograje, obloge, klopi...) se ga kljub neustrezni globini penetracije, še vedno veliko uporablja (Kervina-Hamović, 1990).

Brizganje je postopek, ki daje podobne rezultate kot premazovanje. Izvajamo ga z ročnim ali motornimi brizgalkami, ki delujejo pri nadtlaku do 2 barov. Prednost brizganja pred premazovanjem je, da ga lažje izvajamo. Poleg tega zahteva manj dela, sredstvo pa doseže tudi v razpoke ter težje dostopna mesta. Slaba stran brizganja so večje izgube sredstva in večja poraba topil ter razredčil, ki so zdravju ter okolju škodljiva. Manjše izgube lahko dosežemo z elektrostatičnim brizganjem (Petrič, 2008).

Oblivanje je postopek, ki ga izvajamo v posebnih komorah. Obdelovanci so obešeni na tekoči trak in potujejo skozi komore s hitrostjo 15 do 60 m/min. V prvi komori obdelovance oblivamo z zaščitnim sredstvom. V drugi komori odvečno sredstvo odteka če ga odkrtačimo (Kervina-Hamović, 1990). Ker tudi pri tem postopku dosežemo samo površinsko zaščito ni primeren za zaščito lesnih izdelkov v višjih razredih ogroženosti.

Potapljanje je postopek, ki ga izvajamo v industrijskih bazenih. K temu sodi dodatna oprema, transportne in obtežilne naprave, ki les pripeljejo, dvigajo, spuščajo in obtežijo pod nivojem premaznega sredstva. Globina penetracije je odvisna od časa potapljanja in drugih lastnosti obdelovanca. Z optimalnimi pogoji lahko s potapljanjem dosežemo dobro zaščito (zaščito oboda). Manjše obdelovance lahko s potapljanjem zaščitimo tudi doma v raznih posodah, kotlih, sodih... (Kervina-Hamović, 1990).

Osmozni postopek poteka z anorganskimi solmi in ne zahteva nobenih naprav. Pogosto ga opravljamo na mestu sečnje in je ekonomičen za vse količine lesa (v kolikor ni težav s časom). Z njim dosežemo popolno prepojitev beljave. Sveže posekanemu lesu odstranimo skorjo in prvo braniko ter čela premažemo s stipol pasto. Po vsej površini ga nato premažemo z zaščitno pasto anorganskih soli, ki zaradi osmoze prodira z mesta večje na predele z manjšo koncentracijo sredstva (difuzija iz zunanosti v notranjost lesa). To se dogaja le, če je les popolnoma svež in vsebuje dovolj vode. Les zložimo čim bolj tesno v homogen kup ter prikrijemo s strešno lepenko ali s PVC folijo. Postopek traja 3 do 4 mesece, odvisno od letnega časa. Difuzija je najboljša spomladi in jeseni, poleti zaradi visokih temperatur obstaja nevarnost sušenja. Pod 0 °C se difuzija ustavi, zato ta metoda pozimi ni uporabna (Kervina-Hamović, 1990). Ta postopek se, zaradi varovanja okolja vedno bolj opušča.

Postopek Boucherie je primeren za impregnacijo popolnoma svežega lesa (za lesene drogove), ki je še v skorji. Rezervoar z raztopino anorganske soli postavimo na stolp ali breg 10 do 15 m nad hlodovino, kar ustvarja pritisk v tekočini. Tekočina priteka skozi cevi do posebnih »kap« pritrjenih na čelih hlodovine. Tako prodira iz ene na drugo stran hloda. Hitrost pretoka po lesu je približno 1 m dnevno. Če imamo na drugem koncu droga kapo in ustvarimo še podtlak, je pretok še hitrejši. S tem postopkom dosežemo popolno prepojitev

beljave smrekovega lesa, ki se sicer težko impregnira z vodotopnimi pripravki (Kervina-Hamović, 1990)

Kotelski postopki se izvajajo v velikih jeklenih hermetično zaprtih kotlih. Napravo za impregnacijo običajno sestavljajo poleg kotla še mešalna posoda za impregnacijsko sredstvo, pretočni rezervoar, merilna posoda, vakuumska črpalka in tlačna črpalka. Najbolj znani kotelski so Bethellov postopek, Rüpingov in Loweryev postopek ter postopek dvojnega vakuuma in oscilacijski postopek. Princip vseh so kombinacije vakuuma in tlaka. Razlike so v trajanju posameznih faz, v kateri fazi v kotel uvedemo sredstva ter pritisku v komori. S kotelskimi postopki dosežemo globinsko impregnacijo lesa (Kervina-Hamović, 1990).

Pri plinskem postopku les posušimo pri visokih temperaturah in ga nato izpostavimo param organskih spojin, običajno trimetilboratom. Glavna prednost plinskega postopka je dejstvo, da za impregnacijo ne uporabljamo vode kot topilo. Les zato ne razpoka in je takoj po impregnaciji suh ter primeren za uporabo.

2.4 ZAKONODAJA NA PODROČJU ZAŠČITE LESA

Ob vstopu v EU smo na področju zaščite lesa v Sloveniji prevzeli direktive, ki regulirajo uporabo zaščitnih sredstev. Za področje lesa je najpomembnejša direktiva o biocidih, na kratko BPD (Biocidal Products Directive) (BPD 98/8/EC). V tej direktivi so biocidi razvrščeni v 4 skupine ter 23 tipov. Za zaščito lesa je pomembna 4 skupina ter 8 tip (Pripravki za konzerviranje lesa). V ta tip so razvrščeni insekticidi in fungicidi. Direktiva natančno definira tudi namen uporabe. Sredstva lahko služijo za preventivno zaščito, naknadno ali kurativno zaščito lesa.

Po letu 2006, ko je direktiva implementirana z aneksom o biocidnih pričela veljati, je na trgu dostopnih manj aktivnih učinkovin. Za zaščito lesa BPD dovoljuje uporabo le še 36 učinkovin. (Petrovič, 2011)

V zvezi s temi smernicami je povezan tudi razvoj novih biocidov. Registracija nove učinkovine je zelo zahtevna, saj mora proizvajalec v vlogi priložiti tehnološko in okoljsko dokumentacijo. Pridobivanje te dokumentacije je praviloma drago in stane v povprečju štiri milijone EUR (Connell, 2004). Zato so se proizvajalci raje usmerili k optimizaciji obstoječih proizvodov. Nova sredstva pa bodo verjetno razvijala le še večja finančno močnejša podjetja, kar bo upočasnilo razvoj in zmanjšalo število novih zaščitnih učinkovin.

Za zaščito v prihodnosti bo pomembna tudi standardizacija. Standardi, predvsem s področja gradbeništva so namreč zastareli. Namenjeni so bili razvoju zaščitnih sredstev, ki so danes večinoma že prepovedana, zato ne ustrezajo več zahtevam sodobne tehnologije. Direktiva o konstrukcijskih proizvodih (Construction Products Directive (98/106/EC)) si prizadeva, da bi to področje uredila in standarde na področju gradbeništva harmonizirala. EU direktiva o organskih topilih (Solvent Emission Directive 1999/13/EC) omejuje porabo organskih topil. Ta direktiva dopušča maksimalne navzeme hlapnih topil do 11 kg/m³. V primeru večjega navzema pa je potrebno zagotoviti drage sisteme lovljenja par in recikliranje topil. Ta direktiva je povzročila, da je večino organskih biocidov na trgu moč dobiti predvsem v obliki vodnih emulzij.

Poleg tega ne smemo pozabiti na les po koncu življenjske dobe. Odslužen les predstavlja poseben problem, saj ga uvrščamo med posebne odpadke, zato ga ne smemo prosto odlagati ali sežigati. Ponujajo se nam tri možnosti ravnanja. Ena je, da les sežigamo. To področje obravnava direktiva o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive 2000/76EC). Še posebej skrbno je treba ravnati s pepelom, saj vsebuje veliko težkih kovin. Druga možnost pa je, da les odlagamo na odlagališča. Ta rešitev je najmanj primerna, saj je volumen lesa glede na količino biocidov relativno velik, kapacitete skladišč pa so omejene. Tudi javnost nasprotuje odpiranju takih odlagališč. Poleg tega so države članice EU sklenile, da bodo omejile odlaganje biorazgradljivih odpadkov, še posebej lesa, kjer med anaerobnim razkrojem polioz prihaja do tvorbe toplogrednega plina metana (Humar, 2004). Tretja možnost je ponovna uporaba zaščitenelega lesa za izdelke ali lesne kompozite.

2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD

2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija (ASS)

ASS je fizikalno-kemijska analitska metoda, ki temelji na interakciji analizirane snovi z elektromagnetnim valovanjem (Skoog in sod., 1992). Prednost te metode je hitro in enostavno merjenje, ki nam omogoča primerljivost podatkov. Velika občutljivost pa omogoča določanje vseh elementov v območju absorpcijskih črt med 185,0 in 852,0 nm. Kljub dobrim lastnostim AAS, pa jo danes vse bolj izpodriva emisijska atomska spektroskopija s sklopljeno plazmo (ICP – AAS).

Pri AAS izkoriščamo lastnosti atomov, da njihovi elektroni na zunanjih orbitalah pri določenih pogojih prehajajo na višje energetske nivoje. Atomi absorbirajo elektromagnetno valovanje (svetlobo določene valovne dolžine), ki ima energijo potrebno za prehod elektrona na višji nivo. Svetlobi se pri prehodu skozi medij pri takem pogoju zmanjša intenziteta, kar zaznamo kot signal.

Zvezo med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe prikazuje Beerov zakon (enačba 1).

Zveza med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe

$$A = \log(P_0/P) = a \times b \times c \quad \dots(1)$$

Pri čemer je:

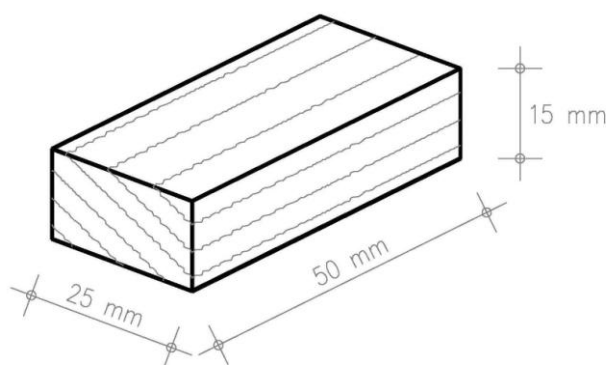
- P₀ intenziteta vpadne svetlobe
- P intenziteta izhodne svetlobe
- a absorbtivnost
- b dolžina poti
- c koncentracija medija
- A absorbanca

Ta pogoj velja samo za nižje koncentracije. Pri višjih koncentracijah pride do prevelikega vpliva med-molekulskih interakcij na spremembo lomnega količnika. Nepravilnost rezultatov lahko povzroči tudi neustrezna svetloba. Ta mora biti monokromatska, s točno določeno valovno dolžino. Koncentracije izračunamo iz primerjave s standardnimi vzorci.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 PRIPRAVA VZORCEV

Vzorci za izpiranje smo pripravili po zahtevah standarda SIST EN 113 (1996). Standard predpisuje naslednje dimenzije 50 mm × 25 mm × 15 mm ($\pm 0,05$ cm) (Slika 3). Vzorci smo izdelali iz zračno suhega smrekovega (*Picea abies*) lesa. Vzorci so iz zdravega pravilno orientiranega lesa brez grč, smolnih kanalov in drugih vidnih napak.



Slika 3: Primer vzorca za izpiranje

Potrebovali smo 180 vzorcev, ki smo jih razdelili v tri skupine. Posamezno skupino vzorcev smo impregnirali z različno koncentracijo baker-etanolaminskega pripravka.

1. skupina vzorci od 1 - 60 impregnirani z baker-etanolaminskim pripravkom, ki je vseboval 0,5 % Cu
2. skupina vzorci od 61 - 120 impregnirani z baker-etanolaminskim pripravkom, ki je vseboval 0,25 % Cu
3. skupina vzorci 121 - 180 impregnirani z baker-etanolaminskim pripravkom, ki je vseboval 0,1 % Cu

3.2 UPORABLJENI ZAŠČITNI PRIPRAVKI

V sklopu te diplomske naloge smo uporabili baker-etanolaminski pripravek Silvanolin (CuE) (Silvaproduct) v treh različnih koncentracijah (Preglednica 4). Zaščitni pripravek Silvanolin smo pripravili na podlagi patenta Humar in Pohleven (2006). Sestavine, ki smo jih uporabili za sestavo pripravkov so: bakrov (II) karbonat (Cu), etanolamin (EA), kvartarna amonijeva spojina (Q), topbor (B), oktanojska kislina (O), destilirana voda (DV) (Preglednica 3).

Preglednica 3: Sestavine zaščitnega pripravka Silvanolin (CuE)

Sestavine	Oznaka	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa (g/mol)
Bakrov(II) karbonat	Cu	CuCO_3	MERCK	PA	123,6
Etanolamin	EA	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,1
Kvartarna amonijeva spojina	Q	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CINR}$	MERCK	PA	169,4
Topbor	B	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$	SILKEM	PA	412,5
Oktanojska kislina	O	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	MERCK	PA	144,2
Destilirana voda	DV	H_2O	BF	PA	18,0

Uporabili smo tri različne koncentracije Silvanolina, visoko, srednjo in nizko. Sestava je opisana v preglednici 4.

Preglednica 4: Koncentracija zaščitnega pripravka Silvanolin.

Koncentracija	c_{Cu} (%)	c_{EA} (%)	c_{OK} (%)	c_{quat} (%)	c_B (%)
Visoka	0,5	2,885	0,568	0,5	0,238
Srednja	0,25	1,442	0,284	0,25	0,119
Nizka	0,1	0,577	0,114	0,1	0,048

Pripravili smo po 1000 mL izhodiščnega pripravka najvišje koncentracije. Izračunano maso posameznih sestavin smo z analitsko tehtnico zatehtali v čašo in prelili z destilirano vodo. Sestava zaščitnih pripravkov je razvidna iz preglednice 3, koncentracije pa iz preglednice 4.

Baker-etanolaminski pripravki so temno modro-vijolične barve z rahlim vonjem po amoniaku (Slika 4).



Slika 4: Pripravek CuE (0,5%)

Pri pripravi zaščitnih pripravkov za impregnacijo smo potrebovali naslednje pripomočke:

- pipeta za doziranje (50 μ L in 100 μ L BRAND),
- lateks rokavice,
- žlička,
- kapalka (1 mL, PLASTIBAND),
- čaše (200 mL in 2500 mL),
- tehtnica (natančnost $\pm 0,01$ g, Sartorius, Železniki)
- magnetno mešalo z magneti (IKA colorsquid)

3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV

Impregnacija je potekala v skladu s postopkom polnih celic v vakuumsko/tlačni komori, kot to predpisuje standard SIST EN 113 (1996). Stehtane vzorce smo zložili v plastične posode za impregnacijo tako, da se niso stikali med seboj ter jih prelili z izbranim pripravkom. Vzorce smo prekrili z mrežico in obtežili, da med impregnacijo niso splavali na površje. V komoro (Kambič) (Slika 5) smo zaradi omejitve s prostorom postavili le po dve posodi hkrati. Nato smo vzpostavili podtlak -0,5 bar. Po 20. minutah smo podtlak znižali na -0,7 bara in ga vzdrževali še pet minut. Vakuum smo vzpostavljali postopoma, saj bi lahko ob prehitro vzpostavljenem podtlaku prišlo do penjenja oz. kipenja zaščitnega sredstva. Po vakuumiranju smo izenačili tlak z zunanjim, nato pa za deset minut vzpostavili še nadtlak (5 bar). Po preteku desetih minut smo tlak v komori izenačili z zunanjim, vzorce pa pustili v pripravku še nadaljnjih 80 minut. Skupen čas impregnacije je tako znašal dve uri. Po končanem postopku zaščite smo vzorce vzeli iz čaš in jih na rahlo obrisali s papirnato brisačo. Nato smo jih stehali in gravimetrično določili mokri navzem.



Slika 5: Vakuumsko/tlačna komora

3.4 DOLOČANJE MOKREGA NAVZEMA

Mokri navzem je količina zaščitnega pripravka, ki ga les vpije pri postopku impregnacije. Izražamo ga v enotah, ki jih določa oblika lesnega izdelka.

Suhi in mokri navzem smo določali gravimetrično. Mokri navzem se določa takoj po impregnaciji in določa celotno količino navzetega zaščitnega sredstva. Suhi navzem se določa po tem, ko je topilo zaščitnega sredstva med sušenjem izhlapelo. Zato smo najprej stehali absolutno suhe vzorce (103 °C; 24 h) jih impregnirali in jih takoj po impregnaciji stehali (Slika 6). Impregnirane vzorce smo po fiksaciji kondicionirali na različne načine: prepihanje z argonom, zavijanje v folijo, izpostavljanje pri visokih in nizkih temperaturah, ter visoki in nizki relativni zračni vlažnosti.



Slika 6: Elektronska gramska tehtnica SARTORIUS

Navzem smo izračunali po naslednji formuli:

Mokri navzem impregniranih vzorcev lesa

$$r^{(v)} = (m_2 - m_1) / V \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad \dots(2)$$

Pri čemer je:

$r^{(v)}$ mokri navzem zaščitnega pripravka na volumen lesa

m_1 masa vzorca pred impregnacijo (kg)

m_2 masa vzorca po impregnaciji (kg)

V volumen vzorca (m³)

3.5 KONDICIONIRANJE IMPREGNIRANEGA LESA

Vzorci iz vsake skupine, ki so bili predhodno impregnirani z različno koncentracijo pripravka, smo dodatno izpostavili dejavnikom, ki naj bi vplivali na vezavo bakra v les. Namen diplomske naloge je bil določiti vpliv različnih koncentracij pripravka na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les pri različnih; temperaturah, atmosferskih pogojih in vlažnostih (Preglednica 5).

Preglednica 5 : Prikaz vseh kombinacij izpostavljenosti različnim pogojem kondicioniranja

KONCENTRACIJA Cu(%)	TEMPERATURA (°C)	ATMOSFERA	VLAŽNOST (%)
0,1	25	N (normala)	0
			100
		ARGON	0
			100
	50	N (normala)	0
			100
		ARGON	0
			100
0,25	25	N (normala)	0
			100
		ARGON	0
			100
	50	N (normala)	0
			100
		ARGON	0
			100
0,5	25	N (normala)	0
			100
		ARGON	0
			100
	50	N (normala)	0
			100
		ARGON	0
			100

Vzorci, ki smo jih preprihovali z argonom, smo zaprli v prirejene kozarce (Slika 7). Vsak drugi dan smo nato vzorce preprihovali z argonom. Po preprihovanju pa smo kozarec nepredušno zaprli (Slika 7).



Slika 7: Preprihovanje vzorcev z argonom

3.6 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA

Postopek izpiranja bakra smo izvedli po prirejeni standardni laboratorijski metodi SIST ENV 1250/2 (ESC, 1994). Suhe vzorce smo s čelne strani zaščitili z raztaljenim parafinom. Zaradi boljše zaščite, smo raztaljeni parafin nanесли dvakrat, ter na ta način preprečili večje izpiranje v longitudinalni smeri. Po tri vzorce smo postavili v posamezno čašo. Prelili smo jih s 300 mL destilirane vode in jih obtežili z utežmi. Čaše smo postavili na električni stresalnik ter jih stresali s frekvenco 60 nihajev na minuto (Kambič) (Slika 8). Zbrano vodo smo na koncu stehali in odvzeli 50 mL vzorca za kemijsko analizo (Sliki 9 in 10). Vodo smo zamenjali šestkrat v naslednjih štirih zaporednih dneh kot to predpisuje standard ENV 1250/2 (ESC, 1994). Vzorce vode smo nato hranili do analize v zamrzovalniku pri -20 °C.



Slika 8: Izpiranje vzorcev na stresalniku KAMBIČ



Slika 9: Plastenke za zbiranje izprane vode



Slika 10: Odvzeti vzorci izpirka (50 ml) za analizo

3.7 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA

Z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) smo v izpirkih določili koncentracijo bakra. Za analizo smo vzorce izpirkov razredčili z deionizirano vodo, tako da smo uravnavali koncentracijo bakra med 0,5 ppm in 10 ppm (območje meritve). Meritve smo izvajali na spektrometru VARIAN SPECTRA AA DUO FS240 v laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije. Tako pridobljene podatke smo pomnožili s faktorjem redčenja in dobili celotno količino izpranega bakra. Iz količine izpranega bakra smo izračunali kolikšen delež bakra, ki se je izpral iz lesa.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Vzorce smo impregnirali z modificiranim kotelskim postopkom polnih celic. Ker smo pri vseh pripravkih in koncentracijah za impregnacijo uporabili vakuum in nadtlak, večjih razlik v navzemu nismo opazili. Vzorci so tekom impregnacije v povprečju vpili od 358 do 419 kg/m³ zaščitnih pripravkov (Preglednica 6). Do razlik med posameznimi pripravki je prihajalo zaradi določenih razlik v anatomski zgradbi, mikrolokaciji vzorcev v čaši, ne pa zaradi razlik v fizikalno kemijski lastnosti pripravkov. O podobnih rezultatih poročata tudi Jecl (2005) in Gorše (2005).

Preglednica 6: Povprečni mokri navzem različnih koncentracij zaščitnih pripravkov

Zaščitno sredstvo	Koncentracija	Povprečje m1 (g)	Povprečje m2 (g)	Povprečni mokri navzem (kg/m ³)
<i>CuE</i>	0,1	8,58	16,44	419
	0,25	9,32	16,22	368
	0,5	9,05	15,77	358
	povprečni navzem			382

4.2 IZPIRANJE BAKRA IZ LESA V ODVISNOSTI OD KONCENTRACIJE

Delež izpranega bakra smo določali s pomočjo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS). Vpliv posamezne koncentracije je prikazan v preglednici 7. Iz vzorcev, impregniranih z zaščitnim pripravkom višje koncentracije, se je v povprečju izpral manjši delež bakrovih učinkovin kot pri vzorcih impregniranih z nižjo koncentracijo. O najboljši vezavi bakrovih učinkovin v les pri koncentraciji bakra 0,25 % poroča tudi Humar (2006), ki je primerjal koncentracije bakra 0,05, 0,25, 0,50 in 1,00 %. Če les impregniramo z nižjimi koncentracijami, se zaradi velike purfske kapacitete lesa (Albert in sod, 1999) pH sistema pomakne od bazičnih proti nevtralnim vrednostim, kar se kaže v slabši vezavi v les. Po drugi strani pa, če v les vnesemo preveliko količino bakrovih spojin, zmanjka reakcijskih mest v lesu, zato se del bakrovih učinkovin obori v celičnih lumnih, ko se les posuši. Zaradi slabših interakcij z lesom, so te bakrove spojine bolj dovzetne na izpiranje (Humar, 2006).

Preglednica 7: Delež izpranega bakra iz impregniranih vzorcev, glede na različno koncentracijo bakra v pripravku

KONCENTRACIJA Cu (%)	TEMPERATURA	IZPRAN Cu (%)
<i>0,1</i>	25 °C	<i>1,5</i>
<i>0,25</i>	25 °C	<i>1,1</i>
<i>0,5</i>	25 °C	<i>1,0</i>

4.3 VPLIV TEMPERATURE

Iz vzorcev, prepojenih s pripravkom CuE, ki je bil sestavljen le iz bakrove spojine ter etanolamina, se je v povprečju izpralo med 1,0 in 2,8 % bakra, odvisno od koncentracije ter temperature fiksacije. Kot je razvidno iz preglednice 8 je sušenje vzorcev pri 50 °C, v primerjavi s sušenjem pri 25 °C, v večini primerov negativno vplivala na fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov v smrekov les. Najvišji delež (2,8 %) izpranega bakra iz vzorcev smo opazili pri temperaturi sušenja 50 °C in srednji koncentraciji ($c_{Cu} = 0,25$ %). Najmanj bakra (1,0 %) pa se je izpralo iz pripravkov višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,5$ %) pri temperaturi 25 °C (Preglednica 8).

Preglednica 8: Delež izpranega bakra iz impregniranih vzorcev sušenih pri 25 in 50 °C

KONCENTRACIJA Cu (%)	TEMPERATURA	IZPRAN Cu (%)
0,1	25 °C	1,5
	50 °C	1,6
0,25	25 °C	1,1
	50 °C	2,8
0,5	25 °C	1,0
	50 °C	1,5

Na splošno je pri višji temperaturi vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les slabša.

4.4 VPLIV RELATIVNE ZRAČNE VLAŽNOSTI NA FIKSACIJO

Z namenom določiti vpliv relativne zračne vlažnosti na fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov v les, smo les impregniran s tremi različnimi koncentracijami zaščitnega pripravka. Kondicionirali smo jih v kozarcih z relativno zračno vlažnostjo 0 % oziroma 100 %. Vzoredno smo po tri posamezne vzorce vsake koncentracije zavili v alu folijo za tri oziroma pet dni. Iz rezultatov prikazanih v preglednici 9 je razvidno, da sušenje vzorcev pri nižji vlažnosti v večini primerov pozitivno vpliva na fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov v smrekov les. Po drugi strani pa smo opazili, da je bil pri vzorcih, ki smo jih zavili v folijo, za dalj časa (pet dni) delež izpranega bakra večji v primerjavi z vzorci, ki so bili v foliji tri dni. Najnižji delež izpranega bakra (0,8 %) smo sicer zaznali pri vzorcih, ki smo jih kondicionirali pri 100 % relativni zračni vlažnosti in so bili impregnirani s pripravkom najvišje koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$). Kakorkoli, na splošno lahko zaključimo, da je bila v večini primerov vezava baker-etanolaminskih pripravkov pri nižji relativni zračni vlažnosti boljše kot pri vzorcih, ki so bili sušeni v suhi atmosferi (Preglednica 9).

Preglednica 9: Vpliv vlažnosti med fiksacijo pri 25 ter 100 % in 0 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov.

KONCENTRACIJA Cu (%)	TEMPERATURA	VLAŽNOST	IZPRAN Cu (%)
0,1	25 °C	0 %	1,2
		100 %	2,0
		folija 3 dni	0,9
		folija 5 dni	1,7
0,25	25 °C	0 %	1,1
		100 %	1,2
		folija 3 dni	0,8
		folija 5 dni	0,9
0,5	25 °C	0 %	1,0
		100 %	0,8
		folija 3 dni	1,1
		folija 5 dni	1,3

4.5 VPLIV ANOKSIČNIH RAZMER IN NIZKE VLAŽNOSTI NA VEZAVO BAKER ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV

Vzorci smo zaprli v posebne kozarce in jih vsak drugi dan prepigovali z argonom. Najprej smo prepigovali vzorce pri konstantno nizki relativni zračni vlažnosti (0 %). Spremljali pa smo temperaturo. Vzorce smo prepigovali pri temperaturi 25 ter 50 °C. Kondicioniranje vzorcev pri anoksičnih razmerah je pozitivno vplivalo na vezavo tako pri visoki kot nizki temperaturi, kar je razvidno iz preglednice 10 in 11. Najmanj izpranega bakra smo določili pri koncentraciji (0,1 %), pri prepigovanju vzorca z argonom, temperaturi 25 °C, relativni zračni vlažnosti (0 %), saj se je izpralo le 0,8 % bakra. Najslabšo vezavo smo določili pri koncentraciji (0,5 %), pri normalni atmosferi ter temperaturi 50 °C, saj se je izpralo 2,6 % bakra. Kakorkoli v splošnem lahko zaključimo, da je vezava bakrovih pripravkov v les smrekovine tudi v anoksičnih razmerah pri nižji temperaturi malenkost boljša kot pri višjih temperaturah (Preglednici 10 in 11).

Prepigovanje z argonom izboljša vezavo, tako pri visoki kot nizki temperaturi.

Preglednica 10: Vpliv anoksične atmosfere brez kisika med fiksacijo pri 25 °C in 0 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov

KONCENTRACIJA Cu (%)	TEMPERATURA	VLAŽNOST (%)	ATMOSFER A	IZPRAN Cu (%)
0,1	25 °C	0	N (normala) argon	1,6 0,8
0,25	25 °C	0	N(normala) argon	1,2 1,0
0,5	25 °C	0	N(normala) argon	1,1 1,0

Preglednica 11: Vpliv anoksične atmosfere brez kisika med fiksacijo pri 50 °C in 0 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov

KONCENTRACIJA Cu (%)	TEMPERATURA	VLAŽNOST (%)	ATMOSFERA	IZPRAN Cu (%)
0,1	50 °C	0	N (normala) argon	1,9 2,4
0,25	50 °C	0	N (normala) argon	1,7 1,4
0,5	50 °C	0	N(normala) argon	2,6 0,8

4.6 VPLIV ANOKSIČNIH RAZMER IN VISOKE VLAŽNOSTI NA VEZAVO BAKER ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV

Tako kot pri preprihovanju z argonom pri nizki vlažnosti, smo postopek ponovili pri 100 % vlažnosti. Vzorce smo preprihovali pri 100 % relativni zračni vlažnosti ter temperaturi 25 in 50 °C. Fiksacija impregnirane smrekovine pri anoksičnih pogojih se je odražala v boljši vezavi baker-etanolaminskih pripravkov v les tudi pri visoki relativni zračni vlažnosti in visoki temperaturi. Najboljšo fiksacijo smo izmerili pri koncentraciji bakra 0,5 %, preprihovanju vzorcev z argonom pri 100 % relativni zračni vlažnosti in visoki temperaturi 50 °C, saj se je iz smrekovega vzorca izpralo le 0,6 % navzetega bakra. Najslabšo vezavo pa smo ugotovili pri koncentraciji bakra 0,1 %, 100 % relativni zračni vlažnosti ter 25 °C (Preglednici 12 in 13).

Argon izboljša vezavo pri visoki vlažnosti in visoki temperaturi.

Preglednica 12: Vpliv atmosfere med fiksacijo pri 25 °C in 100 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov

KONCENTRACIJA Cu (%)	TEMPERATURA	VLAŽNOST (%)	ATMOSFERA	IZPRAN Cu (%)
0,1	25 °C	100	N(normala) argon	0,8 3,2
0,25	25 °C	100	N(normala) argon	1,0 1,4
0,5	25 °C	100	N(normala) argon	0,8 0,8

Preglednica 13: Vpliv atmosfere med fiksacijo pri 50 °C in 100 % RZV na vezavo baker etanolaminskih pripravkov

KONCENTRACIJA Cu (%)	TEMPERATURA	VLAŽNOST (%)	ATMOSFERA	IZPRAN Cu (%)
0,1	50 °C	100	N(normala) argon	1,2 0,7
0,25	50 °C	100	N(normala) argon	1,9 0,8
0,5	50 °C	100	N(normala) argon	2,0 0,6

5 SKLEPI

- Koncentracija baker-etanolaminskih pripravkov vpliva tako na mokri navzem kot tudi vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les.
- Pri višji koncentraciji ($c_{Cu} = 0,5 \%$) smo opazili najmanjši delež izpranega bakra (1,0 %).
- Pri višji temperaturi (50 °C) je bila vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les smreke slabša, kot pri nižji temperaturi (25°C).
- V povprečju smo opazili boljšo vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les smrekovine, ki se je pred izpiranjem kondicionirala pri nižji relativni zračni vlažnosti (0 %), kot pri višji (100 %).
- Anoksične razmere (prepihovanje z argonom) je izboljšalo vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les tako pri nizki (25 °C), kot visoki (50 °C) temperaturi.

6 POVZETEK

Les zopet pridobiva na pomenu. Ima veliko možnosti uporabe, a ga omejuje njegova obstojnost. Obstojnost lesa lahko učinkovito podaljšamo z ustreznimi konstrukcijskimi rešitvami ali s kemično zaščito lesa. Eden najpomembnejših biocidov za zaščito lesa so bakrove spojine. Bakrove učinkovine se brez fiksativov žal močno izpirajo iz lesa. Zato so v pripravke sprva dodajali kromove spojine, danes pa smo jih zamenjali z amini in karboksilnimi kislinami, ki so manj škodljive človeku in naravi.

V diplomskem delu smo želeli ugotoviti kako koncentracija pripravka vpliva na izpiranje bakra pri različnih pogojih fiksacije. Vzorce smreke smo s postopkom polnih celic impregnirali s tremi različnimi koncentracijami bakra v pripravku na osnovi baker-etanolamina ($c_{Cu} = 0,1, 0,25, 0,5 \%$).

Vzorce, prepojene z zaščitnim sredstvom različnih koncentracij, smo sušili pri različnih pogojih. Vzorce smo razdelili v več skupin nato pa jih sušili pri temperaturi 25 in 50 °C pri 100 in 0 % relativni zračni vlažnosti, v naravni atmosferi in v atmosferi argona. Nekaj vzorcev pa smo zavili v folijo za tri in pet dni.

Z rezultatov je razvidno, da se je pri najvišji koncentraciji bakra ($c_{Cu} = 0,5 \%$) izboljšala vezava, saj je bil delež izpranega bakra 1 % (Cu). Pri temperaturi 50 °C je bila v povprečju vezava slabša ne glede na koncentracijo. S kondicioniranjem pri nižji relativni zračni vlažnosti smo dobili boljše rezultate. Daljši čas zavijanja v folijo, pa je poslabšalo fiksacijo. Preprihovanje z argonom je pozitivno vplivalo na fiksacijo pri nizki in visoki relativni zračni vlažnosti. Najboljši rezultat analize smo določili pri koncentraciji bakra 0,5 %, preprihovanju vzorcev z argonom pri 100 % relativni zračni vlažnosti in visoki temperaturi 50 °C, saj se je iz smrekovega vzorca izpralo le 0,6 % navzetega bakra.

7 VIRI

- Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar J., Varga S.Z., Takacs L. 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus sylvatica L.*) wood. *Holz als Roh und Werkstoff*, 57, 2: 75-76
- Alder E. 1977. Lignin chemistry-past, Present and Future. *Wood science and technology*, 11: 169-218
- Allen R., Braybrook L., Glenham S., Skull A., Smith Z., Wood G. 1992. Chemical safety data sheets. Vol. 5: Flammable Chemicals. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 33-96
- Biocidal Products Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L. 123, 1-63
- Cao J., Kamdem D.P. 2004. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated Southern yellow pine (*Pinus spp.*)
- Claus I., Kordsachia O., Schroder N., et al. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp *Holzforschung*, 58, (6): 573-580
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. *Wood and fibre Science*, 30, 4: 382-395
- Connell M. 2004. Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj, IRG/WP 3328: 8 str.

- Gorše M. 2005. Vpliv alkilamonijevega klorida na vezavo in učinkovitost bakrovih pripravkov. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 56 str.
- Gupta U. 1979. Copper in the Enviroment. Part 1. New York, John Wiley and Sons: 215str.
- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservatives systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatmens. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press:154 str.
- Hughes A. S. 2004. The tools at our disposal. Bruselj, COST E 22: 11 str.
- Humar M. 2008. 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. 2004. Zaščita lesa danes-jutri. Les , 56,6: 184-188
- Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 80: 111-118
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3: 57-62
- Humar M., Žlindra D., 2007. Influence of temperature on fixation of copper-ethanolamine based wood preservatives. Building and Enviroment, 43, 12: 4068-4071
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F., 2007a. Effect of fixation time on leaching of copper-ethanolamine based wood preservatives. Holz als Roh- und Werkstoff, 65, 4: 329-330

- Humar M., Žlindra D., Pohleven F., 2007b. Fixation of copper-ethanolamine wood preservatives to Norway spruce sawdust. *Acta chim. Slov.*, 54,1: 154-159
- Humar M., Pohleven F., Šentjerc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/ Ethanolamine/ Wood Preservatives. *Holzforschung*, 57,2: 127-134
- Humar M., Pohleven F., 2006. Izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. I. Del: Vpliv drevesne vrste, postopka zaščite in koncentracije baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov. *Les*, 58, 10: 312-316
- Jecl B. 2005. Fiksacija pripravka na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in bora v impregniranem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 43 str.
- Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF – Oddelek za lesarstvo: 126 str.
- Kirar S. 2007 Mehanske lastnosti lesa impregniranega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 47 str.
- Lewis R.J. 1992 Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3, New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. *Forest products journal*, 50, 9: 12-19
- Peek R.D. 2008. Creosote and the Biocidal Product Directive Revised conclusion (5.5.2008) <http://www.bfafh.de/cost37.htm> (17.11.2010): 1 str.
- Petrič M. 2008. Površinska obdelava gradbenega lesa. V: Gradnja z lesom – izziv in priložnost za slovenijo. Kitek-Kuzman M. (ur) Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 108-112

- Petrovič B. 2011. Regulativa biocidnih proizvodov za uporabo v zaščiti lesa. *Les*, 63, 8-9: 346-348
- Richardson B.A. 1993. *Wood preservation*. London, E & FN: 226 str.
- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Ford Worth, Saunders college publishing: 507 str.
- Solvent Emission Directive (99/13/EC) 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13: 1-26
- SIST EN 335-1/2. 1992. Durability of wood and derived materials-definition of hazard classes of biological attack-part 1 and 2: 13 str.
- Tasciglu P., Cooper P., Ung T. 2005. Rate and extend of adsorption of ACQ preservative components in wood. *Holzforschung* 59: 574-580
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. *Holzforschung*, 25: 143-152
- Thomason S.M., Pasek E.A. 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper adsorption. *The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP 97-30161*: 14 str.
- Ung Y.T., Cooper P.A. 2005. Cooper stabilization in ACQ-D treated wood: retention, temperature and species effects. *Holz Roh-Werkstoff* 63: 186-191
- Walker J.C.F., Butterfiel B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. *Primary wood Processing; Principles and practice*. London, Chapman & Hall: 121- 151

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

Zhang J., Kamdem D.P. 2000a. EPR analyses of cooper-amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54, 4: 343-348

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

ZAHVALA

Iskrena hvala mentorju prof. dr. Mihi Humarju za zanimivo temo in strokovno pomoč v zvezi z diplomskim delom.

Zahvaljujem se tudi recenzentu prof. dr. Francu Pohlevnu za recenzijo ter pozitivno kritiko in strokovne popravke diplomske naloge. Zahvaljujem se tudi delavcem zaposlenim na Katedri za Patologijo in zaščito lesa.

Hvala prijateljem, da smo skozi celotno študijsko obdobje skupaj preživeli najbolj nepozabna leta. Brez vas študentska leta ne bi bila tako zabavna.

Posebna zahvala gre tudi mami in očetu, ki sta mi stala ob strani. Še najbolj vztrajno pa je vame verjela moja Urška, hvala ti za vso spodbudo, pomoč in potrpežljivost (rtm).