

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boris DRNOVŠEK

**PRIMERJAVA TREH STANDARDNIH
POSTOPKOV IZPIRANJA AKTIVNIH UČINKOVIN IZ
IMPREGNIRANEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2010

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boris DRNOVŠEK

**PRIMERJAVA TREH STANDARDNIH
POSTOPKOV IZPIRANJA AKTIVNIH UČINKOVIN
IZ IMPREGNIRANEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**COMPARISON OF ACTIVE INGREDIENTS LEACHING FROM
IMPREGNATED WOOD DETERMINED ACCORDING TO THREE
STANDARD LEACHING PROCEDURES**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2010

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani in Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo UL, kjer je bila izvedena analiza bora v raztopinah.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval doc. dr. Miha Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna.

Mentor: doc. dr. Miha Humar

Recenzent: prof. dr. Franc Pohleven

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Boris DRNOVŠEK

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841
KG	les/izpiranje/vezava/borova kislina/bakrovi pripravki
AV	DRNOVŠEK, Boris
SA	HUMAR, Miha (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. III/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2010
IN	PRIMERJAVA TREH STANDARDNIH POSTOPKOV IZPIRANJA AKTIVNIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	VIII, 50 str., 7 pregl., 29 sl., 33 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Za lesne izdelke, ki so impregnirani z zaščitnim sredstvom in se uporabljajo na prostem, je zelo pomembno, da se aktivne učinkovine iz lesa ne izpirajo. Zato je fiksacija biocidov v les zelo pomemben del razvoja zaščitnih pripravkov. Za preverjanje učinkovitosti vezave se uporablja več standardnih in nestandardnih metod. Za testiranja smo uporabili 3 standardne metode: SIST ENV 1250-2, SIST EN 84 in priporočilo OECD. Smrekove vzorce smo impregnirali s 4 pripravki: vodno raztopino borove kisline, kombinacijo borove kisline in vodne emulzije montana voska, vodno raztopino bakrovega (II) sulfata in baker-etanolaminskim komercialnim pripravkom Silvanolin. Ne glede na uporabljeni postopek izpiranja, so se v vseh primerih najbolj izprale učinkovine iz vzorcev, prepojenih z borovo kislino; najmanj pa učinkovine iz vzorcev, impregniranih z baker-etanolaminskim pripravkom Silvanolin. Najbolj blagi postopek izpiranja je metoda OECD; največ biocidov pa se je izpralo s standardno metodo SIST EN 84.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Vs
DC	UDC 630*841
CX	wood/protection/leaching/boric acid/copper based preservatives/fixation
AU	DRNOVŠEK, Boris
AA	HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (co-advisor)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. III/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2010
TI	COMPARISON OF ACTIVE INGREDIENTS LEACHING FROM IMPREGNATED WOOD DETERMINED ACCORDING TO THREE STANDARD LEACHING PROCEDURES
DT	Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO	VIII, 50 p., 7 tab., 29 ann., 33 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	When impregnated wood is used for outdoor applications, it is essential that the active ingredients do not leach from it. Therefore, the evaluation of fixation of active ingredients is an important part of the development of wood preservatives. For this purpose, numerous standard and non-standard methods are utilized. 3 standard methods: ENV 1250-2, EN 84 and OECD Recommendation were used, and applied on spruce wood impregnated with 4 products: water solution of boric acid, a combination of boric acid and montan wax water emulsion, an aqueous solution of copper (II) sulphate and copper-ethanolamine (commercial solution (Silvanolin). Apart from the leaching method utilized, leaching of boron from boric acid treated wood was the most prominent, and on the other hand copper at Silvanolin treated wood exhibited the best performance. The least aggressive leaching method is OECD method, however, the most aggressive is EN 84 one.

KAZALO VSEBINE

	Str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOKUMANTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO SLIK	VII
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
1 UVOD.....	1
2 LITERATURNI PREGLED	3
2.1 LES	3
2.2 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA	3
2.3 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA.....	4
2.4 ZAŠČITA LESA.....	6
2.4.1 Namen zaščite lesa.....	6
2.4.1.1 Organske aktivne učinkovine.....	6
2.4.1.2 Anorganske aktivne učinkovine.....	8
2.4.1.3 Postopki preventivne kemične zaščite lesa.....	12
3 MATERIALI IN METODE.....	25
3.1 ZASNOVA	25
3.2 PRIPRAVA ZAŠČTNIH PRIPRAVKOV	25
3.3 PRIPRAVA IN IMPREGNACIJA VZORCEV	26
3.4 MOKRI NAVZEM	28
3.5 FIKSACIJA VZORCEV.....	29
3.6 POSTOPKI IZPIRANJA AKTIVNIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA.....	31
3.6.1 Izpiranje v skladu s standardom SIST EN 84 (1996).....	31
3.6.2 Izpiranje v skladu s standardom SIST ENV 1250/2 (1994).....	32
3.6.3 Izpiranje v skladu s priporočilom OECD (2006).....	33
3.7 ANALIZA IZPIRKOV	33
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	35
4.6 MOKRI NAVZEM	35
4.7 IZPIRANJE AKTIVNIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA	36

5	SKLEPI	44
6	POVZETEK	45
7	VIRI.....	46
	ZAHVALA	

KAZALO SLIK

	Str.
Slika 1: Značilna zelena barva lesa impregniranega z bakrovimi učinkovinami	9
Slika 2: Globina penetracije zaščitnih sredstev (Pohleven, 2005).....	12
Slika 3: Obžiganje lesa (Pohleven, 2005).....	13
Slika 4: Dimljenje lesa (Pohleven, 2005).....	14
Slika 5: Nanašanje zaščitnih pripravkov s premazovanjem (Humar, 2005).....	14
Slika 6: Nanašanje zaščitnih pripravkov z brizganjem (Humar, 2005).....	15
Slika 7: Nanašanje zaščitnih pripravkov z oblivanjem (Pohleven, 2005)	15
Slika 8: Zaščita lesa s potapljanjem (Humar, 2005).....	16
Slika 9: Osnovni postopek zaščite lesa (Kervina - Hamovič, 1990)	17
Slika 10: Postopek Boucherie za zaščito lesenih drogov (Kervina - Hamovič, 1990).....	18
Slika 11: Komora za kotelsko impregnacijo lesa (Pohleven, 2005).....	18
Slika 12: Bethellov postopek impregnacije	19
Slika 13: Rüpingov postopek impregnacije.....	20
Slika 14: Loweryev postopek impregnacije	21
Slika 15: Shema postopka dvojnega vakuumu	22
Slika 16: Shema oscilacijskega postopka impregnacije lesa	23
Slika 17: Shema plinskega postopka impregnacije lesa (Humar, 2005)	23
Slika 18: Skica vzorca za testiranje	26
Slika 19: Čela vzorcev zatesnjena z Epolorjem.....	27
Slika 20: Vakuumsko - tlačna komora Kambič za impregnacijo lesnih vzorcev	28
Slika 21: Elektronska tehnika SARTORIUS	29
Slika 22: Fiksacija vzorcev in zaprti in pol zaprti komori.....	30
Slika 23: Fiksacija vzorcev v odprtem zaboju.....	30
Slika 24: Tlačna komora.....	31
Slika 25: Izpiranje preizkušancev v skladu z modificiranim standardom SIST ENV 1250/2 (1994) na stresalniku	32
Slika 26: Vsota izpranih učinkovin bora različnih standardov koncentracije 0,1 % (levo) in 0,5 % (desno).....	40

Slika 27: Vsota izpranih učinkovin Bora in emulzije montana voska različnih standardov koncentracije 0,1 % (levo) in 0,5 % (desno)	40
Slika 28: Vsota izpranih učinkovin bakrovega sulfata različnih standardov koncentracije 0,1 % (levo) in 0,5 % (desno).....	42
Slika 29: Vsota izpranih učinkovin bakrovega etanolamina različnih standardov koncentracije 0,1 % (levo) in 0,5 % (desno)	43

KAZALO PREGLEDNIC

	Str.
Preglednica 1: Naravna odpornost jedrovine izbranih lesnih vrst (SIST 350-2, 1995).....	4
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje ogroženosti (SIST EN 335-1/2, 2006)	5
Preglednica 3: Mokri navzem pri smrekovih vzorcih, ki niso imeli premazanih čel	35
Preglednica 4: Mokri navzem vzorcev, ki so imeli pred impregnacijo premazana čela	36
Preglednica 5: Delež izpranih aktivnih učinkov iz impregniranega lesa v skladu s standardnim postopkom SIST EN 84 (1996)	37
Preglednica 6: Delež izpranih aktivnih učinkov iz impregniranega lesa v skladu s standardnim postopkom SIST ENV 1250-2 (1994)	38
Preglednica 7: Delež izpranih aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa v določenem skladu z priporočilom OECD (2006)	39

1 UVOD

Les je naravni material, ki ga ogrožajo biotski in abiotski dejavniki. Med abiotske dejavnike prištevamo, insekte, bakterije in glive, med abiotske pa vlago, UV sevanje, ogenj... Jedrovina nekaterih lesnih vrst je sicer dobro naravno odporna, da je škodljivci ne morejo razvrednotiti. Žal pa ima večina slovenskih lesov neodporen les, zato moramo lesne izdelke ustrezno zaščititi, če jih želimo uporabiti v tretjem in četrtem razredu izpostavitve (Humar, 2004). S tem upočasnimo razgradnjo lesa, kadar ga uporabljamo za izdelke. Seveda pa se moramo zavedati, da lahko biocidi onesnažujejo okolje in škodljivo delujejo na človeka. Zato imajo nekemični ukrepi vedno prednost pred kemičnimi. Kemijsko zaščito lesa tako uporabljamo čim manj in le takrat ko ni mogoče zaščititi na drug, okolju prijaznejši način (Podlesnik, 2007).

V raziskovalnem delu naloge nas je zanimalo, kako različni postopki izpiranja vplivajo na izločanje aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa. Starejši postopki so bili usmerjeni predvsem na izpiranje aktivnih učinkovin iz izdelkov, ki so se uporabljali v stiku z zemljo in so bili tako ves čas izpostavljeni vlaženju. V ta namen so se še pred petimi leti množično uporabljali pripravki (CCA, CCB), ki se dobro vežejo v les. V ospredju je bilo le določanje intenzitete vezave v les, vodo - odbojnemu delovanju pa niso posvečali pozornosti. Tako pri najstarejših testih nismo izpirali celih vzorcev, temveč so vzorce pred tem zdrobili v iveri. Ti testi so se izkazali za premalo selektivne, zato so se kasneje razvili novi standardi, ki so namenjeni tudi izpiranju zaščitenega lesa v 2 ali 3 razredu izpostavitve.

Namen naših raziskav je bil primerjati rezultate izpiranj aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa. Ti podatki so pomembni z dveh vidikov. Prvič, v kolikor se iz lesa izpere preveč biocidnih učinkovin, le - ta ni več zaščiten in je tako izpostavljen dejavnikom razkroja. Drugi vidik pa je okoljevarstveni. Pretirano izpiranje aktivnih učinkovin ima lahko negativen vpliv na okolje. Zaradi tega se bo moral za vse biocidne pripravke, ki se bodo uporabljali v 2, 3, 4 in 5 razredu izpostavitve ob registraciji predložiti tudi podatek o izpiranju.

Ker je v EU seznam uporabe biocidnih učinkovin za zaščito lesa čedalje manjši, smo se v raziskovalnem delu osredotočili na pripravke na osnovi bakrovih in borovih učinkovinah. Z namenom zmanjšati izpiranje smo bakrove učinkovine kombinirali z etanolaminom, borove pa z emulzijo montanskega voska.

2 LITERATURNI PREGLED

2.1 LES

Botanično je les sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene) rasti producira navznoter v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdo vlakneno snov pod skorjo debel in vej dreves in grmov. Zaradi več funkcij, ki jih les opravlja v živih rastlinah, je njegova zgradba zelo pestra. Sestavljajo ga različne celice in tkiva, kot so: osnovno vlakneno tkivo iz raznih tipov vlaken, trahejni členi, aksialni in trakovni parenhim... Kemično ga sestavljajo celuloza, hemiceluloza oz. polioze in lignin. Poleg tega les vsebuje še manjše količine nizko molekularnih organskih ekstraktivov in neorganske mineralne snovi, ki jih skupaj označujemo kot pepel.

2.2 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA

Jedrovina nekaterih drevesnih vrst (hrast, robinija, negnoj in kostanj), tudi brez kakršnegakoli človekovega poseganja, glive in insekti ne morejo razkrajati. Za tak les pravimo, da ima veliko naravno odpornost. Vendar je takšnega lesa malo in zato je drag in se povečini uporablja za izdelke z višjo dodano vrednostjo. V Sloveniji pa prevladujejo drevesne vrste (smreka, jelka in bukev) z neodpornim lesom (preglednica 1). Trajnost neodpornega lesa lahko najbolj učinkovito podaljšamo s kemično zaščito lesa. Zaradi dejstva, da kemična zaščitna sredstva lahko onesnažujejo okolje in škodljivo delujejo na človeka, imajo ne-kemični ukrepi vedno prednost pred kemičnimi. Kemijske zaščite lesa uporabljamo čim manj in le kadar lesa nismo mogli obvarovati na konstrukcijski ali kak drug način. (Pohleven in Petrič, 1992).

Preglednica 1: Naravna odpornost jedrovine izbranih lesnih vrst (SIST 350-2, 1995)

Razred odpornosti	Opis	Relativna doba v stiku z zemljo	Lesna vrsta
1	Zelo odporen	Več kot 5,0	robinija (1-2), iroko, tik,
2	Odporen	3,0 – 5,0	tisa, kostanj, dob
3	Zmerno odporen	2,0 – 3,0	macesen (3-4), bor (3-4), duglazija, oreh, cer
4	Malo odporen	1,2 – 2	jelka, smreka, brest
5	Neodporen	1 - 1,2	javor, jelša, breza, gaber, bukev, jesen, topol

2.3 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les je naraven material, ki je ves čas izpostavljen različnim biotičnim in abiotičnim dejavnikom razgradnje. Abiotični so dejavniki nežive narave, med katere prištevamo ogenj, vremenske vplive (žarke UV, visoke ter nizke temperature, vlago, veter), mehanske sile, kemikalije... Med biotične dejavnike (dejavnike žive narave) prištevamo bakterije, glive in insekte. Najpomembnejši abiotični destruktor je ogenj, saj se v požarih uničijo velike količine lesa. Najpomembnejši biotični vzrok za razvrednotenje lesa v našem podnebnem pasu pa so glive razkrojevalke lesa. V naravi je razkroj lesa nujno potreben, za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehiter in nezaželen, zato ga želimo upočasniti (Humar, 2009).

Glede na mesto uporabe in vrsto zaščitnega pripravka ločimo pet evropskih razredov izpostavitve (SIST EN 335/1,2 2006) (preglednica 2).

Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje ogroženosti (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 ali 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		V primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 3.1T oziroma 3.2T
	3.2 Na prostem, nad zemljo, brez konstrukcijske zaščite	Pogosto vlažen		
4	4.1 Na prostem, v stiku s tlemi in/ali sladko vodo	Pogosto ali stalno vlažen	Lesni insekti, glive modrivke, plesni, glive razkrojevalke, glive mehke trohnobe	V primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 4.1T oziroma 4.2T
	4.2. Na prostem, v stiku s tlemi (ostri pogoji) in/ali sladko vodo	Stalno vlažen		
5	V stalnem stiku z morsko vodo	Stalno vlažen	Glive razkrojevalke, glive mehke trohnobe, morski 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

2.4 ZAŠČITA LESA

2.4.1 Namen zaščite lesa

Les in lesne izdelke zaščitimo z namenom, da mu izboljšamo odpornost proti glivam in insektom ter s tem podaljšamo njegovo naravno trajnost (Pohleven in Petrič, 1992).

2.4.1.1 Organske aktivne učinkovine

Najstarejše zaščitno sredstvo je katran, ki je stranski produkt suhe destilacije lesa. Prvo uporabo za premazovanje lesa zasledimo že pred skoraj 6000 leti, ko naj bi ga za zaščito svoje barke uporabil Noe. Kasneje (1838), so katran destilirali z kreozotnim oljem, ki so ga pridobivali kot stranski produkt med suho destilacijo premoga pri proizvodnji koksa. Kreozotno olje se je še posebej uveljavilo za zaščito železniških pragov. Danes kreozotna olja pridobivajo tudi z destilacijo nafte (Humar, 2004).

V nadaljevanju so opisane najpomembnejše organske aktivne učinkovine.

Kreozotno olje (aromatske fenolne snovi) je eno najstarejših široko uporabljenih zaščitnih sredstev za les. Dobimo ga z destilacijo premogovega katrana. (Fracija med 200 °C in 400 °C). Za postopek impregnacije obstajata dva postopka impregnacije. Postopek praznih celic (uporabljamo ga tam, kjer je les v stiku z zemljo) in postopek polnih celic (za les, ki se uporablja v morju). Kreozotno olje je gorljiva, rjava črna, viskozna tekočina, obstojnega in neprijetnega vonja, ki se večinoma uporablja za impregnacijo železniških pragov in lesnih telekomunikacijskih drogov. Uporablja se za popolno impregnacijo, se ne izpira iz lesa, se pa izceja (solzenje). V zadnjem času je kreozotno olje podvrženo številnim okoljskim pritiskom, kljub temu upamo, da ne bo v bližnji prihodnosti prepovedano. (Creosote stakeholder Consultation

<http://ec.europa.eu/environment/biocides/creosote.htm>, 2010).

Kvartarne amonijeve spojine se uporabljajo za preventivno zaščito lesa, ter v restavratorstvu. So dobri fungicidi, dobro topni v vodi, se dobro vežejo v les, dobro delujejo proti glivam in algam, in so manj škodljive za človeka. Uporabljajo se v 2 in 3 razredu izpostavitve. Ker jih bakterije razkrajajo, niso primerne za zaščito lesa v stiku z zemljo. Navadno jih kombiniramo z bakrovimi in borovimi učinkovinami.

Piretroidi so sintetični analogi piretrinov. Tako naravni piretrini, kot tudi sintetični, so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter žuželk. Najpogosteje uporabljeni sintetični piretroidi so cipermetrin, deltametrin in permetrin. Učinkoviti so že v manjših koncentracijah in so manj toksični za sesalce. Pogosto se uporabljajo tudi v kurativni zaščiti lesa (Humar, 2008).

Izotiazolini so dobro bio-razgradljivi, kar je še posebno pomembno iz okoljskega vidika. V zaščiti lesa se je še posebej izkazal 4,5-dikloro-2n-oktil-4-izothiazolo in-3-one (DCOIT). Ta organska učinkovina je ena redkih izjem, ki jih uporabljamo tudi za zaščito lesa v stiku z zemljo. Razmah te učinkovine preprečuje dejstvo, da povzroča alergije in draži kožo (Humar, 2008).

Karbamati se za zaščito lesa uporabljajo že od leta 1975. Najpogostejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat) IPBC dodajajo površinskim premazom za zunanjo uporabo, saj učinkovito preprečuje razvoj plesni in gliv modrivk ter izboljša delovanje triazolov. IPBC je trenutno eden izmed najprimernejših organskih fungicidov uporabljenih za zaščito lesa (Humar, 2008).

Triazoli so odlični in že uveljavljeni fungicidi, ki jih skoraj dvajset let uporabljamo za zaščito stavbnega pohištva. Spadajo v okolju prijaznejših biocidnih učinkovin. V les dobro prodirajo in se iz njega ne izpirajo. Za zaščito lesa se najpogosteje uporablja vodotopni propikonazol ter v organskih topilih topen tebukonazol. Obe učinkovini sta stabilni, in se ne izpirata iz lesa (Humar, 2008).

2.4.1.2 Anorganske aktivne učinkovine

Najstarejša anorganska sredstva pripisujemo Kitajcem, ki so les potapljali v slano vodo. Sodobnejša anorganska sredstva pa srečamo v 19. stoletju z uporabo vodotopnih soli. Leta 1832 so patentirali zelo toksični živosrebrni klorid, leta 1838 bakrov (II) sulfat. Bruning je odkril, da se topne bakrove spojine z dodajanjem kroma dobro vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Med najpomembnejša anorganska sredstva prištevamo še kreozotno olje in bakrove spojine.

Bakrove spojine so edini preostali klasični biocid, ki jih še danes uporabljamo v zaščiti lesa. Prvi zapiski o industrijski uporabi sežejo v leto 1838. Bakrovih učinkovin ne uporabljamo samostojno, saj se iz lesa izpirajo. V preteklosti so jih zato kombinirali s kromovim spojinam, danes pa vezavo zagotovimo z amini, najpogosteje z etanolaminom. Ker se v Evropi pojavljajo izolati gliv, ki so tolerantni na bakrove učinkovine, baker-etanolaminskim pripravkom dodajamo kvartarne amonijeve spojine ali triazole za izboljšanje fungicidnih lastnosti, odpornost zaščitnega lesa proti insektom pa zagotovimo z dodatkom borovih spojin. Baker-etanolaminski pripravki so najprimernejša rešitev za zaščito lesa na prostem. Les, zaščiten z omenjenimi pripravki, ima značilno zeleno barvo. (slika 1).



Slika 1: Značilna zelena barva lesa impregniranega z bakrovimi učinkovinami

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

Borove spojine se v zaščiti lesa uporabljajo že vse od začetka 20. stoletja. Njihovo uporabo so zaznamovale dobre fungicidne in insekticidne lastnosti ter slaba vezava v les in nenazadnje nizka toksičnost na sesalce. Borove spojine že pri nizkih koncentracijah delujejo kot učinkovit fungicid in insekticid. Poznano in dobro raziskano je delovanje bora proti glivam, insektom in tudi termitom. Po sedaj znanih podatkih nobena gliva razkrojevalka ni tolerantna na borove spojine in ne more razkrajati z borovimi pripravki zaščenega lesa. Učinkovitost borovih spojin je odvisna predvsem od deleža bora v posamezni spojin. Delež bora v borovi kislini znaša 17,48 %, v boraksu (natrijev tetraborat pa dekahidrat) pa 11,34 %. Zato je mejna vrednost za boraks višja od mejne

vrednosti borove kisline (Jonge, 1987). Poleg deleža bora pa na učinkovitost vpliva tudi vrednost pH, zato je natrijev tetraborat relativno bolj učinkovit kot borova kislina (Richardson, 1978). Borove spojine delujejo tudi proti glivam modrivkam in plesnim. Mejna vrednost za plesni je veliko višja kot za glive razkrojevalke. Za preprečevanje rasti plesni je potrebno med 15 kg/m^3 in 17 kg/m^3 borove kisline ali boraksa (Becker, 1959). Po drugi strani so glive modrivke nekoliko bolj občutljive kot plesni. Lloyd (1996) za glive modrivke in plesni navaja veliko nižjo mejno vrednost (2 kg/m^3 BAE), po nekaterih raziskavah pa celo 1 kg/m^3 .

Delovanje proti insektom: Bor je za insekte želodčni in ne kontaktni strup, zato učinkuje počasneje (Becker, 1959). Za njegovo delovanje je nujen vnos v prebavila. Na insekticidnost močno vpliva tudi razvojna stopnja larv insektov. Becker (1959) je ugotovil, da je zelo težko uničiti štiri mesece stare larve hišnega kozlička (*Hylotrupes bajulus*), med tem ko mlajše relativno hitro propadejo.

Difuzivnost in izpiranje borovih spojin: uporaba borovih spojin kot sredstev za zaščito lesa je omejena zaradi slabe fiksacije borovih spojin v lesu in dobre topnosti v vodi. Posledica je intenzivno izpiranje iz lesa. Zato se borove spojine uporabljajo samostojno le za prvi in drugi razred izpostavitve, kjer ni nevarnost močenja in izpiranja. Pomembno je upoštevati, da bor že v impregniranem lesu ni trdno fiksiran, ampak zaradi vlage difundira iz mesta višje koncentracije na mesta z nižjo (Lloyd, 1998). Na difuzijo vplivajo različni dejavniki: vlažnost lesa, temperatura, koncentracija raztopine in čas trajanja difuzije. Izpiranje bora je v dobri korelaciji z vlažnostjo lesa. Višja kot je vlažnost, več borovih učinkovin se izpere iz lesa (Peylo, 1995; Peylo in Willeitner, 1995; Kartal in sod., 2004; Baysal in sod., 2006). Takoj, ko je vlažnost lesa dovolj visoka, se izpiranje začne (Peylo in Willeitner, 1995). Zato je ena od možnosti, kako zmanjšati izpiranje bora, uporaba hidrofobnih sredstev ali površinskih premazov, ki so sposobni upočasniti navlaževanje lesa. Poleg dodatkov na rezultat močno vpliva tudi postopek izpiranja. Primerjava kontinuiranega in nekontinuiranega izpiranja (čas namakanja enak času namakanja pri kontinuiranem izpiranju) je pokazala, da je količina izpranih borovih spojin višja pri kontinuiranem izpiranju.

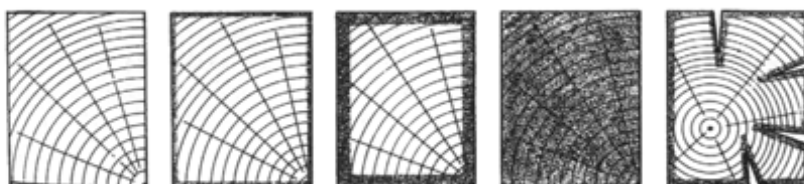
Borovi pripravki v zaščiti lesa: borove pripravke se v praksi lahko uporablja samostojno, ali pa jih kombiniramo z drugimi biocidi. Kes so relativno slabo topni v vodi, jim topnost izboljšamo z različnimi dodatki kot so amini, hidroksidi... V Sloveniji so na voljo trije samostojni borovi pripravki in sicer Belbor (Belinka), Borosol (Regeneracija) in Silvanol GB (Silvaproduct). Za izboljšanje učinkovitosti proti modrenju nekateri proizvajalci borove spojine kombinirajo s fungicidi. Poleg tega pa borove spojine v nekaterih pripravkih nastopajo le kot insekticidi ali sekundarni fungicidi. Najbolj je poznan klasičen pripravek CCB, poleg tega borovo kislino najdemo tudi v novi generaciji pripravkov na osnovi bakra in etanolamina, kjer ima borova kislina primarno vlogo insekticida in sekundarnega fungicida. V Sloveniji sta na voljo dva takšna pripravka in sicer Kuproflorin (Regeneracija) in Silvanolin (Silvaproduct). Ta pripravka lahko uporabimo tudi za zaščito lesa v četrtem razredu izpostavitve (Lesar in Humar, 2007).

2.4.1.3 Postopki preventivne kemične zaščite lesa

Les lahko ščitimo s sredstvi za zaščito lesa z različnimi postopki in sicer s premazovanjem, brizganjem, potapljanjem, kot tudi namakanjem in z impregniranjem pod tlakom v kotlu. Pri tem je pomembno, da se dejansko vnese oz. les prepoji s predpisano količino pripravka, ki učinkovito zaščiti les pred škodljivci. Premajhna količina vnesenega sredstva za zaščito lesa ne predstavlja zadostne zaščite, prevelika pa po nepotrebnem obremenjuje okolje.

S premazovanjem in brizganjem dosežemo predvsem zaščito površine in zalitje razpok. Potapljanje, ki traja samo nekaj sekund do minut, daje podobne rezultate kot premazovanje. Za namakanjem, ki lahko trajajo več ur do dni, zagotovimo obodno pa tudi globinsko zaščito izdelka, z impregnacijo pod tlakom v kotlu, ki običajno trajajo več ur, pa lahko dosežemo globinsko ali celo popolno zaščito lesa. (Eckhard s sod., 2008).

1. površinska zaščita; sredstvo je ostalo na površini (penetracija manjša od 1 mm)
2. zaščita oboda; sredstvo je prodrlo v notranjost lesa (penetracija do 10 mm)
3. globinska zaščita; sredstvo je prodrlo v notranjost lesa (penetracija večja od 10 mm)
4. popolna zaščita; sredstvo je popolnoma prepojilo les
5. naknadna zaščita (sredstvo oblije tudi razpoke) (slika 2)



1. 2. 3. 4. 5.

Slika 2: Globina penetracije zaščitnih sredstev (Pohleven, 2005)

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

Postopki preventivne zaščite lesa so opisani v naslednjih podpoglavjih:

Obžiganje: je eden najstarejših postopkov za zaščito lesa. Pri tem pride na površini lesa do suhe destilacije in s tem do tvorbe zaščitnih snovi, toda razpokanem lesu se zmanjša mehanska lastnost. Postopek ni preveč učinkovit (Pohleven, 2005) (slika 3).



Slika 3: Obžiganje lesa (Pohleven, 2005)

Dimljenje: podobno kot obžiganje, je tudi dimljenje star postopek zaščite lesa. Površina se obda s sajami in katranom in tako zaščiti površino. Uporabljalo se predvsem za ostrešja (Pohleven, 2005) (slika 4).



Slika 4: Dimljenje lesa (Pohleven, 2005)

Premazovanje: je najbolj preprost in znan postopek zaščite lesa. Premaz nanašamo s čopičem ali drugimi napravami za premazovanje. S tem načinom dosežemo samo površinsko zaščito lesa. Zaščitno sredstvo penetrira v les preko razpok. Globina penetracije je zelo majhna, v aksialni smeri pa je nekoliko večja (do 2 mm). Premazovanje se ne priporoča za les, ki je vgrajen v zemljo in tam, kjer je velika verjetnost izpiranja (Pohleven, 2005) (slika 5).



Slika 5: Nanašanje zaščitnih pripravkov s premazovanjem (Humar, 2005)

Brizganje je postopek, ki daje podobne rezultate kot premazovanje. Izvajamo ga z ročnimi ali motornimi brizgalkami. Prednost brizganja pred premazovanjem je, da ga lažje izvajamo, zahteva manj dela, z njim vnesemo sredstvo v razpoke lesa in dosežemo tudi sicer težje dosegljiva mesta. Slaba stran brizganja je, da pride do večjih izgub sredstva in večjega onesnaževanja ozračja (Pohleven, 2005) (slika 6).



Slika 6: Nanašanje zaščitnih pripravkov z brizganjem (Humar, 2005)

Oblivanje: je postopek, ki ga uporabljamo za uporabljam v industriji stavbnega pohištva. Sredstvo se v obliki zavesa nanaša na površino lesa. Z oblivanjem dosežemo samo površinsko zaščito (Pohleven, 2005) (slika 7).



Slika 7: Nanašanje zaščitnih pripravkov z oblivanjem (Pohleven, 2005)

Potapljanje: je postopek, za katerega potrebujemo velike količine sredstva, posebne transporterje, kadi, sode... Potapljanje se izvaja v posebnih bazenih (korita s posebno opremo). Potapljanje lahko traja nekaj minut do nekaj dni. Penetracija je odvisna od vrste lesa, deleža beljave, površinske obdelave, vlažnosti lesa... Boljše rezultate potapljanja dosežemo, če les potopimo najprej v toplo raztopino, nato pa v hladno ali pa pustimo, da se sredstvo v isti kadi ohladi (les nabrekne in se nato skrči in vpija zaščitno sredstvo) (Pohleven, 2005) (slika 8).



Slika 8: Zaščita lesa s potapljanjem (Humar, 2005)

Osmozni postopek: je postopek z anorganskimi solmi, ki ne zahteva nobenih naprav in ga preprosto opravimo na mestu sečnje. Sveže posekan les olupimo vključno s prvo braniko, nato pa ga po vsej površini namažemo z zaščitno pasto. Premazan les zložimo v kupe, prekrijemo z lepenko, ki ga varuje pred izsuševanjem in dežjem. Les je tako pokrit tri do štiri mesece. V tem času prodira pasta zaradi difuzije iz zunanosti v notranjost lesa. Za to potrebujemo svež les z visoko vlažnostjo (Pohleven, 2005) (slika 9).



Slika 9: Osnovni postopek zaščite lesa (Kervina - Hamovič, 1990)

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



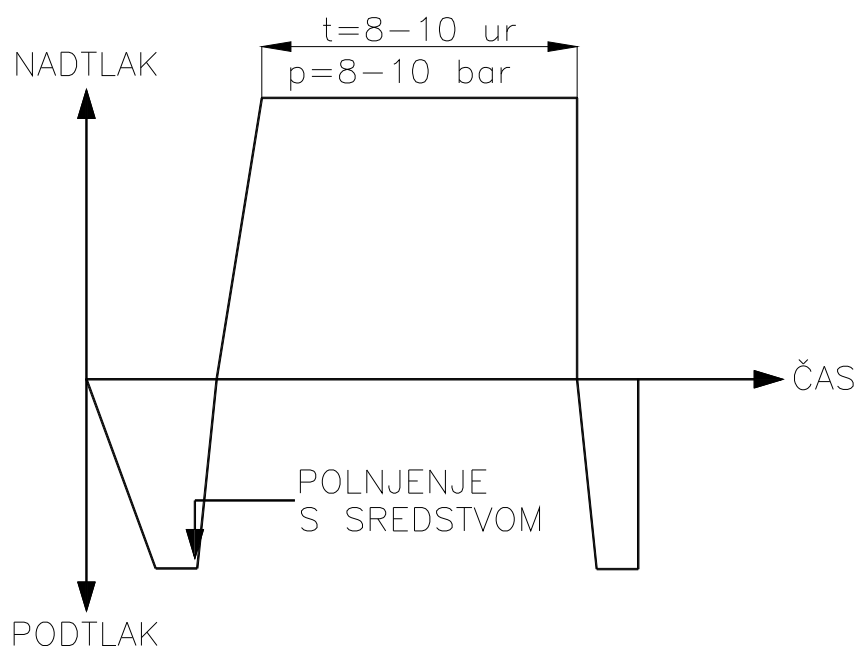
Slika 10: Postopek Boucherie za zaščito lesenih drogov (Kervina - Hamovič, 1990)

Kotelski postopki: postopki se izvajajo v jeklenih hermetično zaprtih kotlih. Princip vseh postopkov je kombinacija vakuumu in tlaka v določeno višini in trajanju. Sestavni deli takšnega postopka so: mešalni rezervoar, merilna posoda, rezervoar, komandna plošča, vakuumska črpalka, tlačna črpalka, pretočni sistem in odtočna cev. Kotelski postopki omogočajo kvalitetno zaščito lesa. Najbolj znani so: Bethellov, Rüpingov, Lowryev, dvojni vakuum, oscilacijski, plinski, superkritični in Royal postopek (slika 11).



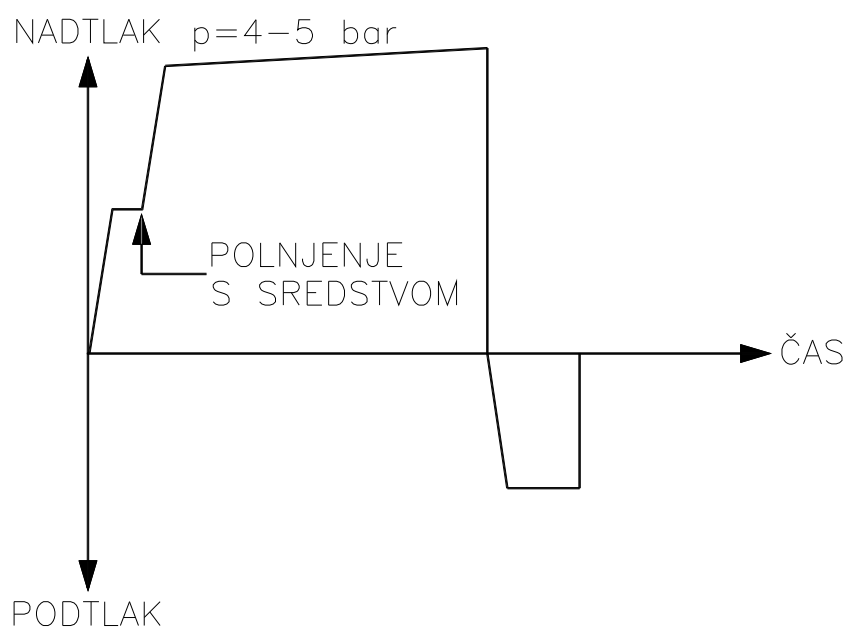
Slika 11: Komora za kotelsko impregnacijo lesa (Pohleven, 2005)

Bethellov postopek polnih celic: uporabljamo za impregnacijo z vodotopnimi sredstvi in tudi za zaščito s kreozotnimi olji, če impregniran les vgradimo v morje. Pri tem postopku kreozotno olje segrejemo, da izboljšamo penetracijo. Med oziroma pred impregnacijo anorganskih zaščitnih sredstev ni potrebno segrevati. S tem postopkom impregniramo zračno suh les. Postopek poteka v naslednjih stopnjah: kotel napolnimo, vključimo črpalko da izčrpa zrak, nato ob vzdrževanju podtlaka napolnimo kotel z zaščitnim sredstvom. Ko je kotel poln se pritisk znižuje, nato se vključi črpalka za nadtlak (8 bar do 10 bar). Nadtlak nato potiska zaščitno sredstvo v notranjost izdelka. Zrak v celicah se nadomesti z zaščitnim sredstvom. Čas nadtlaka je približno 8 ur do 10 ur, odvisno od ciljnega navzema zaščitnega sredstva. Ko dosežemo določen navzem, se nadtlak zniža in v kotlu za krajši čas vzpostavimo podtlak, ki odstrani (ožame) površino lesa. Poraba zaščitnega sredstva je zelo velika (430 kg/m^3). Postopek uporabljamo za impregniranje izdelkov iz lesa iglavcev (drogovi, ograje, vrtno garniture...) z vodotopnimi anorganskimi pripravki in s kreozotnim oljem zaščiten les za vgradnjo v morje. (Pohleven, 2005) (slika 12).



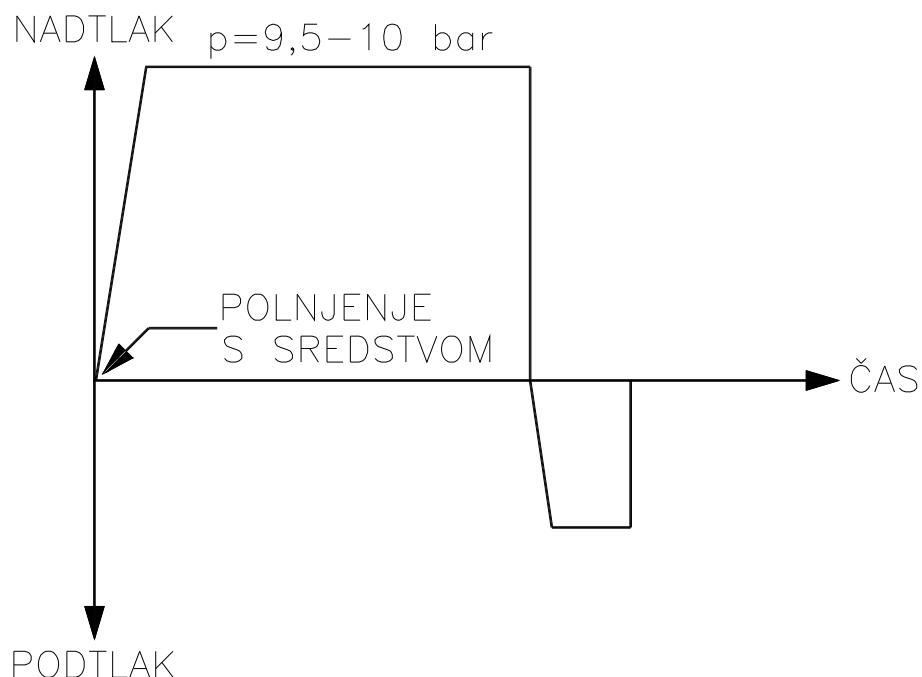
Slika 12: Bethellov postopek impregnacije

Rüpingov postopek praznih celic: je ekonomičen, saj se po koncu impregniranja iz lumnov celic izloči velika količina zaščitnega sredstva, celične stene pa ostanejo impregnirane. Ta postopek se uporablja predvsem za impregnacijo s kreozotnim oljem. Postopek poteka po naslednjih fazah: polnjenje kotla z lesom, sledi vmesni nadtlak (4 - 4,5 bar) in polnjenje komore z zaščitnim sredstvom. Zatem se dvigne tlak do 8 bar do 10 bar, ki se vzdržuje še 5 do 8 ur. Ko se črpalka ustavi, se pritisk počasi zniža in predhodno ustvarjeni tlak v celicah lesa izrine iz lumna celic sredstvo tako, da ostanejo celične stene oblite s sredstvom, lumni pa prazni. Sledi manjši podtlak, da površino impregnirancev osušimo (Pohleven, 2005) (slika 13).



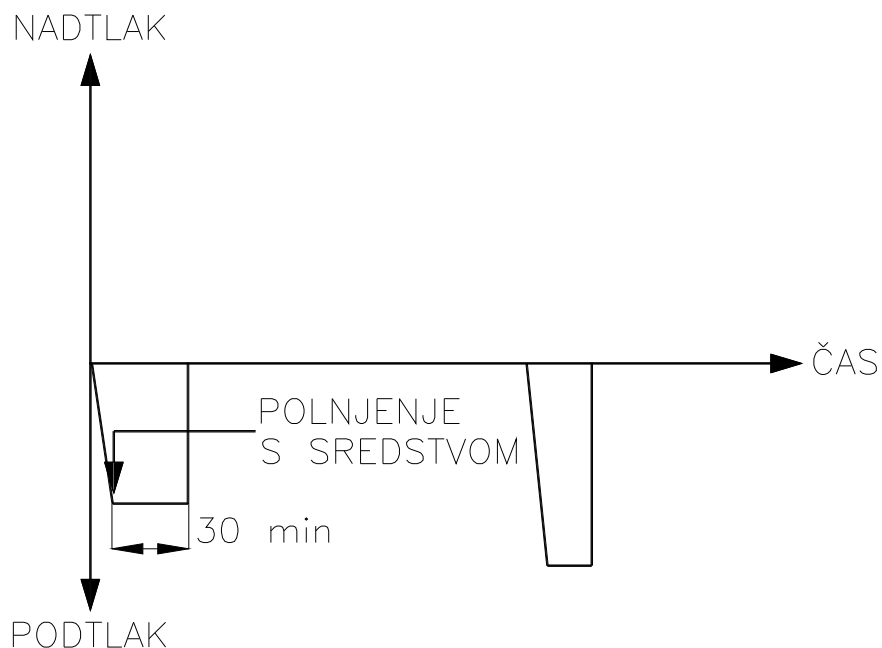
Slika 13: Rüpingov postopek impregnacije

Lowryev postopek: pri tem postopku kotel napolnjen z lesom zalijemo z zaščitnim sredstvom in dvignemo tlak na 9,5 bar do 10 bar za 5 ur do 8 ur. Nadtlak nato znižujemo. Sledi vzpostavitev vakuumu, ki odstrani sredstvo s površine. Postopek je podoben Rüpingovem, s tem da je enostavnejši, poraba sredstva je večja (Pohleven, 2005) (slika 14).



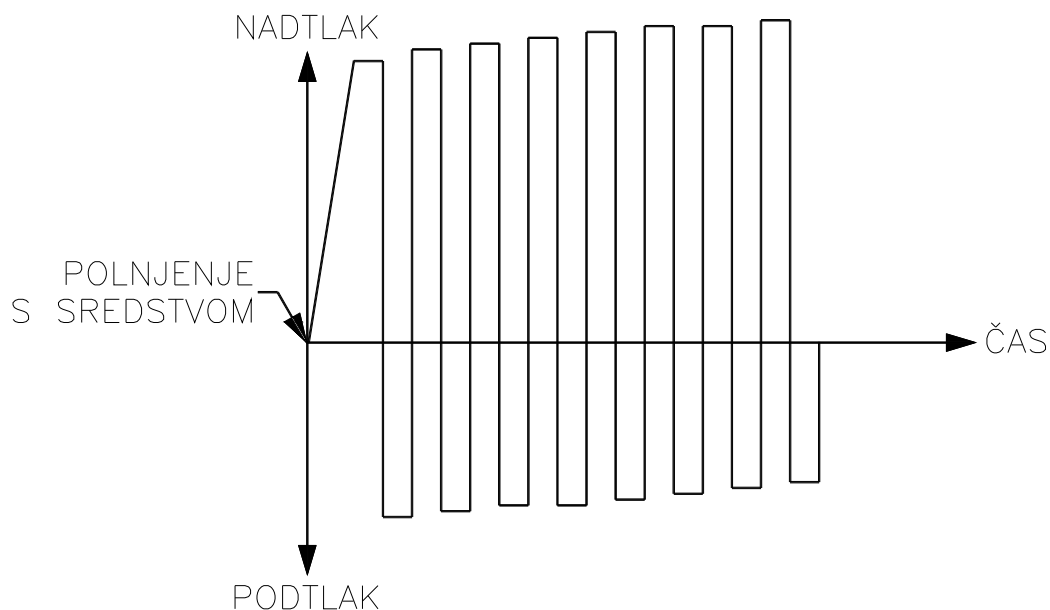
Slika 14: Loweryev postopek impregnacije

Postopek dvojnega vakuumu: Postopek je enostaven, saj potrebujemo samo vakuumsko črpalko. Zato investicija v opremo ni tolikšna, kot v primeru opreme za izvajanje impregnacije v skladu s predhodno opisanimi postopki. Zaščitno sredstvo se polni v kotel, ko je v njem podtlak. Postopek uporabljamo predvsem zaščito stavbnega in gradbenega lesa. Princip je podoben Bethellovem postopku, le da ne uporabimo tlaka. Podtlak v začetku traja 30 min. Ko je kotel popolnoma zalit z zaščitnim pripravkom, se tlak izenači in sredstvo prodre v les. Sledi intenzivnejši podtlaka, ki delno izprazni celice lesa ter ponovno izenačenje tlačne razlike. Končni vakuum delno osuši raztopino, tako da so končni izdelki hitro pripravljeni za nadaljnjo obdelavo (slika 15).



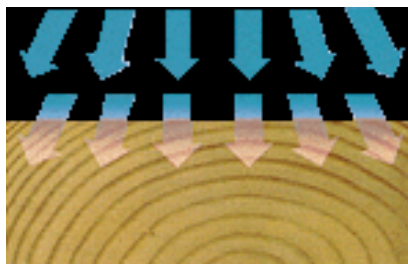
Slika 15: Shema postopka dvojnega vakuumu

Oscilacijski postopek: Postopek je voden s pomočjo računalniškega vmesnika, saj drugače ni mogoče voditi tako zahtevnega procesa. Kotel napolnimo pri normalnem tlaku. Ko je poln, odčitamo količino lesa. Postopku sledi nekaj 100 oscilacij tlaka, podtlaka in nadtlaka. Prvi nadtlak je dolg 5 minut pri tlaku 9 bar - 10 bar, sledi vakuum, in tako naprej. Na koncu postopka je vedno vakuum. Podtlak se proti koncu postopka znižuje, nadtlak pa povečuje. Postopek je še posebej primeren za impregnacijo slabo impregnabilnih lesnih vrst, predvsem smrekovine z aspiriranimi piknjami (Pohleven, 2005) (slika 16).



Slika 16: Shema oscilacijskega postopka impregnacije lesa

Plinski postopek: Za ta postopek je značilno, da uporabljamo točno določeno aktivno učinkovino – tri metil borat. Postopek poteka v kotlu pod nadtlakom v več stopnjah. Slaba stran tega postopka je, da mora biti vlažnost lesa relativno nizka, med 4 do 6 %. Les zložimo v komoro, kjer izčrpamo zrak in iniciramo tri metil borat, ki se po iniciranju v komoro upari. Navzem je odvisen od vlažnosti lesa. Postopek lahko kombiniramo s površinsko zaščito, ter s tem omejimo izpiranje borovih učinkovin iz lesa. (Pohleven, 2005) (slika 17).



Slika 17: Shema plinskega postopka impregnacije lesa (Humar, 2005)

Superkritični postopek: Postopek se izvaja pri visokem tlaku, saj se superkritični snovi pri določeni temperaturi in tlaku obnašajo nekako med plini in tekočinami. Med superkritičnimi mediji se je najbolj izkazal CO₂, v katerem raztopimo biocid. Dobra stran tega postopka je, da pri prodiranju superkritičnega medija v les ne pride do površinskih napetosti, krčenja in nabrekanja, slaba stran pa je zastarela oprema in velika poraba energije. Pri tem postopku najpogosteje uporabljamo naslednje učinkovine: tebukonazol in propikonazol. Postopek je predvsem primeren za zaščito lepljenih nosilcev in stavbnega pohištva. Tak način zaščite, se zaradi visoke cene, šele uveljavlja.

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

Ne glede na postopek zaščite se me iz uporabo izdelkov iz lesa izpere del zaščitnega sredstva. Zato je bil namen naloge ugotoviti, koliko aktivne učinkovine se izloči iz lesa impregniranega z različnimi pripravki med izpiranjem z različnimi postopki.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 ZASNOVA

Eksperimente smo izvedli v skladu s tremi standardi: SIST EN 84 (1996), SIST ENV 1250/2 (1994) in metodo OECD (2006). Namen različnih standardov je, najbolj približati se dejanskim pogojem, ki jim je izpostavljen vgrajen izdelek.

Skupaj je bilo pripravljenih 216 vzorcev.

3.2 PRIPRAVA ZAŠČTNIH PRIPRAVKOV

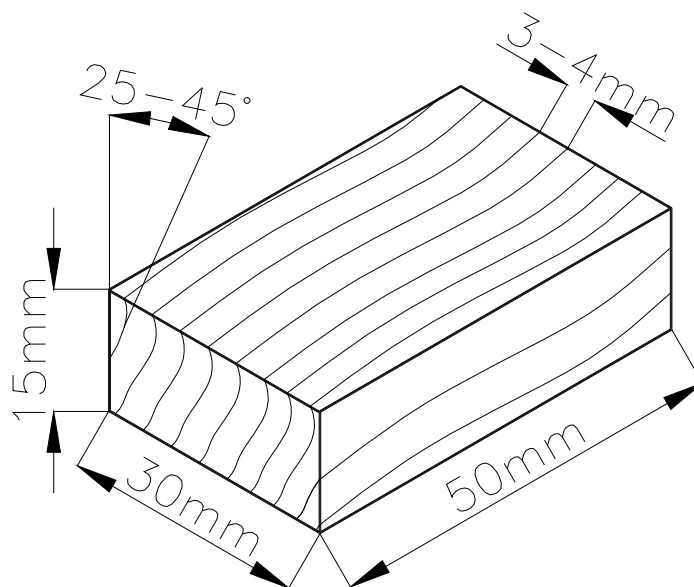
Za impregnacijo smo uporabili štiri tipe pripravkov dveh različnih koncentracij, in sicer 0,1% in 0,5 % (ne glede na uporabljeno učinkovino). Dva sta bila na osnovi bakrovih, dva pa na osnovi borovih učinkovin.

1. pripravek: vodna raztopina bakrovega (II) sulfata (CuS).
2. pripravek: Komercialno zaščitno sredstvo Silvanolin proizvajalca Silvaproduct (CuE), sestavljeno iz bakrovega hidroksida, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, borove kisline in oktanojske kisline (Humar in Pohleven, 2006).
3. pripravek je bila vodna raztopina borove kisline (B)
4. pripravek je bila vodna raztopina borove kisline in emulzije montana voska (LGE-B) (Lesar, 2008).

Delež suhe snovi v emulziji montanskega voska je bil 12 %.

3.3 PRIPRAVA IN IMPREGNACIJA VZORCEV

Pri testiranju smo uporabili skobljane vzorce beljave smrekovine (*Picea abies* (L) Karst.) dimenzij 15mm × 25mm × 50 mm, s povprečno vlažnostjo 9 %, gostoto 0,4 g/cm³ ter s povprečno širino branik med 3 mm in 4 mm, kot predpisuje standard SIST EN 113 (1996). Vzorci so bili brez vidnih napak, grč ali drugih poškodb (slika 18).



Slika 18:Skica vzorca za testiranje

Tretjini vzorcev (za izpiranje v skladu s priporočilom OECD (2006)) smo premazali čela z epoksidnim premazom (Epolor, Color), dvema tretjinama vzorcev čel nismo premazali, temveč smo jih zatesnili z raztaljenim parafinom tik pred izpiranjem (slika 19). Vzorce smo stehali na elektronski tehtnici na 0,0001 g natančno. Označene vzorce smo zložili v čaše, jih obtežili in kasneje zalili z izbranim pripravkom. Preizkušance smo impregnirali v vakuumsko-tlačni komori Kambič (slika 20). V komori smo vzpostavili za 15 min 93 % vakuum, zatem za 45 min pa nadtlak 10 bar in nazadnje še podtlak za 5 minut. Vzorce smo na koncu za eno uro pustili v raztopinah.



Slika 19: Čela vzorcev zatesnjena z Epolorjem



Slika 20: Vakuumsko - tlačna komora Kambič za impregnacijo lesnih vzorcev

3.4 MOKRI NAVZEM

Mokri navzem smo vzorcem določevali po impregnaciji v vakuumski komori. Pove nam, koliko zaščitnega pripravka je prepojilo les. Določili smo ga gravimetrično na elektronski tehtnici SARTORIUS (slika 21). Iz razlik v masi vzorcev pred in po impregnaciji smo s pomočjo formule (1) izračunali mokri navzem:

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

Formula za izračun mokrega navzema

m_1 ... masa preizkušance pred impregniranjem (kg)

m_2 ... masa preizkušanca po impregniranju (kg)

$r^{(V)}$... mokri navzem zaščitnega sredstva (kg/m^3)

V_1 ... volumen preizkušanca (m^3)



Slika 21: Elektronska tehnica SARTORIUS

3.5 FIKSACIJA VZORCEV

Po impregnaciji je sledila fiksacija vzorcev, kot predpisuje standard SIST EN 113 (1996) in sicer: prvi teden v zaprtih (slika 22), drugi in tretji teden v pol zaprtih komorah in zadnji teden v odprtih komorah (slika 23). S tem smo se kar se da v veliki meri približali naravnemu procesu sušenja.



Slika 22: Fiksacija vzorcev in zaprti in pol zaprti komori



Slika 23: Fiksacija vzorcev v odprtem zaboju

3.6 POSTOPKI IZPIRANJA AKTIVNIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA

3.6.1 Izpiranje v skladu s standardom SIST EN 84 (1996)

Ta standard je v prvi vrsti namenjen izpiranju (umetnemu staranju) vzorcev pred biološko izpostavitvijo in je trenutno najstrožji standardni test, s katerim lahko ocenimo izpiranje. Vzorce smo na začetku izpiranja, s pomočjo vakuumu v celoti prepojili z vodo, in s tem močno pospešili izpiranje. Na ta način v veliki meri prekrijemo hidrofobne učinke zaščitnih pripravkov.

Najprej vzorce zložimo v čašo in jih zalijemo z destilirano vodo. Z vodo zalite vzorce zatem za 20 minut izpostavimo 93 % vakuumu (slika 24) in jih nato še pustimo namakati v vodi pri normalnem tlaku še 14 dni. V tem času moramo vzorcem vsaj 10 krat zamenjati vodo in jo shraniti za nadaljnje analize.

Za posamezni zaščitni pripravek smo naključno razporedili devet vzorcev, impregniranih z istim pripravkom, v tri čaše. V vsako čašo smo poleg vzorcev vedno nalili 300 g destilirane vode. Tako smo eksperiment izvedli v treh ponovitvah.



Slika 24: Tlačna komora

3.6.2 Izpiranje v skladu s standardom SIST ENV 1250/2 (1994)

Standard je namenjen izpiranju učinkovin iz lesa v stiku z zemljo. Ker so bili vzorci relativno majhni in z veliko specifično površino aksialnih površin, smo čela vzorcev pred testiranjem zatesnili s parafinom ali epoksidnim premazom. V našem primeru smo standard nekoliko modificirali. Po tri vzorce smo v posamezni čaši namakali v destilirani vodi temperature 20 °C, volumna 300 mL. Vzorce smo postavili na stresalnik (slika 25). S tem smo zagotovili mešanje vode. Izpiranje je potekalo štiri dni, vodo pa smo v tem obdobju zamenjali šestkrat, kot to predpisuje standard. Najprej po eni uri, nato po dveh in nazadnje še po štirih. Sledilo je šestnajst ur sušenja, voda pa je bila zamenjana še po osmih, šestnajstih in 48 urah. Delež izpranih učinkovin smo ugotavljali po prvem in na koncu izpiranja po četrtem dnevu. Po vsaki menjavi vode smo vodo stehtali in shranili 50 mL vzorca za nadaljnje kemijske analize. Tudi v tem delu eksperimenta smo devet vzorcev, impregniranih z istim pripravkom, razporedili v tri čaše in tako poskrbeli za tri paralelne izvedbe izpiranja.



Slika 25: Izpiranje preizkušancev v skladu z modificiranim standardom SIST ENV 1250/2 (1994) na stresalniku

3.6.3 Izpiranje v sladu s priporočilom OECD (2006)

Metoda temelji na nestandardnem nekontinuiranem postopku izpiranja, namenjenem vrednotenju emisij iz zaščenega lesa, ki se uporablja nad zemljo (tretji razred izpostavitve). Je relativno nova in bo verjetno uporabljena tudi kot osnova za nov evropski standard za določanje emisij iz lesa v tretjem razredu izpostavitve.

Pri tem OECD postopku po tri vzorce skupaj namakamo v destilirani vodi temperature 20 °C, volumna 300 mL. Po eni uri jih vzamemo iz vode, stehtamo in po štirih urah, za eno uro, ponovno potopimo v isto vodo. Postopek ponovimo trikrat v tednu v treh zaporednih tednih. Po vsakem tednu začnemo s svežo vodo. Po vsakem tedenskem ciklu shranimo 50 mL izpirka za nadaljnje kemijske analize.

Eksperiment smo izvedli v treh vzporednih čašah, z devetimi vzorci impregniranimi z istim pripravkom.

3.7 ANALIZA IZPIRKOV

Za določevanje koncentracije bora v izpirkih, smo uporabili kvadrupolni masni spektrometer z induktivno sklopljeno plazmo proizvajalca Agilent Technologies, Palo Alto, ZDA (HP 4500). Raztopine smo v sistem vnašali z razpršilnikom (Burgener Mira Mist). Moč plazme je bila 1300 W. Pretok plazemskega plina je bil 15 L min⁻¹, pomožnega plina 0,7 L min⁻¹ in nosilnega plina 1,05 L min⁻¹. Temperatura razpršilne komore je bila 4 °C. Oba stožca (vzorčevalni in posnemovalni) sta bila nikljeva.

Za umeritveno krivuljo raztopine bora, smo pripravili z razredčevanjem raztopine bora s koncentracijo 100 mg L⁻¹ proizvajalca Merck (Darmstadt, Nemčija). Vzorce smo pred meritvijo 50 krat razredčili s prečiščeno vodo. Končne standardne raztopine bora in raztopine vzorcev (pripravljene za meritev) so vsebovale 1 % (v/v) dušikove (V) kisline. Spominski efekt, ki se pojavi kot posledica vnosa raztopin z visokimi koncentraciji bora,

smo preprečili tako, da smo po vsaki meritvi sistem spirali z 20 % (v/v) raztopino amonijaka. Čas izpiranja je trajal eno minuto. Dušikova (V) kislina in raztopina amonijaka sta bila kvalitete p.a. Za preverjanje točnosti meritev koncentracij bora smo uporabili standardni referenčni material NIST 1643e (kovine v sledovih vode). Delež izpranega bora smo izračunali iz gravimetrično določene količine vnesenega bora v vzorce in količine bora v izbranih izpirkih (Lesar, s sod., 2007).

Z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) smo v izpirkih določili koncentracijo bakra. Za analizo smo vzorce izpirkov razredčili z deionizirano vodo, tako da smo uravnali koncentracijo bakra med 0,5 % in 2 % (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 se je izpral iz lesa.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM

Mokri navzem je znašal med 450 kg/m^3 in 781 kg/m^3 . Najmanjši navzem smo opazili pri vzorcih impregniranih z zaščitnim pripravkom LGE B ($c_B = 0,5 \%$) (450 kg/m^3), najvišji pa pri zaščitnem pripravku CuE ($c_{Cu} = 0,5 \%$) (781 kg/m^3), (preglednici 3 in 4). Vzrok za višji navzem vodotopnih pripravkov v primerjavi s pripravkom na osnovi emulzije montanskega voska se skriva v velikosti delcev. Vodna emulzija voska vsebuje delce, ki so veliki do $0,1 \mu\text{m}$ in so tako preveliki, da bi prodrli v celično steno. To se odraža v nižjem mokrem navzemu.

Ne glede na to, ali smo vzorcem pred impregnacijo premazali čela ali ne, smo dosegli primerljive mokre navzeme. Za smrekovino je značilna zelo velika variabilnost v impregnabilnosti. Očitno je, da so bili naši vzorci izdelani iz dobro impregnabilne beljave smrekovine. (preglednici 3 in 4).

Preglednica 3: Mokri navzem pri smrekovih vzorcih, ki niso imeli premazanih čel

Zaščitni pripravek	Koncentracija (%)	Povprečna masa pred zaščito (g)	Povprečna masa po zaščiti (g)	Povprečna mokri navzem (kg/m^3)
B	0,1	7,8455	22,3975	776
	0,5	7,9859	22,2152	759
CuE	0,1	7,9333	21,5231	725
	0,5	7,7464	21,1349	714
CuS	0,1	8,0276	22,3665	765
	0,5	7,9862	22,1919	758
LGE B	0,1	7,9547	18,3552	555
	0,5	7,9437	16,3799	450
Skupni povprečni mokri navzem:				688

Preglednica 4: Mokri navzem vzorcev, ki so imeli pred impregnacijo premazana čela

Zaščitni pripravek	Koncentracija (%)	Povprečna masa pred zaščito (g)	Povprečna masa po zaščiti (g)	Povprečna mokri navzem (kg/m ³)
B	0,1	7,9504	22,2114	761
	0,5	8,0538	21,7169	729
CuE	0,1	8,0417	22,4539	769
	0,5	7,9441	22,5934	781
CuS	0,1	7,9272	22,2081	762
	0,5	7,9754	22,0986	753
LGE B	0,1	7,9511	17,0018	483
	0,5	7,9571	16,5007	456
Skupni povprečni mokri navzem:				687

Dodatek emulzije montana voska v vodno raztopino borove kisline je v povprečju zanemarljivo zmanjšal navzem aktivnih učinkovin iz lesa. Iz tega lahko sklepamo, da je sredstvo v celoti prepojilo tudi vzorce, ki so imela čela zaščitena z montanskim voskom. Razlika mokrega navzema je bila bolj izrazita pri pripravkih nizke koncentracije.

4.2 IZPIRANJE AKTIVNIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANGA LESA

Največje izpiranje opaziti iz vzorcev, ki smo jih izpirali v skladu s postopkom SIST EN 84 (1996) (preglednica 5). Najintenzivneje so se izpirale borove učinkovine. Iz vzorcev, impregniranih z vodno raztopino nizke koncentracije ($c_B = 0,1 \%$), se je v dveh tednih izpral ves bor iz lesa. V prvem tednu 85 %, preostanek (15 %) pa v drugem tednu. (preglednica 5).

Preglednica 5: Delež izpranih aktivnih učinkov iz impregniranega lesa v skladu s standardnim postopkom SIST EN 84 (1996)

Zaščitni pripravek	Koncentracija (%)	Delež aktivnih sestavil 1. teden (%)	Delež aktivnih sestavil 2. teden (%)	Vsota izpranih učinkovin (%)
B	0,1	85	14,8	99,8
	0,5	44,2	9,6	53,8
CuE	0,1	2	1,8	3,8
	0,5	10,7	4	14,7
CuS	0,1	25	4,2	29,2
	0,5	52,2	4,5	56,7
LGE B	0,1	63,8	12,8	76,6
	0,5	40,6	10,5	51,1

Ves navzeti bor nizke koncentracije ($c_B = 0,1 \%$), se je že v štirih dneh izpral tudi iz vzporednih vzorcev, ki so bili testirani v skladu s standardom SIST ENV 1250-2 (1994). Ta podatek ima dobro znano slabo vezavo borovih učinkovin v les (Obanda s sod., 2008). Pri vzorcih, impregniranih z vodno raztopino visoke koncentracije ($c_B = 0,5 \%$), so bili deleži izpranih borovih učinkovin nekoliko nižji. (preglednica 6). Iz vzorcev, impregniranih po standardu SIST EN 84 (1996), se je izpralo 53,8 %, iz vzporednih vzorcev, ki smo jih izpirali po postopku SIST ENV 1250-2 (1994), pa 48,6 % (preglednici 5 in 6). Podobne podatke zasledimo tudi v prejšnjih raziskavah (Lesar s sod., 2008). Razlogov za to ne znamo v celoti pojasniti. Poleg tega se moramo zavedati, da se v komercialnih pripravkih za globinsko zaščito uporabljajo koncentracije med 0,05 % in 0,25 % bora. Tako visoka koncentracija ($c_B = 0,5 \%$) pa se uporablja le za zaščito lesa s premazovanjem ali za kurativno zaščito lesa (Richardson, 1993).

Preglednica 6: Delež izpranih aktivnih učinkov iz impregniranega lesa v skladu s standardnim postopkom SIST ENV 1250-2 (1994)

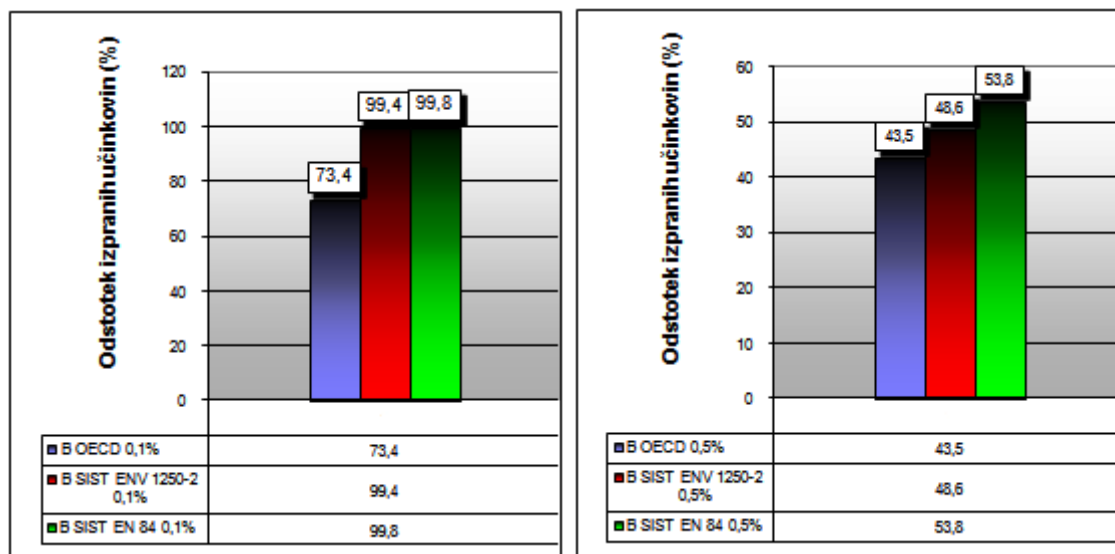
Zaščitni pripravek	Koncentracija (%)	Delež aktivnih sestavil v 1. dnevu (%)	Delež aktivnih sestavil v 2., 3. in 4. dnevu	Vsota izpranih učinkovin (%)
B	0,1	58	41,4	99,4
	0,5	19,1	29,5	48,6
CuE	0,1	1	1	2
	0,5	1	4,1	5,1
CuS	0,1	5,5	13,5	19
	0,5	9,3	25,9	35,2
LGE B	0,1	22,4	33,2	55,6
	0,5	33,6	29,9	63,5

Na splošno je bilo nekoliko manjše izpiranje opaziti pri vzorcih, ki smo jih izpirali v skladu s priporočilom OECD (2006), kljub temu da je ta postopek potekal tri tedne, v nasprotju z enotedenskim SIST ENV 1250-2 (1994) in dvotedenskim SIST EN 84 (1996). Vzrok za manjše izpiranje aktivnih učinkovin pri postopku OECD (2006) je narava izpiranja. Kot je bilo že omenjeno, je postopek OECD (2006) nekontinuiran in vzorci so v stiku z vodo le šest ur na teden, pri preostalih dveh uporabljenih postopkih pa so vzorci ves čas namočeni v vodo. (preglednica 7).

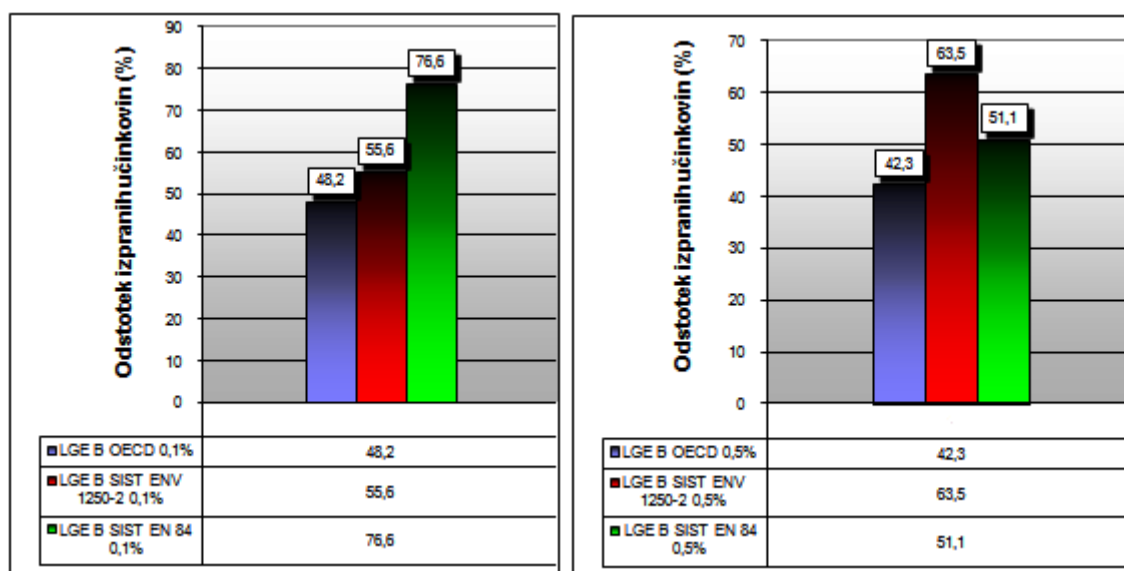
Preglednica 7: Delež izpranih aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa v določenem skladu z priporočilom OECD (2006)

Zaščitni pripravek	Koncentracija (Cu ali B) (%)	Delež izpranih aktivnih učinkovin v 1. tednu (%)	Delež izpranih aktivnih sestavih v 2. tednu (%)	Delež izpranih aktivnih sestavih v 3. tednu (%)	Vsota izpranih učinkovin (%)
B	0,1	36,6	22,6	14,2	73,4
	0,5	15,8	16,8	10,9	43,5
CuE	0,1	0,9	0,7	0,5	2,1
	0,5	2	1,5	1,3	4,8
CuS	0,1	5,7	3,7	4,3	13,7
	0,5	18	15,2	9,4	42,6
LGE B	0,1	23,2	15,6	9,4	48,2
	0,5	16,6	16,2	9,5	42,3

Kot je že poznano (Humar, 2007), so Borovi pripravki podvrženi izpiranju in zato niso primerni za zaščito lesa, ki se uporablja v namenih kjer je nevarnost močenja visoka. (slika 26). Dodatek emulzije voska montana v vodno raztopino borove kisline je na splošno zmanjšal izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa. (slika 27). Ta vpliv je bil bolj izrazit pri pripravkih nizke koncentracije. Opazili smo ga tako pri kontinuiranih kot tudi nekontinuiranih postopkih izpiranja. Na primer: iz smrekovine, impregnirane s pripravkom LGE-B, se je z metodo SIST EN 84 (1996) izpralo za 23 %, pri postopku OECD (1994) 34 %, pri metodi SIST ENV 1250-2 (1994) pa kar za 44 % manj borovih učinkovin. Očitno je, da je emulzija LGE preprečevala navlaževanje lesa in je zmanjšala mobilnost borovih ionov. Vpliv emulzije LGE na navlaževanje lesa je že delno pojasnjen. Emulzija deluje vodo-odbojno predvsem v prvem obdobju potapljanja, kasneje se pa njen vpliv zmanjša. Kakorkoli, vpliv emulzije LGE na zmanjšanje izpiranja borove kisline je bil izrazit pri pripravkih nizke koncentracije, medtem ko pri pripravkih visoke koncentracije dodatek LGE ni bistveno znižal izpiranje borovih učinkovin. Eden izmed možnih vzrokov za manjše izpiranje se skriva v dejstvu, da je bila koncentracija LGE pri obeh pripravkih enaka. Zato je bilo razmerje med borom in emulzijo pri nižji koncentraciji večje kot pri višji, kar se kaže v manjšem vplivu LGE na izpiranje borovih učinkovin iz lesa, prepojenega s pripravkom visoke koncentracije. (sliki 26 in 27).



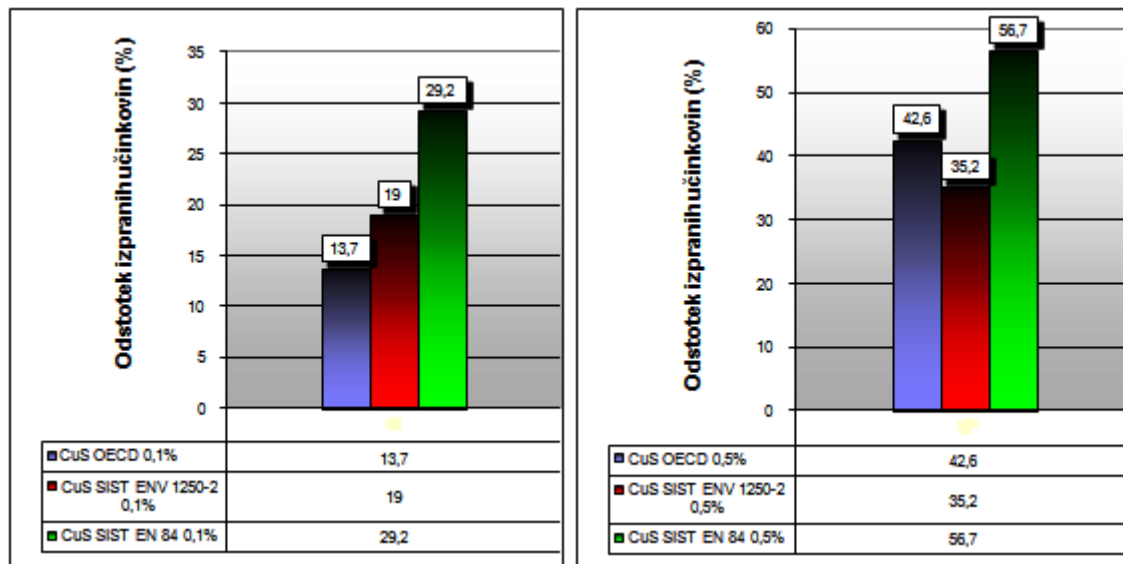
Slika 26: Vsota izpranih učinkovin bora različnih standardov koncentracije 0,1 % (levo) in 0,5 % (desno)



Slika 27: Vsota izpranih učinkovin Bora in emulzije montana voska različnih standardov koncentracije 0,1 % (levo) in 0,5 % (desno)

Tudi bakrovi pripravki se brez dodatkov iz lesa izpirajo, vendar je njihova vezava v les kljub vsemu nekoliko boljša kot pri borovih učinkovinah. Kakorkoli, pri bakrovih učinkovinah smo opazili drugačen vpliv koncentracije na vezavo kot pri borovih spojinah. Pripravki nizke koncentracije so se v les vezali bolje kot pripravki visoke koncentracije (preglednice 5, 6 in 7). Glavni razlog za ta pojav je dejstvo, da bakrovi ioni interagirajo s funkcionalnimi skupinami lesa (Hughes, 1999). Ker je količina lahko dostopnih reakcijskih mest omejena, je predvsem pri lesu, impregniranem s pripravki višjih koncentracij, opaziti intenzivnejše izpiranje. Po pričakovanju se je največji delež bakrovih učinkovin izločil iz lesa med izpiranjem v skladu s postopkom SIST EN 84 (1996). Iz vzorcev, impregniranih s pripravki najvišje koncentracije, se je izpralo 56,7 %, iz vzorcev, prepojenih s sredstvom nižje koncentracije CuS, pa 29,2 % navzetega bakra. (slika 28). V obeh primerih se je večina bakrovih spojin iz lesa izprala v prvem tednu izpiranja, v drugem tednu pa le manjši del. Očitno je bil postopek izpiranja tako agresiven, da se je že prvi teden izločila večina slabo vezanih bakrovih učinkovin. Drugačno dinamiko izpiranja smo opazili pri vzorcih, izpranih v skladu z nestandardno metodo OECD (2006). Iz vzorcev, impregniranih z raztopino najvišje koncentracije CuS, se je prvi teden izpralo 18,0 %, drugi teden 15,2 % in tretji teden 9,4 % navzetih učinkovin. Iz teh vrednosti se vidi, da je postopek OECD (2006) v primerjavi s postopkom SIST EN 84 (1996) bistveno manj agresiven, je pa dolgotrajnejši in v končni fazi privede do primerljivega rezultata. (slika 28). Glavni razlog za veliko izpiranje bakrovih spojin iz lesa je dejstvo, da se v teku poizkusa vzorci napojijo z vodo in zatem ponovno posušijo. Zaradi tega se poveča tudi mobilnost aktivnih učinkovin, ki med sušenjem skupaj z masnim tokom vode prodirajo na površino. Za večjo selektivnost (občutljivost) metode bi bilo smiselno intervale namakanja nekoliko skrajšati, saj v praksi enourne padavine niso tako pogoste. Izpiranje bakra iz lesa, impregniranega s pripravkom visoke koncentracije, je bilo pri postopku SIST ENV 1250-2 (1994) celo nekoliko manj izrazito kot pri postopku OECD. Če podrobneje pogledamo dinamiko izpiranja bakrovih in borovih učinkovin, vidimo, da se je v prvem dnevu izpiranja izprala četrtnina celotnega izpranega bakra in kar polovica izpranega bora. To nakazuje, da so bakrove učinkovine manj mobilne in se zato počasneje izpirajo iz lesa. Ker je sam postopek difuzije bakrovih učinkovin počasnejši, pride pri daljšem izpiranju v skladu s postopkom OECD (2006) bolj do izraza kot pri krajšem postopku SIST EN 84 (1996).

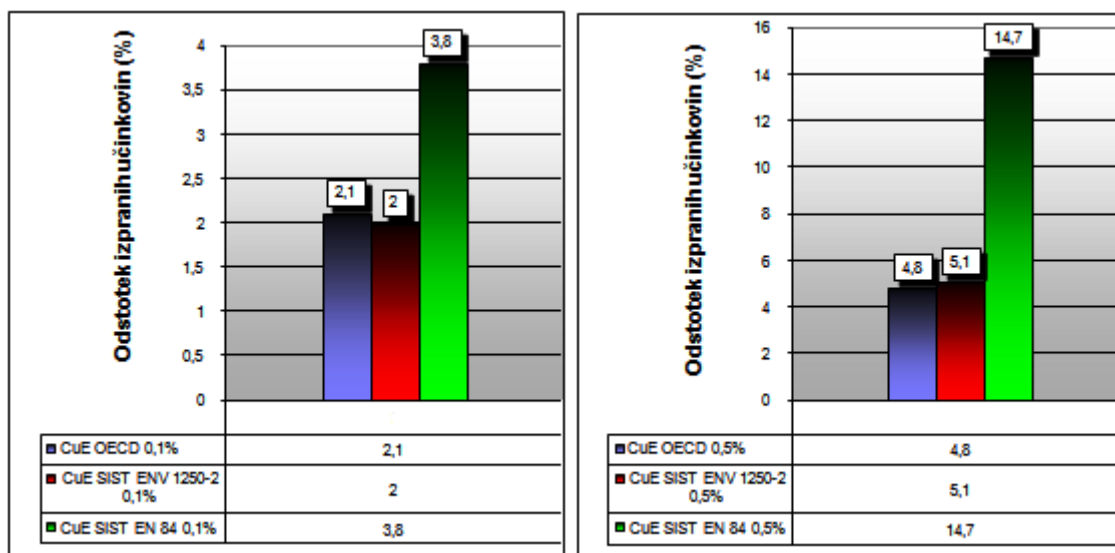
Po pričakovanju je dodatek etanolamina bistveno izboljšal vezavo bakrovih učinkovin v les (Humar in Pohleven, 2006), (sliki 28 in 29) .



Slika 28: Vsota izpranih učinkovin bakrovega sulfata različnih standardov koncentracije 0,1 % (levo) in 0,5 % (desno)

Podobno kot pri prejšnjem pripravku, vodni raztopini bakrovega (II) sulfata, smo najintenzivnejše izpiranje izmerili pri vzorcih, izpranih v skladu s standardom SIST EN 84 (1996). Iz vzorcev, prepojenih s pripravkom CuE visoke koncentracije, se je izpralo 14,7 %, iz vzorcev, impregniranih z raztopino nizke koncentracije CuE pa 3,8 % navzetih bakrovih učinkovin. (preglednica 5). Pri pripravku CuE visoke koncentracije se je iz lesa večina učinkovin izprala v prvem tednu, kar nakazuje, da so se izprale predvsem učinkovine, ki so bile slabo vezane v les, oziroma učinkovine, ki so se zaradi padca vrednosti pH med impregnacijo oborile v celičnih lumnih (Zhang in Kamdem, 2000). Podobno kot pri izpiranju učinkovin iz lesa, prepojenega z vodno raztopino CuS, so bili tudi pri lesu, impregniranem s CuE, deleži izpranega bakra v izpirkih, pridobljeni z metodo OECD (2006) in SIST ENV 1250-2 (1994), povsem primerljivi. V obeh primerih se je iz lesa, prepojenega s pripravkom nižje koncentracije, izpralo okoli 2 % Cu, ter 5 % Cu iz vzorcev, prepojenih s pripravkom višje koncentracije.

Podatki o izpiranju različnih zaščitnih pripravkov nakazujejo, da smo z vsemi uporabljenimi postopki prišli do istega vrstnega reda intenzivnosti izpiranja testiranih zaščitnih pripravkov. Pri vseh testih se je najbolje obnesel zaščitni pripravek Silvanolin, sledila sta mu vodna raztopina modre galice in kombinacija bora in emulzije voska montana. Najbolj pa so se iz lesa izpirale učinkovine iz lesa, prepojenega z vodno raztopino borove kisline. V povprečju se je največji delež navzetih učinkovin izpral iz lesa med izpiranjem po metodi SIST EN 84 (1996) (48 %), najmanj pa po postopku OECD (2006) (34 %). Naši rezultati nakazujejo, da nas vsi postopki pripeljejo do podobnega rezultata. Žal pa evropski strokovnjaki še niso določili kriterijev, koliko se sme izprati. Tako nam do nadaljnjega ostaja samo primerjava s pripravki, ki so že prestali zahtevna terenska testiranja.



Slika 29: Vsota izpranih učinkovin bakrovega etanolamina različnih standardov koncentracije 0,1 % (levo) in 0,5 % (desno)

5 SKLEPI

Vse tri uporabljene metode (SIST EN 84, SIST ENV 1250-2 in postopek OECD) so se izkazale za selektivne in odsevajo razlike v izpiranju med posameznimi pripravki.

Z vsemi testiranimi metodami smo prišli do istega vrstnega reda pripravkov glede na delež izpranih aktivnih učinkovin iz lesa. Največji delež biocidov smo izprali iz lesa z metodo SIST EN 84 (1996), najmanj pa z metodo OECD (2006). Za večjo primerljivost metode OECD (2006) z dejanskim stanjem bi bilo smiselno intervale izpiranja nekoliko skrajšati.

6 POVZETEK

Kemična zaščita se danes uporablja samo v primerih, kjer razkroja ne moremo preprečiti na nekemičen način. Veliko biocidov je bilo, po uvedbi direktive o biocidih, umaknjena s trga. Borove spojine so zelo učinkovit fungicid, a se žal v vlažnih razmerah izpirajo iz lesa. V bližnji prihodnosti bo Evropska komisija po vsej verjetnosti omejila tudi uporabo bakrovih spojin. Ta dejstva narekujejo razvoj novih, okolju prijaznejših zaščitnih sredstev.

Globinsko impregnirane vzorce smo izpirali po standardih SIST EN-84 (1996), SIST EN-1250-2 (1994) in OECD (2006) priporočilom. Izpiranje je pomemben test za oceno vezave v les. Uporabili smo štiri pripravke: baker-etanolaminski pripravek (CuE), vodno raztopino bakrovega (II) sulfata (CuS), borovo kislino z dodatkom emulzije montanskega voska (LGE B) in vodno raztopino borove kisline. Pri vsakem pripravku smo uporabili dve koncentraciji in sicer 0,1% in 0,5%. Delež izpranega bakra in bora smo lahko primerjali med seboj in ugotavljali odvisnosti med njimi.

Ugotovili smo, da na rezultate vezave bistveno vpliva postopek izpiranja in tudi sestava zaščitnega pripravka. Nekatere metode izpiranja so bolj selektivne kot druge.

Glede na metodo, so bili rezultati izpiranja izpranih učinkovin največji pri standardu SIST EN-84, manjša intenzivnost je bila pri standardu SIST EN-125/2, najmanjše izpiranje pa smo ugotovili pri metodi OECD.

Dodatek emulzije voska montana v vodno raztopino borove kisline je na splošno zmanjšal izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa. Ta vpliv je bil bolj izrazit pri pripravkih nizke koncentracije. Tudi pri bakru je dodatek etanolamina izpiranje zmanjšal.

7 VIRI

Baysal E. Sonmez A., Colak M., in Toker H. 2006.

Amount of leachant and water absorbtion levels of wood treated with borates and water repellents. *Bioresource Technology*, 97: 2271-2279

Becker G. 1959. Beitrag zur Kenntniser der Wirksamkeit von Borverbindungen als

Holzschutzmittel gegen Insekten und Pilze. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 12: 483-489

Creosote Stakeholder Consultation (15. 2. 2010)

<http://ec.europa.eu/environment/biocides/creosote.htm>

Eckard M., Eherrmann W., Hammerl D., Nestle H., Nutsch T., Nutsch W., Schulz P.,

Willgerodt F. 2008. Lesarski priročnik. Ljubljana, DZS: 615 str.

Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes- jutri. *Les*, 56, 6: 184-188

Humar M. 2004a. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. *Kemija v soli*, 16, 3,: 21-26

Humar M. 2004. Biocidi za les kemija v soli. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta: 9 str.

Humar M. 2009. Gradivo za predavanje. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 54 str.

Humar M. 2008. Zaščita lesa kam gremo? V: *Gradnja z lesom*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 104-107

Humar M., Pohleven F. 2006. Solution for wood preservation :

no. WO 2006/031207 A1. Geneva: World intellectual property organization,

23. marec 2006.

Jonge I. J. 1987. The efficacy of boonpreparations. International ResearchGroup
for Wood Preservation. IRG/WP3400: 7 str.

Kartal S., Yoshimura T., Imamura Y. 2004: Decay and termite resistance of
boron- treated and chemically modified wood by in situ co-polymerization of
allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA). International
Biodeterioration & Biodegradation, 53: 111-117

Kervina – Hamović L. 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

Lesar B., Kralj P., Humar M. 2007. Vpliv emulzije PVC na izpiranje bora in bakra iz lesa
ter učinkovitost delovanjem proti glivam razkrojevalkam lesa. Zbornik gozdarstva in
lesarstva, 84: 27-32

Lesar B., Kralj P., Žlindra D., Kancilija V., Humar M. 2008. Primerjava standardnih
postopkov izpiranja biocidnih učinkovin iz impregniranega lesa. Zbornik gozdarstva in
lesarstva, 86: 59-64

Lloyd J. 1996. International status of borate preservative systems. V: Second
International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives and
Pesticides: 9 str.

Lloy J. D. 1998. Borates and their biological applications. International Research
Group for Wood Preservation. IRG/WP 30178: 26 str.

Obanda D.N., Shupe T.F., Barnes H.M. 2008. Reducing leaching of boron-based

Wood preservatives - A review of research. Bioresource Technology, 99, 15: 7312-7322

OECD Proceedings 1998. Boosting Innovation: The Cluster Approach. Paris,
OECD: 427 str.

Peylo A. 1995. Auswaschung von Boraten aus chemisch geschutztem Holz. Hamburg
Universitat. 145 str.

Peylo A., Willeitner H. 1995. The problem of reducing Leachability of Boron
by Water Repellents. Holzforschung, 49: 211-216

Podlesnik B. 2007. Učinkovitost pripravkov na osnovi bora in etanolamina na lesne glive.
Diplomsko delo, univerzitetni študij. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 68 str.

Pohleven F. 2005. Zapiski iz predavanj.

Pohleven F. 2008. Zaščita lesa; zapiski iz predavanj. Ljubljana, Univerza v Ljubljani,
Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo.

Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. Nova
revija, 43, 3: 94-98

Richardson A. B. 1978. Wood Preservation. Lancaster, London, New York,
The construction Press: 238 str.

SIST EN 84. Zaščitna sredstva za les - Pospešeno staranje zaščenega lesa pred biološkim
preskušanjem - Postopek izpiranja. 1996: 7 str.

SIST EN 113. Preskusna metoda za ugotavljanje preventivne učinkovitosti zaščitnih
sredstev proti glivam odprtotosnicam - Ugotavljanje toksičnih vrednosti. 1995: 25 str.

SIST EN 335-1/2. Trajnost lesa in lesnih materialov - Definicija razredov ogroženosti pred biološkim napadom – 1. in 2. del 1992: 13 str.

SIST EN 350-2. Trajnost lesa in lesnih izdelkov - Naravna trajnost masivnega lesa - 2. del: Naravna trajnost in možnost impregnacije izbranih, v Evropi pomembnih vrst lesa. 1995: 42 str.

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

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

ZAHVALA

Ob koncu študija bi se rad najprej zahvalil svojemu mentorju, doc. dr. Mihi Humarju za strokovne in vsestranske nasvete ter mnenja, recenzentu prof. dr. Francu Pohlevnu za recenzijo in bogat nabor slik, Boštjanu Lesarju pri izvajanju testov in vsem ostalim profesorjem na Fakulteti, ki so mi kakorkoli pomagali pri diplomski nalogi.

Zahvalo izrekam tudi g. Danijelu Žlindri iz gozdarskega inštituta za opravljanje analiz Bakra ter ge. Poloni Kralj iz Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo za opravljanje analiz Borovih spojin.