

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Branko GOLEŽ

**VPLIV ČASA FIKSACIJE ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV NA OSNOVI
BAKRA IN ETANOLAMINA NA IZPIRANJE**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF TIME OF FIXATION OF COPPER-
ETHANOLAMINE BASED WOOD PRESERVATIVES ON
LEACHING**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2006

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 in v Laboratorijih za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil doc.dr. Miha Humarja in za recenzenta prof.dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Branko GOLEŽ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841.1
KG	zaščita lesa/bakrovi pripravki/izpiranje/vezava/čas
AV	GOLEŽ, Branko
SA	HUMAR, Miha (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, C. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2006
IN	VPLIV ČASA FIKSACIJE ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV NA OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA NA IZPIRANJE
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	VIII, 35 str., 8 pregl., 5 sl., 53 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Bakrove spojine so učinkoviti in zelo razširjeni fungicidi. Njihova poglavitna slabost je neustrezna vezava v les. Ta lastnost omejuje uporabo zaščitenega lesa na mestih, kjer prihaja do izpiranja aktivnih komponent. Fiksacijo bakrovih učinkovin lahko močno izboljšamo z dodajanjem aminov in karboksilnih kislin. Ugotavljali smo kako čas vezave vpliva na fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Smrekove vzorce smo, v skladu s postopkom polnih celic, impregnirali s 3 različnimi kombinacijami in koncentracijami zaščitnih pripravkov na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarnih amonijevih spojin in bora ter jim gravimetrično določili mokri navzem. Po določenem času (0, 3, 7, 14, 28 dni) kondicioniranja smo jih, v skladu s standardno metodo SIST ENV 1250/2, izpirali. Delež izpranega bakra v izpirkih smo določili z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS). Ugotovili smo, da se delež izpranega bakra prvih 14 dni zmanjšuje, nato pa zopet narašča. Prvi teden poteka vezava Cu preko etanolamina v les. Po 2 tednih pa pride bolj do izraza depolimerizacija lesnih polimerov; to povzroči etanolamin, ki na ta način vpliva na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
 DC UDC 630*841.1
 CX wood preservation/copper based preservatives/leaching/fixation/time
 AU GOLEŽ, Branko
 AA HUMAR, Miha (supervisor)/PETRIČ, Marko (reviewer)
 PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, C. VIII/34
 PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
 PY 2006
 TI INFLUENCE OF TIME OF FIXATION OF COPPER-ETHANOLAMINE BASED WOOD PRESERVATIVES ON LEACHING
 DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
 NO VIII, 35 p., 8 tab., 5 fig., 53 ref.
 LA sl
 AL sl/en
 AB Copper compounds are very effective and frequently used fungicides. Their most important disadvantage is their low fixation in wood, which decreases possibilities of use of copper impregnated timber, particularly in places where leaching of active ingredients occurs. Fixation of copper can be significantly improved with addition of amines and carboxylic acids. To find out how time influences the fixation of copper into spruce-wood samples were impregnated with 3 different preservatives in 3 different concentrations; based on copper, ethanolamine, octanoic acid, quaternary ammonium compound and boron; according to the full cell procedure. Then their retention was gravimetrically determined. After pre-determined periods of conditioning (0, 3, 7, 14, and 28 days), samples were leached according to the standard method SIST ENV 1250/2. The percentage of the leached copper in the leachates was determined with the atomic absorption spectroscopy. The results show that the percentage of the leached copper decreases in the first 14 days of fixation, later the percentage begins to increase again. In the first week copper binds via ethanolamine into wood. But after 2 weeks, depolymerisation of wood polymers caused by ethanolamine becomes more prominent and thus influences leaching.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 TRAJNOST IN ODPORNOST LESA	3
2.2 ZAŠČITA LESA	5
2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev	5
2.3 KEMIČNA ZAŠČITA LESA	7
2.3.1 Razvrščanje kemičnih zaščitnih sredstev	8
2.3.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva	8
2.3.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva	9
2.4 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA	12
2.4.1 Baker kot element in njegovo delovanje	12
2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra	12
2.4.3 Toleranca gliv na baker	13
2.4.4 Vezava bakra v les z amini	14
2.4.5 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo bakra v les	16
2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD	17
2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS)	17
3 MATERIALI IN METODE	19
3.1 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN VZORCEV	19
3.1.1 Priprava mešanic zaščitnih pripravkov	19
3.1.2 Priprava vzorcev	21
3.2 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA	21

3.2.1	Vakuumski postopek impregnacije	21
3.2.2	Določanje navzema	21
3.2.3	Fiksacija pripravkov	22
3.3	IZPIRANJE BAKRA	22
3.4	KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA	23
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	24
4.1	MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	24
4.2	IZPIRANJE BAKRA V ODVISNOSTI OD ČASA FIKSACIJE	25
4.2.1	Vpliv koncentracije na vezavo bakrovih pripravkov v les	25
4.2.2	Vpliv sestave zaščitnih pripravkov na vezavo bakrovih učinkovin v les	27
4.2.3	Vpliv časa na vezavo bakrovih učinkovin v les	28
5	SKLEPI	30
6	POVZETEK	31
7	VIRI	32
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa	4
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje	4
Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov	19
Preglednica 4: Vrstni red dodajanja sestavin v zaščitni pripravek	20
Preglednica 5: Sestava zaščitnih sredstev ($c_{Cu} = 0,5\%$)	20
Preglednica 6: Redčenje zaščitnih pripravkov	20
Preglednica 7: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov	24
Preglednica 8: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od časa fiksacije in koncentracije	28

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Biotični in abiotični razkrojevalci lesa (Kervina – Hamović, 1990)	3
Slika 2: Strukturna formula etanolamina (EA)	15
Slika 3: Povprečni mokri navzem pri vzorcih, vakumsko impregniranih z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki	26
Slika 4: Delež izpranega bakra iz smrekovega lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki po sedmih dneh fiksacije	26
Slika 5: Delež izpranega bakra iz lesa, impregniranega s pripravki CuE, CuEO in CuEOQ, po 28 dneh fiksacije	27

1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih dvajsetih letih zgodilo več sprememb kot prej v dvesto letih. Eden glavnih razlogov za spremembe je okoljska osveščenost. Ker je les edini cenovno dostopen obnovljiv gradbeni material, se bo njegova vloga v primerjavi z drugimi materiali v gradbeništvu povečevala, s tem pa tudi pomen zaščite lesa. Številne študije, ki so jih izvedli strokovnjaki, dokazujejo, da je zaščiten les z okoljskega stališča eden najbolj primernih gradbenih materialov (Hillier in Murphy, 2000). Na podlagi teh dejstev lahko sklepamo, da je prihodnost zaščite lesa perspektivna (Humar, 2004a).

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

Uporaba kemične zaščite lesa za podaljšanje trajnosti lesa je ustaljena metoda. Najučinkovitejšo zaščito dosežemo predvsem z globinsko prepojitvijo lesa oziroma impregnacijo. Ker pa kemična zaščitna sredstva lahko delujejo škodljivo na človeka in onesnažujejo okolje, jih uporabljamo čim manj. Med nekemijske uvrščamo naslednje ukrepe: izbira primerno odpornih drevesnih vrst glede na uporabo in konstrukcijske ukrepe. Kemijska zaščita se uporablja le v primeru, kjer lesa ne moremo obvarovati na konstrukcijski ali drug okolju prijazen način.

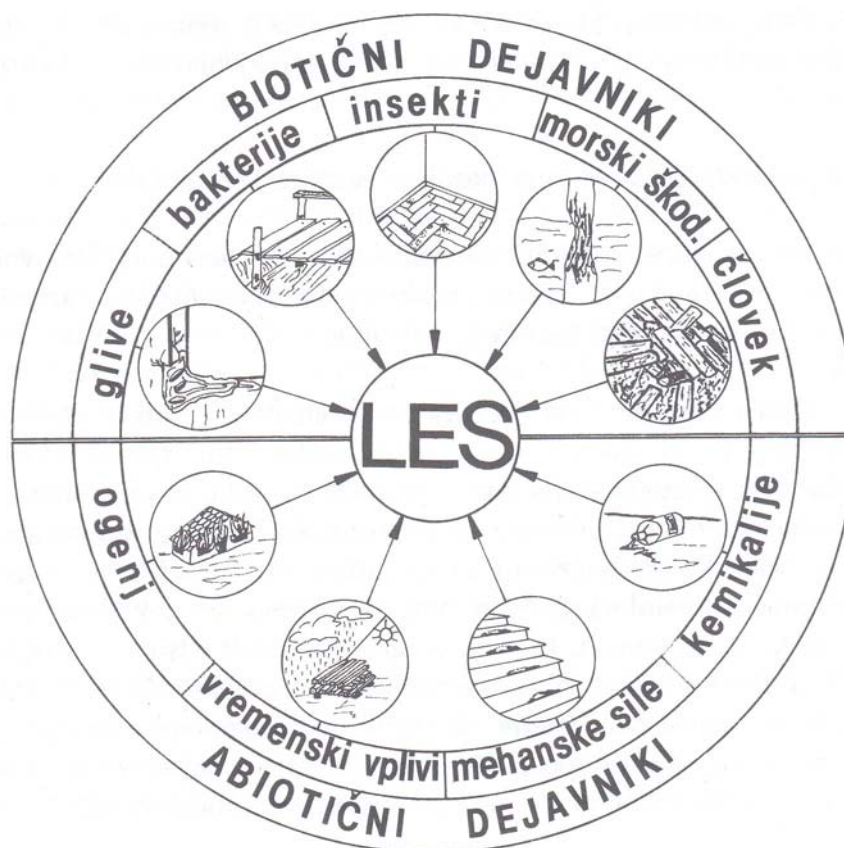
Klasični zaščitni pripravki za les se zaradi vedno večjih okoljevarstvenih pritiskov umikajo iz splošne uporabe. Predmet intenzivnih raziskav zadnjih let je vezava bakrovih spojin v les brez dodatka kroma. Ena od možnih rešitev je uporaba vodne raztopine amoniaka. Zaradi ostrega vonja, draženja sluznice in neprimerne videza lesa, se pripravki na osnovi amoniaka niso uveljavili. Amoniak so nadomestila zaščitna sredstva na osnovi bakra in etanolamina. Kljub 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, optimalen čas vezave pa še ni znan. Ti podatki so zelo pomembni za uporabnika, saj lahko bistveno vplivajo na kvaliteto zaščite in obratne stroške impregnacijske postaje. Namen diplomske naloge je bil ugotoviti optimalen čas vezave zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina. Pričakovali smo, da bo vezava pripravkov na osnovi bakra in etanolamina hitrejša od klasičnih pripravkov na osnovi bakra in kroma.

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 delujejo mehansko, fizikalno in kemijsko. Med abiotične dejavnike prištevamo ogenj, vremenske vplive (UV žarke, visoke in nizke temperature, vlago, veter), kemikalije, pline. Največji destruktor med abiotičnimi dejavniki je ogenj, saj uniči ogromne količine lesne mase. Med biotične dejavnike prištevamo bakterije, glive in insekte. Najpomembnejši biotični vzrok razgradnje v našem podnebnem pasu so glive razkrojevalke lesa. Razkroj je v naravi normalen in nujno potreben proces, ker se tako zagotovi naravno kroženje snovi. Za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehiter in nezaželen, zato ga želimo upočasniti.



Slika 1: Biotični in abiotični razkrojevalci lesa (Kervina – Hamović, 1990)

Z uporabo kemičnih in nekemičnih postopkov zaščite lahko proces razgradnje upočasnimo. Nekemični postopki imajo vedno prednost pred kemičnimi postopki zaradi dejstva, da lahko ta sredstva škodljivo delujejo na človeka in onesnažujejo okolje. Vrsto zaščitnega pripravka in način zaščite izberemo glede na mesto uporabe lesa in naravno odpornost lesa. Zato glede na mesto uporabe ločimo pet evropskih razredov izpostavitve lesa (SIST EN 335 - 1/2, 1992) (preglednica 1).

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve (SIST EN 335 – 1/2, 1992)

Razred izpostavitve	Izpostavitveni položaj	Vlaženje	Vsebnost vlage
I.	Nad tlemi, pokrito	Stalno suho	Pod 20%
II.	Pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	Občasno močenje	Občasno nad 20%
III.	Nad tlemi, nepokrito	Pogosto močenje	Pogosto nad 20%
IV.	V tleh ali v vodi	Stalno izpostavljen močenju	Stalno nad 20%
V.	V morski vodi	Stalno izpostavljen močenju morske vode	Stalno nad 20%

Vsak izmed navedenih razredov zahteva tudi primerno stopnjo zaščite, glede na potencialne škodljivce, ki ogrožajo les v posameznem razredu izpostavitve (preglednica 2). Les, ki se nahaja v III. in IV. razredu izpostavitve mora biti še posebej odporen na izpiranje, saj je najbolj izpostavljen vlaženju, kakor tudi lesnim škodljivcem.

Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335 – 1/2, 1992)

Razred izpostavitve	Izpostavitveni položaj	Povzročitelj ogroženosti			
		Insekti	Glive	Izpiranje	Modrivke
I.	Nad tlemi, pokrito	+	-	-	-
II.	Pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	+	+	-	-
III.	Nad tlemi, nepokrito	+	+	+	-/+
IV.	V tleh ali v vodi	+	+	+	+
V.	V morski vodi	+	-	+	-

2.2 ZAŠČITA LESA

2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev

Že stari Grki in Rimljani so les pred biološkim razkrojem zaščitili s potapljanjem v morsko ali osoljeno vodo in z obžiganjem površine lesnih izdelkov. V starem Egiptu so že uporabljali različne anorganske soli in arzen za mumificiranje in zaščito predmetov, ki so jih prilagali umrlim.

Z 19. stoletjem pa se začne zaščita lesa zelo hitro razvijati. Pričeli so uporabljati vodotopne anorganske soli. Leta 1832 je Kyan uvedel postopek potapljanja lesa v raztopino zelo strupenega živosrebrovega klorida (kyanizacija). Šest let kasneje (1838) je Moll patentiral uporabo katranskega olja. To leto predstavlja začetek industrijske zaščite lesa, saj je Bethell razvil metodo globinske impregnacije s kreozotnim oljem za zaščito železniških pragov (Humar, 2003; Kervina-Hamović, 1990). Že naslednje leto pa je Boucherie patentiral metodo, s katero je vodo v svežem posekanem lesu nadomestil z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (Humar, 2002). Velika slabost tega sredstva je bila slaba fiksacija v les in s tem tudi velika izpirljivost iz lesa. Leta 1902 je Rüpping patentiral metodo zaščite lesa praznih celic s kreozotnim oljem.

Eno najpomembnejših zaščitnih sredstev na osnovi bakrovih soli je bil ACZOL, ki je bil razvit leta 1907. Sestavljen je bil iz fenola, bakrovih in cinkovih spojin in amoniaka. Amoniak je imel vlogo topila in ko je le-to izhlapelo, so v lesu ostali netopni bakrovi in slabo topni cinkovi kompleksi (Hughes, 1999). Veliko prelomnico v razvoju zaščitnih pripravkov za les prinese leto 1913, ko je Bruning odkril, da kromove spojine bistveno izboljšajo vezavo aktivnih komponent. Prvi znani komercialni pripravek na osnovi bakrovega(II) sulfata in natrijevega dikromata je leta 1926 patentiral Gilbert Gunn. Les, zaščiten s tem pripravkom, žal ni bil odporen proti termitom in tolerantnim izolatam lesnih gliv, kar je omejevalo uporabo v angleških kolonijah (Humar in Pohleven, 2003). Leta 1933 pa je indijski vladni raziskovalec Sonti Kamesan odkril, da krom ne fiksira le bakrovih spojin temveč tudi arzenove. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo CCA pripravek. Les po impregnaciji s CCA solmi postane rjavo zelene

barve. Uporaba arzena za zaščito lesa se danes opušča. Glavni razlog je velika vsebnost težkih kovin v impregniranem lesu, ki škodijo zdravju in predstavljajo velik problem pri odsluženem lesu. Vendar se CCA, kljub škodljivemu učinku, v nekaterih državah EU še vedno uporablja za zaščito telekomunikacijskih drogov, infrastrukture in lesa v stiku z morsko vodo (Humar in Pohleven, 2005). Kasneje je arzen zaradi škodljivih učinkov zamenjal bor in pripravek so poimenovali CCB. Vezava bakra v tej kombinaciji ni tako učinkovita, zato je izpiranje nekoliko večje kot pri CCA. V skandinavskih deželah so zato arzen nadomestili s fosforjem (Jermer in sod., 2004).

Naslednje generacije zaščitnih sredstev za les bo narekovala predvsem okoljska ozaveščenost. Ta je tudi že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju manj škodljivih biocidov brez vsebnosti težkih in strupenih kovin ter topil. Na trgu je že nekaj let dostopen termično modificiran, v zadnjem času pa tudi acetiliran les. Tak les ima številne prednosti, žal pa zaenkrat večji razmah preprečuje relativno visoka cena (Preston, 2000).

2.3 KEMIČNA ZAŠČITA LESA

S kemično zaščito les umetno konzerviramo, tako da pred njegovo uporabo vanj vnesemo potrebno količino kemičnih snovi, ki ga varujejo pred škodljivimi dejavniki. Ker je les hrana za številne lesne škodljivce, postane s kemično zaščito les za škodljivce strupen ali vsaj odbijajoč (Kervina–Hamović, 1990).

Na voljo imamo več načinov zaščite lesa:

- preventivna zaščita (les še ni v uporabi in še ni poškodovan),
- naknadna zaščita (lesni masi obnovimo kemično zaščito ali pa nezaščitenemu lesu dodamo sredstva za podaljšanje trajnosti),
- kurativna ali represivna zaščita lesa (les je že napaden z lesnimi škodljivci).

Pred postopkom kemične zaščite lesa je potrebno izbrati ustrezen postopek in pravilno kemično sredstvo, s katerim les zaščitimo. Z ustreznim postopkom želimo doseči čim boljše penetracijo zaščitnega sredstva v les. Pri enostavnejših postopkih je impregnacija slabša kot če uporabimo zahtevnejše postopke impregnacije. Tudi najboljše kemično sredstvo je brez učinka, če ni dovolj globoko in v zadostni količini prepojilo lesa (Kervina–Hamović, 1990).

Postopki zaščite lesa:

- premazovanje,
- brizganje,
- oblivanje,
- potapljanje,
- osmozni postopek,
- Boucheri postopek,
- Kotelski postopki (Bethellov postopek, Rüpingov postopek, Lowryjev postopek, postopek dvojnega vakuuma, oscilacijski postopek, plinski postopek, superkritični postopek).

2.3.1 Razvrščanje kemičnih zaščitnih sredstev

Glede na vrsto kemične spojine lahko zaščitna sredstva za les razdelimo na organska in anorganska. Glede na delovanje pa na insekticide, fungicide in sredstva s kombiniranim delovanjem (Pohleven in Petrič, 1992).

2.3.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva

Med klasična kemična zaščitna sredstva uvrščamo:

Kreozotno olje: V preteklosti so ga pridobivali s suho destilacijo premogovega katrana, danes pa se ga pridobiva z destilacijo nafte. Ima dobre fungicidne in insekticidne lastnosti, je netopen v vodi in se praktično ne izpira iz lesa. Ima slabo lastnost, da se med postopkom impregnacije sproščajo strupeni hlapi, po koncu življenjske dobe pa postane poseben odpadek.

Bakrov sulfat ali modra galica ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$): Je fungicid modre barve, ki se izpira in deluje korozivno. Uporablja se v kombinaciji s kromovimi, arzenovimi, borovimi solmi lahko pa tudi kot samostojen fungicid.

Zaščitna sredstva na osnovi kroma: Krom dodajamo v zaščitna sredstva kot sredstvo za vezavo biocidnih substanc v lesu. Ta sredstva so CCA (baker – krom – arzen), CCB (baker – krom – bor), CCP (baker – krom – fosfor), CCFP (baker – krom – fluoroborat). Šestvalentni kromovi ioni so med postopkom impregnacije strupeni, kar pomeni veliko nevarnost za okolje in človeka. V stiku z lesom pa se reducirajo in postanejo nestrupeni. Med mikrobiološko razgradnjo lahko zopet preidejo v prvotno šestvalentno obliko in zato predstavlja les zaščiten s temi pripravki tempirano bombo za okolje (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morrell, 1992; Eaton in Hale, 1993).

Zaščitna sredstva na osnovi bora: Ta zaščitna sredstva delujejo toksično za večino ksilofagnih insektov in gliv. So brez vonja, ne izparevajo, ne spreminjajo barve in mehanskih lastnosti, izboljšajo protipožarne lastnosti lesa, žal pa se iz lesa izpirajo.

Lindan: Je izrazit želodčni strup in dihalni insekticid. Uporablja se predvsem za zatiranje insektov, v preventivni zaščiti ga kombinirajo s fungicidi. Zaradi svoje kancerogenosti in vplivu na plodnost, je pri nas ob leta 1988 prepovedan.

Kovinski naftenati: Delujejo kot fungicidi in termiticidi, ne delujejo pa insekticidno. So vodo-odbojni in za človeka manj toksični. Slabo je, da obarvajo les in so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992).

Pentaklorofenol (PCP): Kristalna sol, ki je topna v mineralnih oljih in organskih topilih. Odlično deluje fungicidno in delno insekticidno, dobro se veže v les. Zaradi škodljivih vplivov na človeka ni primeren za notranjo uporabo. Zaradi rakotvornosti je njegova uporaba pri nas od leta 1989 prepovedana, v Evropi pa so njegovo uporabo močno omejili ali prepovedali.

2.3.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva

Novejša kemična zaščitna sredstva so okolju prijaznejša in zdravju manj škodljiva. Posebna pozornost je posvečena topilom. Naravno in okolju prijazno topilo je voda. Ker pa se žal vsa sredstva ne topijo v vodi, se uporabljajo druga naravna topila, kot je terpentinsko olje in alkoholi, ki so bolj primerni kot sintetična topila (Pohleven in Petrič, 1992).

Novejša kemična zaščitna sredstva so:

- piretrini in piretroidi,
- triazoli,
- karbamati,
- izotiazoloni,
- bakrov kompleks Cu – HDO,
- alkilamonijeve spojine (AAC)

Piretrini in piretroidi: Piretrini so naravni biocidi, ki jih v cvetni glavici akumulira rastlina bolhač (*Tanacetum cinerariifolium*). So mešanica šestih estrov krizantemske in piretrinske

kislina in učinkovito delujejo na širok spekter žuželk. Ker so manj strupeni za sesalce, se poleg zaščite lesa, uporabljajo še v kmetijstvu, hortikulturi in veterini.

Naravni piretrini so manj strupeni za sesalce, žal so tudi manj stabilni. Njihovo pridobivanje je bistveno dražje, kot sinteza piretroidov.

Piretroidi so sintetični piretrini. Njihova značilnost je visoka stopnja kontaktne toksičnosti za večino ksilofagnih insektov, dobra obstojnost v lesu, so biorazgradljivi, šibkega vonja. Največja predstavnik sta deltametrin in permetrin, ki ju najdemo v večini insekticidov, ki jih uporabljamo doma (Biokil, Pips,...). Piretroidi so uspešno nadomestili prepovedan lindan, saj so manj toksični za sesalce, učinkujejo pri manjših koncentracijah in se ne bioakumulirajo v organizmih kot lindan (Unger in sod., 2001).

Triazoli: So fungicidi, ki v les dobro prodrejo in se iz njega ne izpirajo. Triazoli so zelo uspešno nadomestili prepovedan pentaklorofenol. Topni so v vodi in organskih topilih, kompatibilni s piretroidi, ekološko sprejemljivejši kot pentaklorofenol, so biorazgradljivi in nevarni za vodne organizme. Za zaščito lesa je v uporabi vodotopen propiconazol in v organskih topilih topen tebuconazol, ki se ne izpirata iz lesa in sta stabilna (Unger in sod., 2001).

Karbamati: Najpomembnejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat). IPBC učinkovito preprečuje razvoj gliv in plesni na zaščitenem lesu. Uporablja se predvsem za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva, dodajajo pa jih tudi barvam in lakom za zunanjo uporabo. IPBC je trenutno eden izmed okoljsko najprimernejših organskih fungicidov (Humar, 2004b).

Izotiazoloni: Izotiazolone so najprej uporabljali kot dodatek (konzervans) kozmetičnim pripravkom (kreme, ličila). Kasneje pa so ugotovili, da bi jih lahko uporabili za zaščito lesa, saj imajo dobre fungicidne in baktericidne lastnosti, so biološko razgradljivi, kar je še posebej pomembno za odpaden zaščiten les, ki ga umaknemo iz uporabe.

Bakrov kompleks Cu – HDO: Je fungicid, v alkalnem okolju topen v vodi, v kislem pa netopna sol. V les se veže s kristalizacijo zaradi spremembe vrednosti pH impregniranega lesa, zato ne potrebuje komponent za vezavo. Cenovno je primerljiv s klasičnimi pripravki in je alternativa klasičnim zaščitnim sredstvom na osnovi baker – krom (Unger in sod., 2001; Lebow, 2004).

Alkilamonijeve spojine(AAC): Delimo jih v dve skupini. V prvo spadajo primarni, sekundarni in terciarni amini, v drugo pa kvartarne amonijeve soli. Zaradi prepovedi uporabe kromovih soli za zaščito lesa so jih pričeli dodajati k vodotopnim bakrovim spojinam za boljšo fiksacijo. V kombinaciji z bakrom jih uporabljamo tudi v zemlji, veliko se uporabljajo za konstrukcije (ostrejšja ograje). AAC spojine se dandanes veliko uporablja za zaščito lesa. Imajo širok spekter delovanja, saj delujejo fungicidno, baktericidno, termiticidno in algicidno ter imajo nizko toksičnost za sesalce (Humar, 2004b).

2.4 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA

2.4.1 Baker kot element in njegovo delovanje

Baker je potreben za delovanje metabolnih procesov gliv in je eden izmed sedmih bistvenih elementov, ki so potrebni za rast gliv in rastlin (Gupta, 1979). V naravi je baker zelo pogost in se nahaja v različnih oblikah. Oblika, v kateri nastopa baker, je odvisna od mnogih faktorjev, kot so: vrednost pH, redoks potencial, vrsta tal oziroma sedimentov, trdota vode in prisotnost organizmov (Flemming in Trevors, 1989).

Bakrova aktivna komponenta deluje fungicidno, če je raztopljena v vodnem okolju. Še ne raztopljene bakrove spojine bakra pa delujejo kot rezervoar, iz katere se po potrebi sprošča baker v biološko aktivno komponento.

Baker lahko pri višjih koncentracijah v živih celicah povzroči hude poškodbe. Te poškodbe z oksidacijo funkcionalnih skupin blokirajo delovanje encimov (Lukens, 1971), reagirajo z nekaterimi drugimi pomembnimi kovinami ali negativno vplivajo na permabilnost membrane celic (Hughes, 1999). Stopnja poškodbe je odvisna od organizma, oblike bakrove spojine in njene koncentracije ter različnih fizikalno – kemijskih vplivov (Humar in Pohleven 2005). Pri večini zastrupitev se najprej poškoduje celična membrana. Ko membrana ni več selektivno prepustna, lahko v celico vdrejo druge snovi iz okolice (Cooney in sod., 1989).

2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra

Bakrovi pripravki se že več kot 200 let uporabljajo za zaščito lesa. Zaščitna sredstva na osnovi bakra ščitijo les pred glivami in algami. Zelo učinkovito preprečujejo morskim škodljivcem vsidranje na podvodne dele ladij in na konstrukcije iz lesa. Letna poraba zaščitnih sredstev na osnovi bakra je več kot 100.000 ton (Hughes, 1999; Preston, 2000). Poraba pa dandanes še narašča. Zato obstaja več razlogov:

- bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah učinkoviti proti glivam, algam in bakterijam, na višje rastline ne vplivajo, v nizkih koncentracijah so celo potrebni za njihov razvoj (Gupta, 1979),
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in sorazmerno varna v primerjavi z drugimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997),
- prepoved, oziroma strožji nadzor nad nekaterimi klasičnimi organskimi biocidi za les, zaradi strupenosti ali njihove okoljske neprimernosti (pentaklorofenol, DDT, lindan, kreozotno olje, organokositrovi pripravki) (Pohleven, 1998),
- in hiter razvoj dežel tretjega sveta ter s tem povezano povečanje potrebe po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

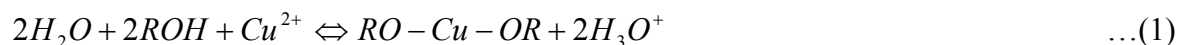
2.4.3 Toleranca gliv na baker

Kot je bilo že omenjeno, se za zaščito lesa že zelo dolgo uporabljajo zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin. V zadnjem času pa so se začele pojavljati glive, ki lahko razkrajajo tudi z bakrovimi pripravki zaščiten les. Toleranca posameznih vrst gliv je že dolgo znana (Hirt, 1949; Zabel, 1954; Da Costa, 1959), kljub temu pa še ni v celoti pojasnjen mehanizem tolerance (Tsunoda in sod., 1997; Pohleven in sod., 1999). Toleranca gliv na baker močno variira med posameznimi vrstami in med posameznimi izolati (Zabel, 1954; Da Costa, 1959). Woodward in De Groot, (1999) poročata, da je toleranca posamezne vrste ali seva odvisna tudi od sestave pripravka, s katerim smo les zaščitili. Velik vpliv na strupenost bakra za glive ima tudi vrednost pH rastišča. Zaradi omenjenega dejstva se v bakrove pripravke dodaja sredstva, ki zagotavljajo zaščito proti vsem vrstam gliv (Benedik, 2002). Baker je za glive manj toksičen pri kislih vrednosti podlage (pH 2), kot pri nevtralnih vrednostih (Starkey, 1973). Tolerantnost na zvišane koncentracije bakra se pri glivah bele trohnobe načeloma pojavlja manj pogosto kot pri glivah rjave trohnobe (Tsunoda in sod., 1997).

2.4.4 Vezava bakra v les z amini

Baker najpogosteje uporabljamo kot bakrov(II) sulfat ali bakrov(II) oksid. Baker v odsotnosti veziv z lesom ne reagira, temveč se nanj le absorbira in se zaradi tega iz njega tudi izpira. Zaradi izpiranja so začeli dodajati krom, vendar je krom zaradi okoljevarstvenih vidikov danes vedno bolj nezaželen. Zato danes kromove spojine nadomeščamo z amini ali vodnimi raztopinami amoniaka (Häger in sod., 2001). Amonijak se zaradi neprijetnega vonja, dražečega učinka na oči in sluznico ni uveljavil. Nadomestili so ga amini, ki omogočajo reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa (Hughes, 1999). Pri tem lahko poteče reakcija, navedena v spodnji enačbi (1):

Enačba 1: Reakcija med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa



Posledica te reakcije je znižanje vrednosti pH raztopine, oziroma njeno zakisanje med postopkom impregnacije (Hughes, 1999). Količina zreagiranega bakra je odvisna od vrednosti pH raztopine in koncentracije bakra. Če je koncentracija bakra v raztopini nizka, je vrednost pH nekoliko bližja nevtralni vrednosti, raztopina postane manj kislina in del bakra se med impregnacijo ne veže v les, temveč obori v obliki bakrovega hidroksida. K temu prispeva svoj delež tudi les, ki je rahlo kisel in ima veliko pufersko kapaciteto (Albert in sod., 1993).

O vezavi in reakcijah med amini, bakrom ter lesom je v primerjavi z baker – kromovimi pripravki zelo malo znanega. Amini so derivati amoniaka in nastanejo ob zamenjavi enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 1999). Amini naj bi iz lesa izhlapeli, pri čemer se v lesu tvorijo slabo topne bakrove spojine. Novejše raziskave pa kažejo, da amini iz lesa ne izhajajo v celoti, temveč jih del reagira tudi z lesom. Baker se veže na lignin, nekaj pa ga reagira tudi z ekstraktivi in hemicelulozami, le malo pa s celulozo (Humar in sod., 2003).

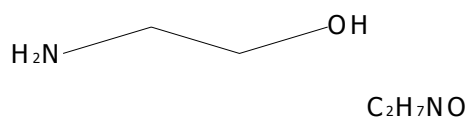
Ob prisotnosti aminov se fiksacija bakra v les močno izboljša. V literaturi smo zasledili tri možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev:

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

Zadnja oblika velja za zaščitna sredstva na osnovi močno hlapnega amoniaka in ni pomembna za manj hlapne amine. Ti amini imajo višje vrelišče in zato iz lesa nikoli povsem ne izhlapijo.

Velik vpliv na vezavo zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov ima tudi vrednost pH. Od vrednosti pH je odvisno, kako hitra je reakcija med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Več bakra se absorbira ob višjih vrednostih pH kot pri nižjih (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000).

Najpogosteje se za fiksacijo bakra v les uporablja etanolamin. Etanolamin je brezbarvna tekočina, ki je zelo bazična, viskozna ($\rho_{EA}=1,016$ kg/l), higroskopska in se zelo dobro meša z vodo. O kancerogenosti etanolamina ni podatkov, kljub temu sodi med zdravju škodljive snovi (LD_{50} 1720 mg/kg) (slika 2) (Allen in sod., 1992; Lewis, 1992).



Slika 2: Strukturna formula etanolamina (EA)

2.4.5 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo bakra v les

Etanolamin kot tudi oktanojska kislina zmanjšujeta izpiranje bakra iz lesa, medtem ko dodajanje borovih in kvartarnih amonijevih spojin poslabšata vezavo bakra v les (Jecl, 2005). Etanolamin kemijsko reagira s komponentami lesa in bakrom ter poveča njegovo vezavo v les. Oktanojska kislina pa deluje hidrofobno in še dodatno zmanjša izpiranje.

Temperatura sušenja (fiksacije) prav tako vpliva na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Pri impregniranih vzorcih, sušenih pri višjih temperaturah (75°C in 103°C) so določili slabšo vezavo, kot pri impregniranih vzorcih, sušenih pri nižjih temperaturah (25°C in 50°C). Najverjetneje je glavni krivec za to etanolamin, ki pri nižjih temperaturah povzroča depolimerizacijo, pri višjih temperaturah pa je ta proces še hitrejši in bolj izrazit (Karlo, 2006).

Na učinkovitost vezave vpliva tudi drevesna vrsta. 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 les listavcev (Jecl, 2005).

Tudi različni postopki impregniranja različno vplivajo na vezavo bakra v les. Iz vzorcev, impregniranih s kotelskimi postopki ali s potapljanjem, se v povprečju izpere bistveno manjši delež bakra kot pri premazanih vzorcih. Pri vzorcih, ki so le premazani, je večina biocidov ostala na površini lesa, medtem ko pri impregniranju in potapljanju zaščitno sredstvo prodre globlje in je s tem tudi manj podvrženo izpiranju (Jecl, 2005).

Pripravki z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin bolje prodrejo v les kot tisti z nižjo. Vzrok temu je večji delež etanolamina, ki zmanjšuje površinsko napetost zaščitnega pripravka in topi smolo, zato ti pripravki bolje prodrejo v les. Vendar se je iz vzorcev, premazanih s pripravki nižjih koncentracij, izpral manjši delež bakra kot iz vzorcev, ki so vsebovali višje koncentracije aktivnih učinkovin (Jecl, 2005).

2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD

2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS)

AAS 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 2).

Enačba 2: Zveza med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe

$$A = \log(P_0 / P) = a \times b \times c \quad \dots(2)$$

P_0	intenziteta vpadne svetlobe
P	intenziteta izhodne svetlobe
a	absorptivnost
b	dolžina poti
c	koncentracija medija
A	absorbanca

Ta pogoj velja samo za nižje koncentracije. Pri višjih pride do prevelikega vpliva medmolekulskih 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. Spektre AAS izračunamo s pomočjo računalnika in naslednjih pripomočkov:

- vir svetlobe;
- monokromator;
- gonilnik;
- fotopomnoževalka;
- računalnik kot dekođer.

3 MATERIALI IN METODE

Namen naloge je bil določiti optimalen čas fiksacije zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina. Pripravili smo pripravke, sestavljene iz bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, oktanojske kisline ter borove spojine v različnih koncentracijah. Smrekove vzorce smo zaščitili po postopku polnih celic. Po določenih časih (0, 3, 7, 14, 28 dni) kondicioniranja smo vzorce izpirali v skladu z nekoliko modificirano standardno metodo SIST ENV 1250/2 (ECS, 1994). Na koncu smo v izpirkih z metodo atomske absorpcijske spektroskopije določili koncentracijo bakra ter izračunali deleže izpranega bakra.

3.1 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN VZORCEV

3.1.1 Priprava mešanic zaščitnih pripravkov

Zaščitne pripravke smo pripravili na osnovi predhodnih raziskav (Gorše, 2005; Jecl, 2005). Uporabili smo tri različne kombinacije, z namenom pridobiti čim več informacij o vezavi bakra v les. Uporabljene sestavine so predstavljene v preglednici 3.

Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov

Sestavine	Oznaka	Kemijska formula	Molska masa (g/mol)
Bakrov(II) sulfat	CuS	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	249,0
Etanolamin	EA	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	61,1
Kvartarna amonijeve spojina*	Q	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CINR}$	169,4
Topbor	B	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$	412,5
Oktanojska kislina	OK	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144,2
Destilirana voda	DV	H_2O	18,02

* alkil dimetil benzil amonijev klorid (QUAT)

Izračunali smo maso posameznih sestavin za določen zaščitni pripravek. To maso smo z analitsko tehtnico natehtali v čašo in prelili z destilirano vodo. Zaradi boljšega mešanja smo še posebej določili vrstni red dodajanja sestavin (preglednica 4). Pripravili smo po 800 g posameznega zaščitnega pripravka. Sestava posameznih zaščitnih pripravkov je razvidna v preglednici 5.

Preglednica 4: Vrstni red dodajanja sestavin v zaščitni pripravek

Zaščitni pripravek	Vrstni red dodajanja posameznih sestavin							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CuE =	EA+	DV+	CuS+	DV	/	/	/	/
CuEO =	EA+	DV+	CuS+	OK+	DV	/	/	/
CuEOQ=	EA+	DV+	Q+	DV+	CuS+	OK+	B+	DV

Preglednica 5: Sestava zaščitnih sredstev ($c_{cu} = 0,5\%$)

Zaščitni pripravek	CuS	EA	OK	B	QUAT	DV	Σ
CuE	15,72 g	23,08 g				761,20 g	800 g
CuEO	15,72 g	23,08 g	3,24 g			757,96 g	800 g
CuEOQ	15,72 g	23,08 g	3,24 g	9,08 g	4 g	744,88 g	800 g

Po končanem tehtanju smo vse tri kombinacije zaščitnih pripravkov postavili na magnetni mešalnik, da so se sestavine dobro premešale ter raztopile. Zaščitna pripravka z nižjima koncentracijama bakra (0,25 % in 0,05 %) smo pripravili z redčenjem, kot predstavlja preglednica 6.

Preglednica 6: Redčenje zaščitnih pripravkov

Koncentracija Cu (%)	CuE	DV	CuEO	DV	CuEOQ	DV
0,50	500 g	0 g	500 g	0 g	500 g	0 g
0,25	250 g	250 g	250 g	250 g	250 g	250 g
0,05	50 g	450 g	50 g	450 g	50 g	450 g

Pri pripravi zaščitnih pripravkov za impregnacijo smo rabili 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) in
- magnetno mešalo z magneti (IKA colorsquid).

3.1.2 Priprava vzorcev

Vzorci so bili narejeni po zahtevi standarda SIST EN 113 (1996). Vzorci so bili zdravi, brez grč in razpok, madežev, smolnih žepkov, trohnobe, mehanskih poškodb ali kakih drugih napak. Leseni vzorci so bili dimenzij: 50 mm × 25 mm × 15 mm (± 0,5 mm) in izdelani so bili iz naravno posušene beljave smrekovine. Letnice so potekale pod kotom 45 ° na osnovno ploskev. Za poskus smo pripravili 270 vzorcev s skobljanimi površinami in brušenimi robovi.

3.2 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA

3.2.1 Vakuumski postopek impregnacije

Impregnacija je potekala po postopku polnih celic v vakuumsko/tlačni komori proizvajalca Kambič. Vzorce smo pred impregnacijo stehtali. Po tehtanju smo po šest vzorcev zložili v 500 mL čašo, jih pokrili s plastično mrežico in obtežili z utežmi ter prelili z zaščitnim sredstvom. Vsakič smo uporabili po devet čaš, vsaka pa je bila označena glede na uporabljen zaščitni pripravek in koncentracijo. V komoro smo vstavili vseh devet čaš hkrati. Nato smo vzpostavili podtlak 0,5 bar. Po 20. minutah smo podtlak zvišali na 0,7 bara in ga vzdrževali še pet minut. Vakuum smo vzpostavljali postopoma, saj lahko pri prehitro vzpostavljenem podtlaku pride do kipenja zaščitnega sredstva. Po vakuumiranju smo izenačili tlak z zunanjim, nato smo vzpostavili še nadtlak (5 bar). Po 10 minutah smo tlak v komori izenačil z zunanjim, vzorce pa pustili namakat v pripravku še nadaljnjih 80 minut. Čas impregniranja je znašal dve uri. Po impregnaciji smo vzorce vzeli iz čaš in jih narahlo obrisali s papirnato brisačo, nato smo jih stehtali in izračunali mokri navzem.

3.2.2 Določanje navzema

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki jo les vpije pri postopku impregnacije in ga izražamo v enotah, ki jih določa oblika lesnega izdelka. Poznamo suhi in mokri navzem. Suhi navzem se določa potem, ko je topilo izhlapelo. Mokri navzem pa se določa takoj po

impregnaciji in predstavlja celotno količino navzetega zaščitnega pripravka. Mokri navzem smo določili gravimetrično (3).

Enačba 3: Mokri navzem impregniranih vzorcev lesa

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

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

m_1 masa vzorca pred impregniranjem (kg)

m_2 masa vzorca po impregniranju (kg)

V volumen vzorca (m^3)

3.2.3 Fiksacija pripravkov

Po končani impregnaciji smo vzorce pustili 0, 3, 7, 14, 28 dni, da se je pripravek fiksiral v les. Po preteku določene dobe smo pričeli z izpiranjem. Ta del je bil najpomembnejši del naše naloge, saj smo želeli osvetliti vpliv časa na kvaliteto vezave bakrovih-etanolaminskih pripravkov v les.

3.3 IZPIRANJE BAKRA

Izpiranje bakra smo izvedli po prirejeni standardni laboratorijski metodi SIST ENV 1250/2. Čela suhih vzorcev smo pred izpiranjem zaščitili z raztaljenim parafinom. Zaradi boljše zaščite pred pretiranim izpiranjem zaščitnih pripravkov s čel smo raztaljeni parafin nanесли dvakrat. Po tri vzorce smo zložili v čaše, jih obtežili in prelili s 300 mL destilirane vode. Pripravljene čaše smo postavili na električni stresalnik (STR – 30, TJ). Stresali smo jih s frekvenco 60 nihajev na minuto. Izpiranje je trajalo devet dni. Vodo smo dnevno menjavali, z izjemo sobote in nedelje. Izprano vodo smo zbirali v plastenkah, na koncu stehali in odvzeli 50 mL vzorca za kemijsko analizo. Vzorce vode smo nato shranili v zamrzovalniku pri -20°C .

3.4 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA

Z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) smo v izpirkih določili koncentracijo bakra. Za analizo smo vzorce izpirkov redčili z deionizirano vodo, tako da smo uravnali koncentracijo bakra med 0,5 in 2 ppm (območje meritve). Meritve smo izvajali na spektrometru Varian Spectra AA Duo FS240. Kemijsko analizo bakra z AAS metodo smo opravili v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije. Podatke, pridobljene z metodo AAS, smo pomnožili s faktorjem redčenja in dobili celotno količino izpranega bakra, ki smo ga primerjali s celotnim navzemom bakra v vzorcih.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Vzorci smo impregnirali z modificiranim kotelskim postopkom polnih celic. Po impregnaciji smo vzorcem gravimetrično določili mokri navzem, ki nam pove, koliko zaščitnega pripravka je prodrlo v les. Vzorci so med impregnacijo v povprečju vpili med 403 in 480 kg/m³ zaščitnih pripravkov. Iz podatkov v preglednici 7 lahko vidimo, da smo pri vzorcih, ki smo jih impregnirali z bolj koncentriranimi pripravki, določili nekoliko višje navzeme kot pri vzorcih, ki smo jih impregnirali s pripravki nižjih koncentracij. Do razlik med posameznimi pripravki je prihajalo tudi zaradi majhnih razlik v anatomski zgradbi in mikrolokaciji vzorcev v čaši. O podobnih rezultatih poročata tudi Jecl (2005) in Gorše (2005). Glavni razlog za višji navzem bolj koncentriranih pripravkov se skriva v etanolaminu. Etanolamin zmanjša površinsko napetost pripravkov, zato bolj koncentrirani pripravki lažje in bolje prodrejo v les kot manj koncentrirani. Sestava pripravka ni bistveno vplivala na moker navzem. Najvišji navzem smo določili pri vzorcih, impregniranih s pripravki CuEOQ, ki vsebuje največ aktivnih učinkovin. Rezultati potrjujejo dejstvo, da so aktivne učinkovine dovolj majhne, da lahko prodrejo v celično steno.

Preglednica 7: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov

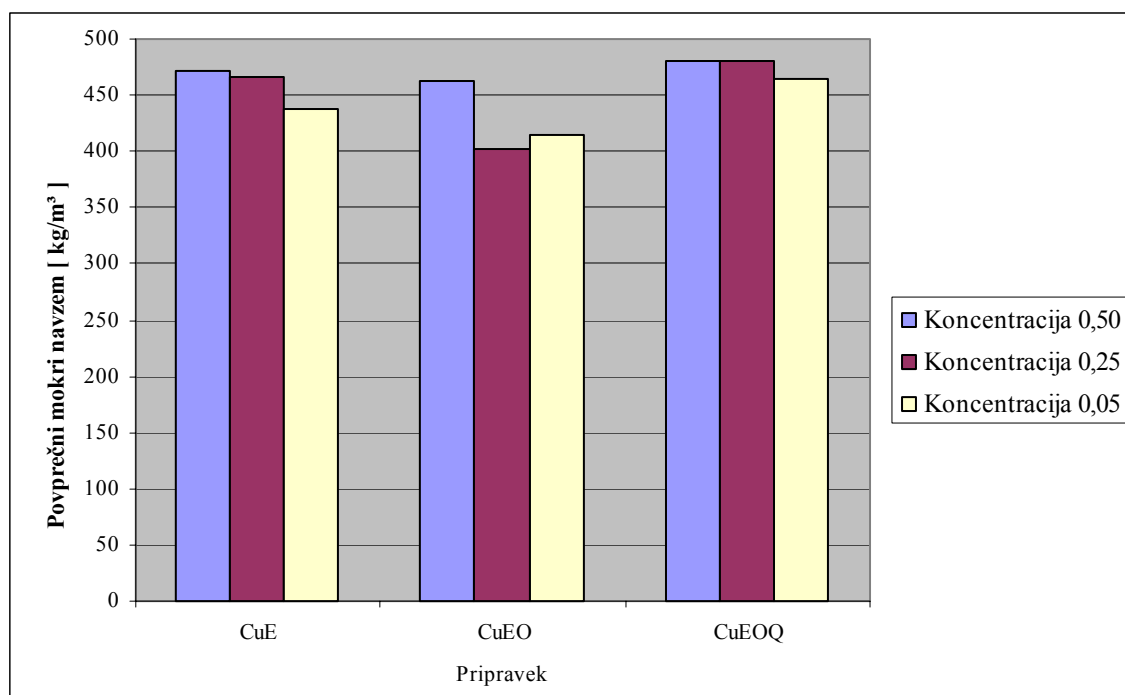
Zaščitni pripravek	Koncentracija Cu (%)	Povprečje m1 (g)	Povprečje m2 (g)	Povprečni mokri navzem (kg/m ³)
CuE	0,50	9,52	18,36	471
	0,25	9,56	18,31	466
	0,05	9,54	17,73	437
CuEO	0,50	9,63	18,31	463
	0,25	9,7	17,26	403
	0,05	9,59	17,35	414
CuEOQ	0,50	9,72	18,73	480
	0,25	9,87	18,87	480
	0,05	9,75	18,45	464

4.2 IZPIRANJE BAKRA V ODVISNOSTI OD ČASA FIKSACIJE

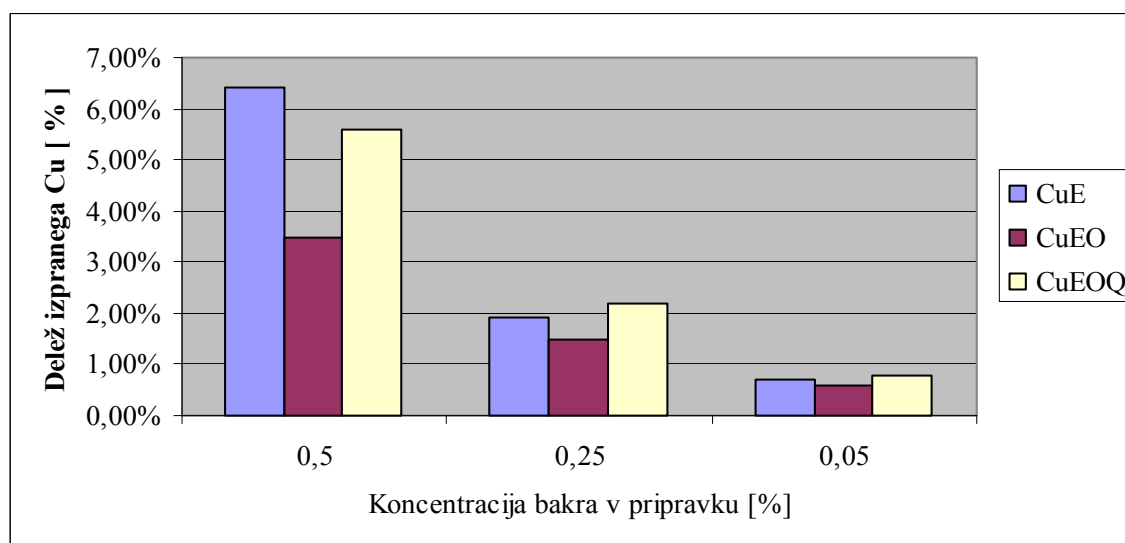
Delež izpranega bakra v izpirku smo določali z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS). Rezultati so pokazali, da se deleži izpranega bakra gibljejo v območju od 0,6 % do 8,0 %.

4.2.1 Vpliv koncentracije na vezavo bakrovih pripravkov v les

Iz rezultatov na sliki 3 lahko razberemo, da so vzorci, impregnirani s pripravki višje koncentracije vpili več zaščitnih pripravkov, kot tisti, impregnirani z nižjo koncentracijo. Po drugi strani pa se je iz vzorcev, impregniranih s pripravki višje koncentracije izpral večji delež bakra kot iz vzorcev, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo (slika 4). Verjeten razlog za takšen rezultat fiksacije bakra v les se skriva v vrednosti pH raztopine in previsoki koncentraciji etanolamina v pripravku. Bolj ko je raztopina bazična, slabša je fiksacija. Bolj koncentrirani pripravki z večjim deležem amina imajo bolj bazičen pH, kar poslabša vezavo bakra v les. Prav tako lahko izpiranje poveča visoka koncentracija etanolamina, ki depolimerizira lignin in s tem zveča izpiranje bakra iz lesa (Petrič in sod., 2000). Na slabšo fiksacijo bakra v vzorcih, impregniranih z višjo koncentracijo pa vpliva tudi število reakcijskih mest, na katere se lahko vežeta baker in etanolamin. To število je omejeno, zato se lahko zgodi, da v primeru impregnacije lesa s pripravki visokih koncentracij zmanjka reakcijskih mest in aktivne učinkovine se odložijo v celičnih lumnih in se kasneje laže izperejo iz lesa. Torej imajo vzorci, ki so impregnirani s pripravki višjih koncentracij, teh mest premalo, zato del aktivnih učinkovin ostane v obliki kristalov v celičnih lumnih (Humar, 2002), kjer so bolj podvržene izpiranju.

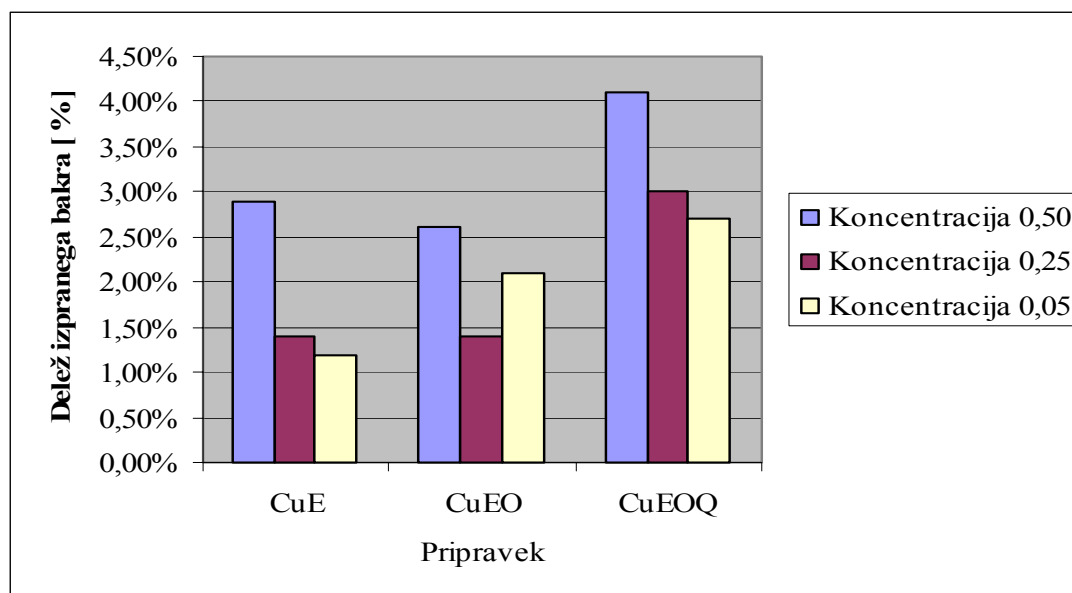


Slika 3: Povprečni mokri navzem pri vzorcih, vakuumsko impregniranih z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki



Slika 4: Delež izpranega bakra iz smrekovega lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki po sedmih dneh fiksacije

4.2.2 Vpliv sestave zaščitnih pripravkov na vezavo bakrovih učinkovin v les



Slika 5: Delež izpranega bakra iz lesa, impregniranega s pripravki CuE, CuEO in CuEOQ, po 28 dneh fiksacije

Najboljšo vezavo pri najvišji koncentraciji smo določili pri pripravkih na osnovi bakrovega(II) sulfata, etanolamina in oktanojske kisline. Iz vzorcev, impregniranih s takšnim pripravkom (CuEO) se je pri najvišji koncentraciji po 28 dneh izpralo le 2,6 % Cu. Iz vzporednih vzorcev, impregniranih s pripravki CuE in CuEOQ se je izpralo, 2,9 in 4,1 % bakrovih učinkovin (slika 5). Glavni razlog za dobro vezavo CuEO se skriva v oktanojski kislini in etanolaminu. Etanolamin kemijsko reagira s komponentami lesa in bakrom ter poveča njegovo vezavo. Oktanojska kislina deluje vodoodbojno in s tem še dodatno zmanjša izpiranje bakra iz lesa. Dodatek oktanojske kisline v vodni raztopini bakra in etanolamina vpliva tudi na vrednost pH. Fiksacija baker-etanolaminskih komponent v les pa je močno odvisna od vrednosti pH substrata. Pri manj bazičnih raztopinah je prisotnih več zvrsti z nabojem, zato so reakcije med aktivnimi učinkovinami in lesom verjetnejše, kar se odraža v boljši fiksaciji v les (Mazela in sod., 2003). Zanimivo je, da oktanojska kislina zmanjša izpiranje le pri bolj koncentriranih pripravkih. Pri vzorcih, impregniranih s pripravki najnižje koncentracije njena prisotnost celo poslabša vezavo v les. Verjetno je bilo v pripravku premalo, da bi njena hidrofobna narava prišla do izraza.

Dodatek kobiocidov je vplival negativno na vezavo bakra v les. O slabši vezavi bakra v les ob prisotnosti bora in kvartarne amonijeve spojine v zaščitnih pripravkih poroča tudi Jecl (2005).

4.2.3 Vpliv časa na vezavo bakrovih učinkovin v les

Ne glede na to, s katerim pripravkom impregniramo les, smo najslabšo vezavo dobili takoj po impregnaciji, z izjemo pripravka CuE najnižje koncentracije. Vezava tega pripravka najnižje koncentracije nakazuje, da je reakcija med baker–etanolaminskim kompleksom zelo hitra in poteče že v prvih urah po impregnaciji. V primeru najvišje koncentracije pa je verjetno reakcijskih mest premalo, zato se nezreagiran del izpere iz lesa.

Preglednica 8: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od časa fiksacije in koncentracije

Zaščitni pripravek	Koncentracija Cu (%)	Čas fiksacije (dnevi)				
		0	3	7	14	28
		Delež izpranega Cu iz lesa				
CuE	0,50	6,5 %	4,9 %	6,4 %	1,6 %	2,9 %
	0,25	2,6 %	1,5 %	1,9 %	1,3 %	1,4 %
	0,05	0,8 %	1,4 %	0,7 %	1,8 %	1,2 %
CuEO	0,50	8,0 %	4,2 %	3,5 %	2,3 %	2,6 %
	0,25	1,8 %	1,4 %	1,5 %	1,7 %	1,4 %
	0,05	1,0 %	1,0 %	0,6 %	1,3 %	2,1 %
CuEOQ	0,50	7,7 %	7,9 %	5,6 %	3,6 %	4,1 %
	0,25	3,5 %	3,0 %	2,2 %	1,5 %	3,0 %
	0,05	1,2 %	1,3 %	0,8 %	0,7 %	2,7 %

V večini primerov se je fiksacija Cu pripravkov izboljšala že po naslednjem tednu ali dveh. Iz preglednice 8 lahko razberemo, da se je fiksacija bakrovih pripravkov večinoma zaključila po tednu dni ali dveh. To je bistveno hitreje kot pri klasičnih baker-kromovih pripravkih (Richardson, 1997). Zelo zanimivo pa je dejstvo, da smo v večini primerov po četrtem tednu fiksacije dosegli slabše rezultate, kot po dveh tednih vezave. Ta rezultat nas

je malo presenetil. Menimo, da je glavni vzrok za to delovanje etanolamina. Med reakcijo etanolamina z lesom nastajajo prosti radikali, ki počasi depolimerizirajo les (Claus in sod., 2004). Baker je vezan tudi na depolimerizirane fragmente lignina, ki jih nato izperemo iz lesa. Verjetno je depolimerizacija tako počasna, da pride do izraza šele po četrtem tednu fiksacije. Vprašanje, ki se pri tem pojavlja pa je, ali se ta depolimerizacija nadaljuje tudi še po štirih tednih, oziroma kdaj se ustavi. To pa bi bil lahko predmet nadaljnjih raziskav.

5 SKLEPI

Zaščitni pripravki na osnovi bakra, etanolamina, bora, oktanojske kisline in kvartarne amonijeve spojine se med seboj dobro mešajo in ne tvorijo usedlin ob upoštevanju pravilnega vrstnega reda dodajanja in mešanja sestavin. Tudi redčenje pripravkov ne vpliva na stabilnost raztopin.

Navzemi zaščitnih pripravkov v vzorce se med seboj niso bistveno razlikovali, ne glede na sestavo in koncentracijo pripravkov. Impregnacija z vakuumom je izničila morebitne razlike in vplivala na enakomeren navzem.

Prisotnost etanolamina in oktanojske kisline v zaščitnih pripravkih je pozitivno vplivala na fiksacijo bakrovih učinkovin, medtem ko so pripravki z dodatkom borovih in kvartarnih amonijevih spojin fiksacijo nekoliko poslabšali.

Na slabšo fiksacijo bakra v les vpliva tudi vrednost pH pripravka, saj bolj kot je raztopina bazična, slabša je fiksacija. Zaščitni pripravki z večjim deležem amina imajo bolj bazičen pH, kar se odraža v slabši fiksaciji. Prav tako na izpiranje vpliva visoka koncentracija etanolamina, ki lahko depolimerizira lignin in s tem zveča izpiranje bakra iz lesa.

Pripravki najnižje koncentracije se vežejo v les zelo hitro. Fiksacija je končana v nekaj urah. Pripravki višjih (0,50 %, 0,25 %) koncentracij so se fiksirali v času med enim in dvema tednoma. Večina reakcij je bila končana po enem tednu.

Zanimivo je, da se s časom (4. teden) fiksacija bakrovih učinkovin poslabša. Glavni vzrok za to je verjetno etanolamin. Večina bakra je vezana na lignin. Med sušenjem se ob prisotnosti etanolamina lignin razgradi v manjše topne enote, na katere je vezan baker. Ker so te enote manjše, se baker lahko izpere iz lesa v večji meri kot sicer.

6 POVZETEK

Pripravki za zaščito lesa na osnovi bakra se uporabljajo že zelo dolgo in so še vedno eden najpogostejših biocidov za zaščito lesa. Znano je, da bakrov(II) sulfat z lesom kemijsko ne reagira, ampak naj bi se le absorbiral v les. Vezavo te snovi v les izboljša prisotnost kromovih spojin. Ker so kromove spojine zdravju in okolju škodljive, se iščejo alternativne možnosti za fiksacijo bakra v les. Kot nadomestek se danes uporabljajo amini in karboksilne kisline, ki so bolj okoljsko sprejemljive.

V diplomski nalogi smo ugotavljali optimalen čas fiksacije zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina s postopkom izpiranja. Pripravili smo tri različne pripravke na osnovi bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, top bora ter oktanojske kisline v različnih koncentracijah. Smrekove vzorce smo impregnirali po vakuumskem postopku (postopek polnih celic) ter gravimetrično določili mokri navzem.

Vzorce smo po določenih časih (0, 3, 7, 14, 28 dni) kondicioniranja začeli izpirati v skladu s standardno metodo SIST ENV 1250/2. Vzorcem smo pred izpiranjem zatesnili čela in jih nato devet dni izpirali na stresalniku. V izpirkih smo nato z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) določili koncentracijo bakra in tako ugotovili njegovo fiksacijo v les. Rezultati so pokazali, da se je največ bakra izpralo iz vzorcev, ki jih nismo fiksirali. Večina reakcij je bila končana med 7 in 14 dni fiksacije. Manj koncentrirani pripravki so bili fiksirani prej kot bolj koncentrirani. Žal pa je po štirih tednih fiksacije delež izpranega bakra zopet narasel. Glavni vzrok za to je etanolamin, ki je povzročil depolimerizacijo lesa, ki je prišla do izraza šele po štirih tednih fiksacije.

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
- 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
- Benedik J. 2002. Tolerantnost gliv rjave trohnobe na komercialna zaščitna sredstva na osnovi bakrovih spojin. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 8-13
- Claus I., Kordsachia O., Schroder N. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. Holzforschung, 58, 6: 573-580
- Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gradd G.M. 1989. Effects of organotins and organoleads on yeasts. New Phytologist, 61, 2: 214-237
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre Science, 30, 4: 382-395
- Da Costa E.W.B. 1959. Abnormal resistance of *Poria vaillantii* (D.C.ex Fr) Cke.strains to copper – chrome – arsenate wood preservatives. Nature, 183, 7: 910-911
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood – decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.
- Flemming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. Water, air and soil pollution, 44: 143-158
- 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: 215 str.
- 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.
- Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry: A144/Aug 87-A488/Aug 87

- Häger B., Jonson G.C., Thornton J.D. 2001. The Condition, after 31 Years Exposure, of Pine Stakes Treated with Amonniacal Copper – Based Preservatives. *Holzforschung*, 53, 5: 299-31
- Hillier B., Murphy R., 2000. Life Cycle Assessment Benefits of Preserved Wood. *Journal of the Institute of Wood Science*. 16: 170-175
- Hirt R.R. 1949. An isolate of *Poria xantha* on media containing copper. *Phytopathologist*, 39, 1: 31-36
- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis, London, Imperial College of Science, Technology and Medicine: 313 str.
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2002: 149 str.
- Humar M. 2003. Biocidi za zaščito lesa. Ljubljana Gospodarska zbornica Slovenije, <http://www.gzs.si/Nivo3.asp?ID=8575>
- Humar M. 2004a. Zaščita lesa danes – jutri. *Les*, 56: 184-188
- Humar M. 2004b. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. *Kemija v šoli*, 16, 3: 21-26
- Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega s CCA ali CCB pripravki zaščitenega lesa z lesnimi glivami. *Les*, 55, 4: 48-53
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. *Les*, 57, 4: 57-62
- Humar M., Pohleven F., Šentjerc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Ethanolamine/ Wood Preservatives. *Holzforschung*, 57, 2: 127-134
- Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A spectroscopic investigation of copper athylendiamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 99-20160: 13 str.
- Jin L. Nicholas D.D., Schultz T.P. 1990. Dimensional stabilization and decay resistance of wood treated with brown-rotted lignin and copper sulfate. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 90-3608: 12 str.
- 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: 29-35

- Jermer J., Ekvall A., von Bahr B., Tullin C., 2004. Waste wood management in Sweden – an update. Final Workshop COST Action E22 “Environmental Optimisation of Wood Protection” Lisboa – Portugal, 7 str.
- Karlo D. 2006. Fiksacija pripravkov na osnovi bakra in etanolamina v lesu pri različnih temperaturah. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 28 str.
- Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 17, 125 str.
- Lebow S. 2004. Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Residential Construction. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory Madison, Wisconsin. Prepared for Proceedings of the Environmental Impacts of Preservative – Treated Wood Conference Orlando, Florida. February 8-10, 2004: 4 str.
- Lewis R.J. 1992. Sax’s dangerous properties of industrial materials. Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3, 4th edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Lukens R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.
- Mazela B., Polus I., Hoffmann S.K., Goslar J., 2003. Biological test, AAS and EPR study of copper monoethanolamine complex with quaternary ammonium compounds as a wood preservative. The International Research Group on Wood Protection; IRG/WP 03-30321: 16 str.
- Petrič M., Murphy R.J., Morris I., 2000. Microdistribution of some copper and zinc containing waterborne and organic solvent wood preservatives in spruce wood cell walls. *Holzforschung*, 54, 1: 23-26
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries – summary of the answer to the questionnaire – the last correction in February 1998. Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Breznikar Š., Kalan P., Petrič M., 1999. Determination of absorption, accumulation and transport of copper in mycelium of some wood decay fungi. The International Research Group on Wood Preservation; IRG/WP99-10323: 9 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščitenega lesa pred škodljivci. *Nova revija*, 43, 3: 94-98
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. *Forest products journal*, 50, 9: 12-19
- Richardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122

- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Ford Worth, Saunders college publishing: 507 str.
- Starkey R.L. 1973. Effect of pH on toxicity of copper *Scytalidium* sp., a copper tolerant fungus and some other fungi. *Journal of General Microbiology*, 78, 4: 217-225
- SIST EN 113. Wood Preservatives – Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes – Determination of the toxic values. = Zaščitna sredstva za les – Preskusna metoda za ugotavljanje preventivne učinkovitosti zaščitnih sredstev proti glivam odprotroslanicam – Ugotavljanje toksičnih vrednosti. 1996: 31 str.
- SIST EN 335–1/2, Durability of wood and derived materials – definition of hazard classes of biological attack – part 1. = Trajnost lesa in lesnih materialov – Definicija razredov ogroženosti pred biološkim napadom – 1. del: Splošno. 1992: 13 str.
- SIST ENV 1250/2. European Committee for standardization, Wood preservatives; Methods for measuring losses of active ingredients and other preservation ingredients from treated timber – Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. 1994, pp 16.
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. The role of Hydrogen Bonding in Pit Aspiration. *Holzforchung*, 25, 3: 143-152
- Tsunoda K., Nagashima K., Takahashi M. 1997. High tolerance of wood – destroying brown – rot fungi to copper – based fungicides. *Material und Organismen*, 31, 1: 31-44
- Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. Conservation of Wood Artifacts. Berlin, Springer: 165-265
- Walker J.C.F., Butterfield B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. Primary wood Processing; Principles and practice, London, Chapman & Hall: 121-151
- Woodward B., De Groot R. 1999. Tolerance of *Wolfiporia cocos* isolated to copper in agar media. *Forest Product Journal*, 49, 3: 87-94
- Zabel R.A. 1954 Variations in preservative tolerance of wood – destroying fungi. *Forest product research society journal*, 4, 2: 166-169
- Zabel R.A., Morrell J.J. 1992. Wood microbiology-decay and its prevention. New York, Academic press: 476 str.
- Zhang J., Kamdem D.P. 2000. Interactions of copper-amine with southern pine. Retention and Migration. *Wood and Fibre Science*, 32, 4: 332-339

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Mihi Humarju za zanimivo temo in nasvete v zvezi z diplomskim delom, recenzentu doc. dr. Marku Petriču za opravljeno strokovno recenzijo ter ostalim delavcem na Katedri za Patologijo in zaščito lesa, ki so kakor koli pomagali pri mojem delu.

Zahvaljujem se tudi delavcem v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije za pomoč pri opravljanju kemijske analize bakra.

Posebej pa bi se rad zahvalil domačim za podporo in potrpežljivost v vseh letih študija.