

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Mihael GORŠE

**VPLIV ALKILAMONIJEVEGA KLORIDA NA VEZAVO IN
UČINKOVITOST BAKROVIH PRIPRAVKOV**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF ALKYLAMMONIUM CHLORIDE ON FIXATION AND
EFFICIENCY OF COPPER BASED PRESERVATIVES**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2005

Visokošolska strokovna diplomska naloga je bila opravljena na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja visokošolske diplomske naloge imenoval prof. dr. Franca Pohlevna, za somentorja asist. dr. Miha Humarja in za recenzenta prof. dr. Marka Petriča.

Mentor: prof. dr. Franc Pohleven

Somentor: asist. dr. Miha Humar

Recezent: prof. dr. Marko Petrič

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Mihael GORŠE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841.1
KG	zaščita lesa/bakrovi zaščitni pripravki/izpiranje/fungicidne lastnosti
AV	GORŠE, Mihael
SA	POHLEVEN, Franc (mentor)/HUMAR, Miha (somentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2005
IN	VPLIV ALKILAMONIJEVEGA KLORIDA NA VEZAVO IN UČINKOVITOST BAKROVIH PRIPRAVKOV
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	X, 55 str., 10 pregl., 17 sl., 65 vir.
IJ	sl
Jl	sl/en
AI	Za zaščito lesa pogosto uporabljamo zaščitne pripravke na osnovi bakrovih spojin. Bakrovi pripravki so zelo učinkoviti fungicidi. Vendar se Cu iz lesa izpira. V zadnjem času se pojavljajo tolerantni sevi gliv, na katere Cu ne deluje več fungicidno. Zato smo skušali ugotoviti, kako na izpiranje Cu in na fungicidne lastnosti vplivajo kvartarne amonijeve spojine. S pripravki na osnovi bakra, etanolamina, kvartarnih amonijevih spojin, oktanojske kisline in biocida topbor, smo vakuumsko impregnirali vzorce iz smrekovega lesa. Po kondicioniranju in izpiranju smo v izpirku določili delež bakra z atomsko absorpcijsko spektroskopijo. Ugotovili smo, da se je ob prisotnosti amina močno zmanjšalo izpiranje Cu. Fungicidne lastnosti impregniranih vzorcev smo ugotavljali z mini blok metodo. Izprane in neizprane vzorce smo izpostavili delovanju gliv navadne tramovke (<i>Gloeophyllum trabeum</i>), bele hišne gobe (<i>Antrodia vaillantii</i>) in pisane ploskocevke (<i>Trametes versicolor</i>). Ugotovili smo, da izpiranje vzorcev ne poslabša fungicidnih lastnosti zaščitnih pripravkov.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs

DC UDC 630*841.1

CX wood preservation/copper based preservatives/leaching/fungicidal properties

AU GORŠE, Mihael

AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/HUMAR, Miha (co–advisor)/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 2005

TI INFLUENCE OF ALKYLAMMONIUM CHLORIDE ON FIXATION AND EFFICIENCY OF COPPER BASED PRESERVATIVES

DT Graduation Thesis (Higher professional studies)

NO X, 55 p., 10 tab., 17 fig., 65 ref.

LA sl

AL sl/en

AB Protective preparations on copper based compounds are often use for protection of wood. Copper based preparations are very efficient fungicides, however, Cu from wood leaches out. Recently, tolerant strains of fungi have appeared, against which copper based preservatives are not efficient any more. That is why we tried to find out the influence of quaternary ammonium compounds on leaching of copper based fungicides. Samples from Norway spruce wood were vacuum impregnated with preparations based on copper, ethanolamine, quaternary ammonium compound, octanoic acid and biocide topbor. After drying and leaching we determined concentration of copper in the leachate by atomic absorption spectroscopy. It was found out, that leaching of copper was strongly reduced by the presence of amines. Fungicidal properties of the impregnated samples were determined by the mini block test method. The leached and non–leached samples were exposed to *Gloeophyllum trabeum*, *Antrodia vaillantii* and *Trametes versicolor*. It was found out that leaching did not decrease resistance against wood decay fungi.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key Words Documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Okrajšave in simboli	X
1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA	3
2.1.1 Trg z zaščitenim lesom	4
2.2 GLIVE	5
2.2.1.1 Značilnosti gliv povzročiteljic trohnenja	6
2.3 ZAŠČITA LESA	7
2.3.1 Pregled razvoja zaščitnih sredstev nekoč, danes in jutri	7
2.4 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA	9
2.4.1 Baker in zaščitna sredstva na osnovi bakrovih soli	9
2.4.2 Toleranca gliv na baker	11
2.5 ZAŠČITNA SREDSTVA NA OSNOVI BAKRA IN AMINOV	12
2.5.1 Vezava bakra v les z amini	12
2.5.2 Vezava bakra v les z alkilamonijevimi spojinami	15
2.6 UPORABLJENE METODE V RAZISKAVAH ZAŠČITE LESA	17
2.6.1 Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS)	17
2.6.2 Določanje fungicidnosti z metodo malih vzorcev	18
2.6.3 Elementna analiza lesa (CNS)	19
3 MATERIAL IN METODE	20
3.1 MATERIALI	20
3.1.1 Priprava mešanic posameznih impregnacijskih substanc	20
3.1.2 Priprava vzorcev lesa	22
3.1.2.1 Priprava vzorcev za izpiranje	23
3.1.2.2 Priprava vzorcev za testiranje fungicidnosti	23
3.1.3 Impregnacija vzorcev	23
3.2 IZPIRANJE BAKROVIH AKTIVNIH KOMONENT	24
3.3 KEMIJSKE ANALIZE	25
3.3.1 Analiza izpirka	25
3.3.2 Določanje dušika	25
3.4 ODPORNOST PROTI LESNIM GLIVAM	25
3.4.1 Izpiranje impregniranih vzorcev pred biološkim testiranjem	25
3.4.2 Testne glive	26
3.4.3 Priprava kulture micelija testnih gliv	27
3.4.4 Izpostavitve vzorcev delovanju gliv	27
4 REZULTATI	29

4.1	KOMPONENTE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA	29
4.2	MOKRI NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA	30
4.3	IZPIRANJE IN ANALIZA IZPIRKA	32
4.4	KVALITATIVNO DOLOČANJE DUŠIKA V SMREKOVEM LESU	34
4.5	ODPORNOST ZAŠČITENEGA LESA PROTI LESNIM GLIVAM	36
4.5	ODPORNOST ZAŠČITENEGA LESA PROTI LESNIM GLIVAM	36
4.5.1	Vzorci, izpostavljeni glivi <i>Gloeophyllum trabeum</i>	36
4.5.2	Vzorci, izpostavljeni glivi <i>Antrodia vaillantii</i>	39
4.5.3	Vzorci, izpostavljeni glivi <i>Trametes versicolor</i>	41
4.5.4	Vzorci, izpostavljeni hranilnemu gojišču	43
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	45
5.1	RAZPRAVA	45
5.2	SKLEPI	48
6	POVZETEK	50
7	VIRI	51

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi ogroženosti lesa glede na izpostavitvev (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	3
Preglednica 2: Evropski razredi ogroženosti lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	4
Preglednica 3: Poraba zaščitenega lesa v EU glede na razred ogroženosti (Connell, 2004; Humar, 2004)	4
Preglednica 4: Snovi, ki smo jih uporabili za zaščitne pripravke	20
Preglednica 5: Mase in kombinacije posameznih sestavin v 10 g pripravkov ..	21
Preglednica 6: Glive razkrojevalke lesa uporabljene za testiranje fungicidnosti	26
Preglednica 7: Povprečni mokri navzem zaščitnega sredstva pri večjih vzorcih	31
Preglednica 8: Povprečni mokri navzem zaščitnega sredstva pri majhnih vzorcih	31
Preglednica 9: Delež izpranega bakra iz zaščitnih vzorcev	33
Preglednica 10: Delež izpranega dušika v zaščitenem lesu po štirih tednih fiksacije zaščitnega sredstva v les	35

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Strukturna formula etanolamina (EA)	14
Slika 2: Strukturna formula soli (a) didecil dimetil amonijevega klorida (DDAC) in (b) alkil dimetil benzil amonijevega klorida (BAC)	15
Slika 3: Manjši (levo) in večji lesni vzorci (desno) pred postopkom impregnacije	22
Slika 4: Vzorci, vstavljeni na preraščene kulture micelija gliv pred postavitvijo v rastno komoro	28
Slika 5: Raztopine vseh kombinacij zaščitnih pripravkov pripravljenih za impregnacijo vzorcev	29
Slika 6: Delež izpranega bakra glede na vrsto mešanice zaščitnega sredstva	34
Slika 7: Primerjava deležev izpranega dušika in bakra iz smrekovega prahu, zaščenega z različnimi kombinacijami zaščitnih pripravkov	35
Slika 8: Preraščenost vzorcev z micelijem posameznih kultur gliv, po osmih tednih izpostavitve	36
Slika 9: Vlažnost izpranih in neizpranih vzorcev po izpostavitvi glivi navadna tramovka v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva	37
Slika 10: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev po osmih tednih izpostavitvi glivi navadna tramovka v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva	38
Slika 11: Vlažnost izpranih in neizpranih vzorcev po izpostavitvi glivi bela hišna goba v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva	39

Slika 12:	Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev po osmih tednih izpostavitvi glivi bela hišna goba v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva	40
Slika 13:	Vlažnost izpranih in neizpranih vzorcev po izpostavitvi glivi pisana ploskocevka v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva	41
Slika 14:	Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev po osmih tednih izpostavitvi glivi pisana ploskocevka v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva	42
Slika 15:	Vlažnost izpranih in neizpranih vzorcev po izpostavitvi hranilnemu gojišču v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva	43
Slika 16:	Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev po osmih tednih izpostavitvi hranilnemu gojišču v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva	44
Slika 17:	Dejanska izguba mase neizpranih vzorcev izpostavljenim vsem trem kulturam gliv ob upoštevanju izločanja zaščitnega sredstva v hranilno gojišče	47

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

AAC.....	Alkilamonijeve spojine
AAS.....	Atomska absorpcijska spektroskopija
CNS.....	Elementarna analiza lesa, kjer določamo vsebnost ogljika, dušika in žvepla
CCA.....	Zaščitni pripravek na osnovi kroma – bakra – arzena
CCB.....	Zaščitni pripravek na osnovi kroma – bakra – bora
Cu.....	Baker
EA.....	Etanolamin
Gt2.....	Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)
OK.....	Oktanojska kislina
Pv2.....	Bela hišna goba (<i>Androdia vaillantii</i>)
TB.....	Topbor
Tv.....	Pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>)
Quat.....	Kvartarne amonijeve spojine

1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA

Les velja za naravno obnovljiv in vsestransko uporaben material v gradbeništvu, proizvodnji notranjega in stavbnega pohištva. Njegova vsestranska uporabnost, lepota, fizikalne lastnosti in naravnost so že v dobi antike spodbudile stare Grke in Rimljane k zaščiti lesenih izdelkov. Iz tega obdobja so ohranjeni zapisi o postopkih zaščite.

Kot ostali naravni materiali, je tudi les 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. Že z ustreznimi konstrukcijskimi ukrepi in rešitvami lahko les zaščitimo pred škodljivci. Vendar pa bodo lesni izdelki v stiku z zemljo svojemu namenu služili le nekaj let. Trajnost teh izdelkov pa lahko podaljšamo le s kemijsko zaščito lesa.

Kemična zaščita predstavlja nevarnost za okolje, ljudi in živali. Zato si zadnja leta prizadevamo, kako to nevarnost čimbolj zmanjšati. Med nekemijske uvrščamo naslednje ukrepe: izbira primerno odporne drevesne vrste glede na namen uporabe, konstrukcijske ukrepe, uporaba okolju in človeku prijaznih postopkov zaščite ter smotrno ravnanje z lesom, ki je že odslužil svojemu namenu. Kemijska zaščita se uporablja le v primeru, kjer lesa ne moremo zaščititi na drug okolju prijaznejši način.

Že v pradavnini so les zaščitili pred dejavniki razkroja. O industrijski zaščiti pa lahko govorimo šele v 19. stoletju (Kervina – Hamović, 1990), ko so začeli uporabljati kreozotno olje in vodotopne organske soli. Raztopina živosrebrovega klorida je bila med prvimi razvitimi pripravki za zaščito lesa (1832). Kmalu zatem (1832) je Boucherie patentiral metodo, s katero je vodo v sveži beljavi lesa nadomestil z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (modra galica) (Humar, 2002). Bistvena pomanjkljivost tega zaščitnega sredstva je bila slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost bakra iz lesa. Izpiranje je bilo zmanjšano z uporabo kromovih(VI) spojin, ki so izboljšale vezavo bakra v les (1913). Te

mešanice se uporabljajo še danes, vendar zaradi rakotvornost kromovih spojin naj bi njihovo uporabo sčasoma prepovedali (Zyskovski in Kamdem, 1989; Tang in Ruddick, 1994; Jiang in Ruddick, 1999; Zhang in Kamdem, 2000c; Humar in sod., 2003).

Zamenjava kromovih spojin iz zaščitnih pripravkov, je predmet intenzivnih raziskav zadnjih let. Ena izmed možnih rešitev, je uporaba vodne raztopine amoniaka (Pohleven in sod., 1994; Dagarin in sod., 1996). Pripravki na osnovi amoniaka pa se niso uveljavili, predvsem zaradi ostrega vonja, draženja in neprimerne videza lesa po obdelavi. Amoniak so zato nadomestili z amini (Tang in Ruddick, 1994; Zhang in Kamdem, 2000c). Interakcije aminov in bakra s komponentami lesa pa še niso v celoti pojasnjene.

V diplomski nalogi smo raziskali vpliv soli kvartarne amonijeve spojine (quat) na izpiranje in fungicidno odpornost zaščenega lesa na glivni razkroj. Soli quat-a spadajo v skupino alkilamonijevih spojin (AAC). Te soli delujejo fungicidno in insekticidno, obenem pa izboljšajo tudi fiksacijo bakra v les. Quat smo dodali osnovnemu sistemu baker – etanolamin. Na ta način smo skušali izboljšati vezavo bakra v les in izboljšati fungicidne lastnosti zaščenega lesa. Še posebno smo želeli preveriti, kako določeni sekundarni biocidi, kot sta topbor in oktanojska kislina, vplivajo na topnost, izpiranje in fungicidne lastnosti zaščenega lesa.

2 PREGLED OBJAV

2.1 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA

Les je naraven material, ki je podvržen razkroju. Razgradnjo lesa lahko povzročajo abiotični in biotični dejavniki. Abiotični (visoke in nizke temperature, veter, voda, vlaga, UV žarki, kemikalije, plini) so dejavniki nežive narave in počasi delujejo na mehanske in fizikalne lastnosti lesa relativno počasi. Med največje destruktorje lesa spada ogenj, ki pri nas in v svetu uniči ogromne količine lesa. Med biotične dejavnike (dejavnike žive narave) pa prištevamo bakterije, glive in insekte. Najpomembnejši biotični dejavniki v našem podnebnem pasu so glive. Razkroj lesa z lesnimi škodljivci je zapleten biološki proces in za racionalno in učinkovito zaščito lesa je nujno potrebno poznavanje posameznih lesnih škodljivcev, ter biokemijskih procesov razkroja in spremembe, ki pri tem nastajajo.

Z uporabo kemičnih in nekemičnih postopkov zaščite lahko podaljšamo trajnost lesa. Vrsto zaščitnega pripravka in način zaščite izberemo glede na mesto uporabe lesa in naravno odpornost lesa. Največji vpliv na trajnost lesa ima mesto in način uporabe. Zato glede na mesto uporabnosti ločimo pet evropskih razredov ogroženosti (SIST EN 335 – 1/2, 1992) (preglednica 1):

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

razred ogroženosti	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 vodi	stalno izpostavljen močenju	stalno nad 20%
V.	v morski vodi	stalno izpostavljen močenju morske vode	stalno nad 20%

Vsak izmed navedenih razredov ogroženosti na potencialne škodljivce zahteva v posameznem razredu tudi primerno stopnjo preventivne zaščite. V preglednici 2, so prikazani škodljivci, ki ogrožajo les v posameznem razredu ogroženosti.

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

razred ogroženosti	izpostavitveni položaj	povzročitelji ogroženosti			
		insekti	glive	izpiranje	modrivke
I.	nad tlemi, pokrito	+	–	–	–
II.	pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	+	+	–	–
III.	nad tlemi, nepokrito	+	+	+	+/-
IV..	v tleh ali vodi	+	+	+	+
V.	v morski vodi	+	–	+	–

Les v prvem razredu ogroženosti ogrožajo le insekti, medtem ko les v višjih razredih ogrožajo še glive. Najbolj je les izpostavljen, če je v stalnem stiku z zemljo ali vodo, ali pa je vgrajen v morje.

2.1.1 Trg z zaščitenim lesom

Količina impregniranega lesa se je v zadnjih 15 letih skoraj podvojila. Zahteve po lesu naraščajo skladno z rastjo svetovne populacije. Trenutno je les med vodilnimi surovinami v svetu, sledita cement in jeklo (Sutton, 1994). Največji delež zaščitenega lesa se danes uporabi v prvem in drugem razredu ogroženosti, kjer se večina uporablja za konstrukcijske namene in izdelke namenjene pritočnim aktivnostim (Connell, 2004; Humar, 2004) (preglednica 3).

Preglednica 3: Poraba zaščitenega lesa v EU glede na razred ogroženosti (Connell, 2004; Humar 2004)

razred ogroženosti	poraba v 1000 m ³
I in II	10.000
III	6.600
IV	1.800
V	31

Trg z zaščitnimi pripravki se močno spreminja. Izdelki iz lesa se s smotnimi konstrukcijskimi in kemičnimi rešitvami umikajo iz višjega v nižje razrede ogroženosti. Zato bo univerzalnih zaščitnih sredstev (CCA, CCB, kreozotno olje, ...) v prihodnje vedno manj. Novejša zaščitna sredstva imajo točno določen namen zaščite in ožji spekter delovanja (Humar, 2004).

2.2 GLIVE

Glive (*Fungi*) so heterotrofni organizmi in same ne zmorejo sintetizirati organskih substanc. Lesne glive so večinoma gniloživke ali saprofiti in z encimi razkrajajo komponente lesa ter se na tak način oskrbujejo z organskimi snovmi (glukozo).

Sistematska klasifikacija gliv temelji na njihovem razvojnem ciklu in reprodukcijskih organih. V mikološkem sistemu so za lesarje pomembna tri debla:

- *Ascomycotina* (zaprtotrosnice)
- *Basidiomycotina* (prostotrosnice)
- *Deuteromycotina* (nepopolne glive)

Za razvoj in obstoj gliv so pomembni dejavniki, kot so lesna vlaga, relativna zračna vlažnost, temperatura, zrak, svetloba, pH. Vsi ti dejavniki morajo biti čimbolj optimalni, da se glive normalno razvijajo in preživijo. Če eden od faktorjev manjka, lahko začnejo hirati in odmirati. To spoznanje je pri njihovem zatiranju zelo pomembno.

Lesne glive povzročajo v lesu številne kemične in fizikalne spremembe, zaradi česar les izgublja naravne lastnosti. Te spremembe se kažejo v razkroju lesa, ki ga imenujemo trohnenje. Okužba lesa z glivami, se najprej pokaže v spremembi naravne barve lesa. Na osnovi določenih karakterističnih poškodb lesa lahko določimo skupine gliv, ki te spremembe povzročajo. Delimo jih na:

- glive plesni, povzročiteljice površinskih sprememb barv,
- glive modrivke, obarvajo površine (beljavo),

- glive mehke trohnobe,
- glive povzročiteljice rjave ali destruktivne trohnobe in
- glive povzročiteljice bele ali korozivne trohnobe in piravosti.

2.2.1.1 Značilnosti gliv povzročiteljic trohnenja

Glive povzročiteljice rjave destruktivne trohnobe spadajo med najhujše uničevalke lesa. Najpogosteje se pojavljajo na lesu iglavcev in razkrajajo predvsem celulozo, medtem ko ostane lignin skoraj nerazkrojen. Sčasoma les potemni in začne pokati v pravilne prizme. Z razkrojem glive močno poslabšajo mehanske lastnosti lesa. Tako se v laboratorijskih razmerah v štirih mesecih zaradi trohnenja lesu zmanjša dinamična trdnost tudi do 55 %, tlačna trdnost za 20 % in torzijska trdnost celo do 50 % (Seifert, 1968). V začetnih fazah razkroja hife gliv prodirajo iz celice v celico preko pikenj strženovih trakov in parenhima. Kasneje pa si z razgradnjo celične stene same ustvarijo prehode (Eaton in Hale, 1993). V splošnem velja, da je prodor hif v celično steno bolj kemične, kot mehanske narave.

Glive bele trohnobe pa so sposobne razkrajanja vseh komponent lesa, tako celuloze, hemiceluloze in lignina. Pri razgradnji lignina sodelujejo lignolitične oksigenaze med temi so zelo aktivne peroksidaze. Te s pomočjo peroksida razgrajujejo lignin. Zaradi oksidativne razgradnje postaja razkrojen les vse svetlejši. Specifično belo trohno – piravost pa spoznamo tudi po temnih črtah, ki ločujejo različne stopnje razkroja lesa. Les se vlaknasto ali lamelno cepi. Ta vrsta trohnobe je značilna za les listavcev. V procesu razkroja glive močno oslabijo mehanske lastnosti lesa. Tako se v laboratorijskih razmerah v štirih mesecih lesu zmanjša dinamična trdnost tudi do 35 %, tlačna trdnost za 10 % in torzijska trdnost do 18 % (Seifert, 1968).

2.3 ZAŠČITA LESA

2.3.1 Pregled razvoja zaščitnih sredstev nekoč, danes in jutri

Zaščita lesa sega več kot 7000 let nazaj, ko naj bi les pred razkrojem premazovali s čebeljim voskom, z rastlinskimi ekstrakti in olji ter jajčnim beljakom. Stare civilizacije so les namakale v morski ali osoljeni vodi in obžigale lesne površine. V starem Egiptu so že uporabljali arzen in različne anorganske soli (Na, Cl, S) za mumificiranje in zaščito predmetov, ki so jih pridajali umrlim. Prvi izsledki uporabe bakra v zaščiti lesa izhajajo s Cipra, ko so Rimljani v rudnikih bakra zaščitili podporne tramove z elementarnim bakrom (Richardson, 1993).

Z 19. stoletjem se prične obdobje intenzivnega razvoja zaščite lesa. Uvedli so kotelske postopke in pričeli uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotno olje. Leta 1832 je Kyan uvedel postopek potapljanja lesa v raztopino živosrebrovega klorida (kyanizacija). Nekaj let zatem (1838), Moll uporabi katranska olja, tekočo frakcijo med 280 in 400 °C in ga imenuje kreozotno olje. Istega leta je Bethell izumil tudi kotelski postopek impregnacije lesa s katranskim oljem pod pritiskom (Bethellov postopek). Ta dogodek predstavlja začetke industrijske zaščite lesa. Kmalu za njim je Boucherie (1839) uvedel impregnacijo svežega lesa z bakrovim sulfatom. Leta 1902 je Rüpping patentiral metodo zaščite lesa praznih celic s kreozotnim oljem.

Veliko prelomnico v razvoju postopkov anorganskih zaščitnih sredstev za les predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Dokazal je, da se normalno topne bakrove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Les zaščiten s tem pripravkom, pa ni bil odporen proti insektom, predvsem termitom. Leta 1933 je indijski raziskovalec Sonti Kamesan odkril, da krom ne izboljša samo fiksacije bakra v les ampak tudi arzena. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo pripravek CCA pripravek. Arzen v tem pripravku ne igra le vloge insekticida, temveč tudi sekundarnega biocida proti mnogim, na baker tolerantnim organizmom, kot so glive iz rodu bele hišne gobe. Les po

impregnaciji s solmi CCA postane rjavo zelene barve. Soli CCA so učinkovite proti najpomembnejšim biološkim škodljivcem. Zaradi strupenosti arzena, so ga v CCA zamenjali z borom in ta pripravek poimenovali CCB. V praksi se je pokazalo, da so soli CCB posebno primerne za iglavce, kjer je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les zaradi podaljšane difuzije.

Življenjska doba pripravkov CCA in CCB, je v stiku z zemljo med 30 in 50 let, kar je odvisno od talnih pogojev ter načina in kvalitete zaščite. Vendar so v zadnjih letih pripravki CCB postali neučinkoviti proti baker tolerantnim sevom lesnih gliv, saj se trohnenje pojavlja tudi na s pripravki CCB zaščitenem lesu. Takšne izolate gliv je mogoče uporabiti za razstrupljanje odpadnega zaščitenega lesa, ki ga po uporabi uvrščamo med posebne odpadke.

Danes se v zaščiti lesa uveljavlja kombinacija različnih materialov in postopkov. Uporabo le-teh pa pogojujejo ekonomske in ekološke zahteve. Če je le mogoče, se pri zaščiti lesa izogibamo uporabi biocidov. Ekološka osveščenost je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov brez vsebnosti težkih in strupenih kovin ter topil. Novi zaščitni pripravki naj bi delovali čimbolj selektivno na škodljivce, hkrati pa bi bili biološko razgradljivi. Dandanes se že uporabljajo metode zaščite lesa brez uporabe biocidov. Na trgu so prisotne že nekaj let, žal pa večji razmah preprečuje relativno visoka cena. Zato bo naslednja generacija zaščitnih sredstev po vsej verjetnosti še vedno vsebovala bakrove.

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih letih zgodilo več sprememb kot v zadnjih dvestotih letih, predvsem na okoljski ozaveščenosti. Na trgu se že pojavljajo tudi prvi organski pripravki za zaščito lesa v tretjem in četrtem razredu ogroženosti. Ena izmed najbolj obetavnih sestavin je Bethogard (oxathazin in bethoxazin). Ta biocid se dobro fiksira in odlično zaščiti les tako pred glivami bele ter rjave trohnobe, kot tudi pred glivami mehke trohnobe (Forster in sod., 2002).

2.4 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA

2.4.1 Baker in zaščitna sredstva na osnovi bakrovih soli

Baker je eden izmed sedmih poglavitnih elementov, ki so nujno potrebni za pravilno delovanje rastlin in glivne celice (Pohleven in sod., 1994). Zelo je pomemben za delovanje metabolnih procesov gliv. Poznanih je vsaj trideset encimov v katerih nastopa. Veliko bakrovih spojin je, zaradi svoje dobre topnosti, lahko dostopnih organizmom. Fungicidno delovanje bakrovih spojin je, v primerjavi z delovanjem organskih fungicidov, zelo nespecifično. Kljub dolgotrajni in množični uporabi bakrovih biocidov, njihovo delovanje na glive še ni v celoti pojasnjeno (Richardson, 1997). Znano pa je, da mora biti baker v obliki ionov raztopljen v vodnem okolju in le tak lahko fungicidno učinkuje. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot zaloga (vir), iz katere se po potrebi sprošča baker v biološko učinkovito obliko. Višje koncentracije bakra pa delujejo fungicidno na glive, bakterije in alge (Gupta, 1979). Inhibira kalitev spor in rast podgobja ter tako preprečujejo okužbe in razkroj lesa (Richardson, 1997).

Bakrove spojine se že več kot 150 let uporabljajo za zaščito lesa. Letno se v svetu v ta namen porabi več kot 25.000 ton bakrovih pripravkov, količina pa še vedno narašča (Richardson, 1993; Hughes, 1999; Preston, 2000). Razlogov za to je več:

- že v relativno nizkih koncentracijah baker učinkovito zavira rast gliv, bakterij in alg, na višje rastline pa pri nizkih koncentracijah bistveno ne vpliva, ampak je nujno potreben za njihov pravilni razvoj (Gupta, 1979);
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in razmeroma varna v primerjavi z ostalimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997);
- zaradi strupenosti ali njihove okoljske neprimernosti velja prepoved oziroma strožji nadzor nad nekaterimi klasičnimi zaščitnimi sredstvi za les (PCP, TBTO, lindan) (Pohleven, 1998);
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezana večja poraba zaščitnega lesa (Richardson, 1997).

Za zaščito lesa se danes uporabljajo naslednje bakrove spojine:

- bakrov sulfat,
- mešanice anorganskih soli na osnovi bakra, bora in kroma,
- bakrov kompleks (Cu–HDO),
- bakrov naftenat,
- vodne raztopine bakra in amoniaka oz. aminov.

Bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$): Kristalna oblika bakrovega sulfata je modre barve. Iz lesa se izpira ter deluje nekoliko korozivno. Uporablja se kot samostojen fungicid ali pa v kombinaciji z drugimi solmi. Na primeru podgan je ugotovljeno, da zaužite doze (LD_{50}) do 500 mg/kg telesne teže povzročijo hujšanje, zaužita doza do 960 mg/kg pa že povzroči resne okvare notranjih organov (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992). Baker vpliva na okvaro encimatskih procesov gliv. Nekatere glive iz rodu *Poria* pa so postale nanj odporne.

Mešanice anorganskih soli na osnovi bakra, bora in kroma: Anorganske soli večinoma med seboj mešamo, da zaščitni pripravek doseže optimalne lastnosti (Unger in sod., 2001). Poznamo različne kombinacije: baker – krom (CC), baker – krom – flour (CCF), baker – flour – arzen (CFA), baker – krom – fosfor (CCP), baker – krom – arzen (CCA), baker – krom – bor (CCB), baker – krom – flour – bor (CCPB). Sredstva na osnovi kroma služijo za fiksiranje biocidnih komponent v les. Šestvalentni krom je strupen in kancerogen. V stiku z lesom se ioni hitro reducirajo v manj toksično trivalentno obliko. Zaradi dobre vezave, uporaba zaščitnega lesa praktično ne predstavlja okoljskega problema. Vendar pri mikrobiološki razgradnji lesa lahko krom ponovno preide v šestvalentno obliko (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morell, 1992; Eaton in Hale, 1993). Zaradi rakotvornosti so uporabo kromovih spojin za zaščito lesa močno omejili, na Danskem pa celo prepovedali. Pričakujemo, da bo tudi v drugih državah EU uporaba teh pripravkov strožje regulirana (Pohleven, 1998).

Bakrov kompleks (Cu–HDO): Bakrov HDO temelji na baker – amin zaščitni osnovi in so ga pri Dr. Wolmanu razvili že pred nekaj leti. Aktivne sestavine zaščitnega sistema so bakrov oksid (CuO) 61,5 %, borova kislina (H₃BO₃) 24,5 % in bakrov HDO 14 %. Uvrščamo ga med fungicide in insekticide. Kromovi ioni kot sredstvo za fiksacijo bakra niso potrebni, ker se sredstvo veže na les zaradi spremembe pH vrednosti impregniranega lesa. Cenovno je ta pripravek povsem primerljiv s klasičnimi pripravki in predstavlja alternativo klasičnim zaščitnim sredstvom na osnovi baker – krom (Unger in sod., 2001; Lebow, 2004).

Bakrov naftenat: Spada med kovinske karboksilate in je dober fungicid z neizrazito insekticidnostjo. Nekatere glive iz rodu *Poria* so nanj odporne. Les se po zaščiti z bakrovim naftenatom močno modro zeleno obarva z voščenim vtisom. Slednje je lahko moteče pri kasnejši površinski obdelavi zaščitenega lesa in se ne ujema z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992). Vendar v novejšem času doživlja preporod zaradi z poostrenih ekoloških in zdravstvenih standardov, saj je okolju in ljudem manj nevarna snov. Kovinski karboksilati so za sesalce zelo malo toksični (LD₅₀ nad 6000 mg/kg telesne teže osebk) (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992). Kot takšen postaja ponovno zanimiv tudi za zaščito lesenih gradbenih konstrukcij v stiku z zemljo (trajnost nad 40 let). Uporablja se tudi za zaščito lesa pred termiti. Z dodatnimi vezivi in voski je bakrov naftenat odporen na izpiranje iz lesa.

2.4.2 Toleranca gliv na baker

Za zaščito lesa se že zelo dolgo uporabljajo zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin. Začeli pa so se pojavljati sevi gliv, ki so odporni na baker (Zabel, 1954; Woodward in De Groot, 1999). Toleranca posameznih vrst gliv je že dolgo znana (Hirt, 1949; Zabel, 1954; Da Costa, 1959), kljub temu pa mehanizem njihove tolerance še ni v celoti pojasnjen (Tsunoda in sod., 1997; Pohleven in sod., 1999). Toleranca gliv na baker močno variira tako med posameznimi vrstami, kot 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 pH rastišča. V bakrove pripravke se zaradi omenjenega dejstva, dodaja sredstva, ki zagotavljajo zaščito proti vsem vrstam gliv (Benedik, 2002). Baker je za glive manj toksičen pri kislih vrednostih podlage (pH 2), kot pri nevtralnih vrednostih (Starkey, 1973). Načeloma se pri glivah bele trohnobe pojavlja tolerantnost na zvišane koncentracije bakra manj pogosto kot pri glivah rjave trohnobe (Tsunoda in sod., 1997).

2.5 ZAŠČITNA SREDSTVA NA OSNOVI BAKRA IN AMINOV

2.5.1 Vezava bakra v les z amini

Baker najpogosteje uporabljamo v obliki bakrovega(II) sulfata ali bakrovega(II) oksida. Obe obliki se zelo slabo vežeta na komponente lesa. Baker z lesom ne reagira, temveč se nanj le adsorbira in se iz njega tudi izpira. Zato potekajo intenzivne raziskave, kako izboljšati vezavo bakra v les, ne da bi s tem zmanjšali okoljsko primernost pripravka in zaščenega lesa. Krom je možno zamenjati z amini ali vodnimi raztopinami amoniaka (Häger in sod., 2001). Slednji se zaradi neprijetnega vonja, draženja sluznic in oči ter spremenjenega videza lesa niso uveljavili. Za izboljšanje vezave se danes v pripravkih namesto kroma že dodajajo amini (Hughes, 1999), ki omogočajo, da prihaja do reakcij med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa. Možno reakcijo prikazuje spodnja enačba [1]:



Posledica te reakcije je znižanje pH vrednosti raztopine oziroma njeno zakisanje med postopkom impregnacije lesa (Hughes, 1999).

Slaba stran zaščitnih sredstev z amini je v tem, da z njimi v les vnesemo dušik, ki lahko pospešuje rast gliv. Glive potrebujejo dušik za sintezo proteinov, hitina in

sekundarnih metabolitov. Dušika je v zračno suhem lesu relativno malo, med 0,03 in 0,1 % (Fengel in Wegener, 1989). Nekateri avtorji poročajo, da dušik močno pospešuje delovanje gliv razkrojevalk lesa (Findlay, 1934; Ruddick in Xie, 1995).

V primerjavi z baker – kromovimi pripravki, je zelo malo znanega o vezavi in reakciji med amini, bakrom ter lesom. Kemijsko so amini derivati amoniaka in nastanejo z zamenjavo enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali. Ker so zaščitna sredstva za les z bakrom in amini razmeroma nova, so proučevanja njihovih lastnosti v impregniranem lesu osredotočena predvsem na fiksacijo, ne pa na fungicidne lastnosti (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 2000).

Amini naj bi iz lesa izparevali, pri čemer bi se v lesu tvorile slabo topne bakrove spojine. Zadnje ugotovitve kažejo, da omenjena sredstva z lesom tudi reagirajo. Zelo pomembno je poznavanje lastnosti bakra(II) in etanolamina, ki se že uporabljata v nekaterih zaščitnih sredstvih. Večina bakra naj bi se pri tem sistemu vezala na lignin, nekaj pa bi ga reagiralo z ekstraktivi ter hemicelulozami, najmanj pa s celulozo (Humar in sod., 2003).

Ob prisotnosti aminov se v zaščitnem pripravku bistveno izboljša vezava bakrovih spojin v les. V literaturi smo zasledili naslednje tri možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov (Jin in Archer, 1991):

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

Slednja oblika se nanaša na zaščitna sredstva na osnovi močno hlapnega amoniaka, kar pa ne velja za manj hlapne amine. Ti imajo višje vrelišče in omenjeni mehanizem ne velja za bistvenega.

Tudi pH igra pomembno vlogo pri vezavi bakrovih zaščitnih pripravkov na osnovi aminov. Od pH vrednosti pripravka je odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in amskim kompleksom bakra. Absorpcija bakra je pri višjih pH vrednostih pripravka večja kot pri nižjih, saj se pri višjih vrednostih enakomerneje porazdeli po celični steni (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000b).

Danes je na trgu vrsta zaščitnih pripravkov, ki vsebujejo baker, pri katerih so amoniak zamenjali z drugimi amini in spojinami. Najpogosteje se uporabljajo: etanolamin, trietanolamin ali metilamin (Zhang in Kamdem, 2000b).

Etanolamin (C_2H_7NO), se najpogosteje uporablja pri fiksaciji bakra v les. Je brezbarvna, zelo bazična in izredno viskozna tekočina ($\rho_{EA}=1,016$ kg/l). Občutljiv je na vlago in se zelo dobro meša z vodo. O kancerogenosti etanolamina ni podatkov, vendar spada med zdravju škodljive biocide (LD_{50} 1720 mg/kg) (slika 1) (Allen in sod., 1992; Lewis, 1992).

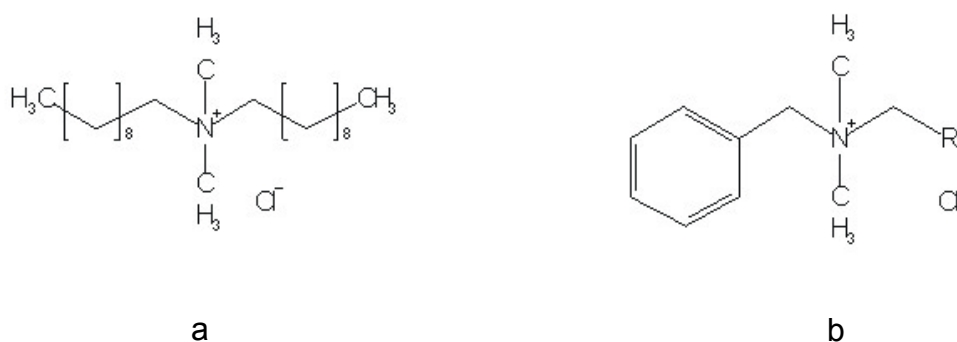


Slika 1: Strukturna formula etanolamina (EA)

2.5.2 Vezava bakra v les z alkilamonijevimi spojinami

Alkilamonijeve spojine (AAC) predstavljajo alternativo starejšim zaščitnim sredstvom z vsebnostjo okolju strupenih soli. Delimo jih na dve skupini zaščitnih snovi. V prvo spadajo primarni, sekundarni in terciarni amini, v drugo pa kvartarne amonijeve spojine (quat) katerih soli poleg zaščite nudijo tudi fiksacijo kovinskih soli v les. Te reagirajo tako s celulozo kot tudi z ligninom. Reakcija med quat-om in celulozo temelji na ionski izmenjavi. Kationski del reagira s celuloznimi hidroksilnimi skupinami, anionski pa s prostim vodikom, nastalim ob reakciji kationa (Jin in Archer, 1991; Preston in Jin, 1991; Leiše, 1992). Quat, kot samostojno substanco odlikuje dobra topnost v vodi in organskih topilih. Učinkovito deluje na bakterije, glive in alge, v manjši meri na insekte, vendar ni pa primeren za protitermitsko zaščito. Zaradi biorazgradljivosti predstavlja velik problem pri zaščiti lesa za daljše obdobje (Richardson, 1993).

AWPA (2001) je s standardizacijo določila tri tipe quat-a. Quat tipa B je amonikalna oblika, quat-D je amin oblika, medtem ko je quat-C kombinacija med tipoma B in D. Quat-B in D vsebujeta sol didecil dimetil amonijevega klorida (DDAC), medtem ko tip C vsebuje sol alkil dimetil benzil amonijevega klorida (BAC) (slika 2) (Lebow, 2004).



Slika 2: Strukturna formula soli (a) didecil dimetil amonijevega klorida (DDAC) in (b) alkil dimetil benzil amonijevega klorida (BAC)

Sundman je leta 1984 opravil študijo izpiranja na lesu, impregniranim s pripravkom bakra in quat-a, ter ga primerjal še z nekaterimi ostalimi pripravki (CCA, baker-amoniak in bakrov sulfat). Pred izpiranjem je zaščitno sredstvo v lesu dva tedna fiksiral. Nato je delce lesnega prahu 24 ur izpiral v destilirani vodi. Rezultati študije izpiranja bakra iz lesa so bili naslednji:

- baker-quat 8 %;
- CCA 11 %;
- baker-amoniak 13 %;
- bakrov(II) sulfat 42 %.

Pri uvajanju quat-a za zaščito lesa v Novi Zelandiji, je prišlo do neljubega dogodka. Les, zaščiten s pripravkom na osnovi quat-a se je v laboratorijskih pogojih odlično obnesel tako proti glivam razkrojevalkam, kot proti insektom. Ko pa so zaščiten les vgradili v zemljo, je v nekaj letih prišlo do katastrofe. Znanstveniki niso upoštevali, da bakterije v naravi lahko relativno hitro razgradijo quat in na ta način izničijo učinkovitost zaščite. Relativno hitro in enostavno bi se lahko temu izognili s preprostimi terenskimi testi (Butcher, 1985). Zato se quat v zaščitnih pripravkih na osnovi bakra pojavlja kot sekundarni biocid v kombinacijah z različnimi amini, borovimi spojinami, azoli, triazoli, sulfamidi, izotriazoli.

Najpogosteje se ko zaščitno sredstvo uporablja alkalni bakrov quat (ACQ), kot kombinacija bakrovega oksida (67 %) in kvartarnih amonijevih spojin (33 %). ACQ naj bi bil novejša alternativa CCA. Barvni odtenek lesa, zaščenega z ACQ sistemom, je od temno zelene do svetlo rjave barve, odvisno od tipa soli. Prav tako je tudi vonj odvisen od tipa soli, ki ga ACQ sistem vsebuje in je komajda zaznaven. Predpisan navzem zaščitnega sredstva nad zemljo znaša $4,0 \text{ kg/m}^3$ in v stiku z zemljo $6,4 \text{ kg/m}^3$ (Lebow, 2004).

2.6 UPORABLJENE METODE V RAZISKAVAH ZAŠČITE LESA

2.6.1 Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS)

AAS je fizikalno-kemijska analitska metoda, ki temelji na interakciji analizirane snovi z elektromagnetnim valovanjem (Skoog in sod., 1992). Najpomembnejša prednost te metode je hitro in enostavno merjenje, ki nam omogoča primerljivost rezultatov. Velika občutljivost pa nam 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 lastnost atomov, da njegovi elektroni na zunanjih orbitalah pri določenih pogojih prehajajo na višje energijske 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 [2].

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

P_0intenziteta vpadne svetlobe

Pintenziteta izhodne svetlobe

aabsorptivnost ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

bdolžina poti (cm)

ckoncentracija medija (mol L^{-1})

Aabsorbanca

Ta pogoj velja le za nižje koncentracije. Pri višjih pa pride do prevelikega vpliva med molekulskih interakcij na spremembo lomnega količnika. Nepravilnost rezultatov lahko povzroči tudi neustrezna svetloba. Ta mora biti monokromatska, s točno določeno valovno dolžino. Koncentracije izračunamo iz primerjave s standardnimi vzorci. Spektre AAS izračunamo s pomočjo računalnika in naslednjih pripomočkov:

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

2.6.2 Določanje fungicidnosti z metodo malih vzorcev

Metoda majhnih lesnih vzorcev ali mini blok metoda (MBM) sodi med presejalne, nestandardne teste. Preizkušanje poteka podobno kot pri standardnem testu SIST EN 113 (1989), le da so vzorci precej manjši, čas izpostavitvi glivi pa zato krajši. Velikost pri standardnem testu je 15 mm × 25 mm × 50 mm, pri mini blok metodi pa 5 mm × 10 mm × 30 mm (Bravery, 1978). Dimenzije vzorcev niso točno določene, saj test ni standardiziran. Ostali avtorji uporabljajo tudi vzorce naslednjih dimenzij:

- 10 mm × 10 mm × 3 mm (Brown in sod., 1991);
- 40 mm × 40 mm × 1 – 2 mm (Sutter, 1978).

Čas izpostavitve lesnih vzorcev ni določen. Navadno mini blok testi trajajo od šest do osem tednov, oziroma toliko časa, dokler kontrolni vzorci ne izgubijo vsaj 20 do 30 % mase. Pri standardni metodi je ta čas bistveno daljši in traja 16 tednov.

Število vzorcev za eno koncentracijo zaščitnega sredstva naj bi bilo med pet (Sutter, 1978) in dvanajst (Brown in sod., 1991). Od velikosti vzorcev je odvisno njihovo število za testiranja. Vsako sredstvo se testira pri treh ali več

koncentracijah. S to metodo lahko na lesu izvedemo selekcijo aktivnih komponent za nadaljnja testiranja po standardnih metodah.

2.6.3 Elementna analiza lesa (CNS)

Zaradi velike variabilnosti lesa se elementna analiza le redko uporablja. Na voljo je več metod, s katerimi lahko določamo vsebnosti elementov lesa. Vsa temeljijo na segrevanju lesa na zelo visoko temperaturo (≥ 1170 K) v helijevi atmosferi. Nato s pomočjo specifičnih absorbentov ali s pomočjo kromatografske kolone določimo deleže elementov. Les smrekovine je večinoma sestavljen iz 43 do 53 % ogljika in 5 do 10 % vodika (Hughes, 1999). Dušika je v lesu zelo malo, med 0,03 in 0,15 % (Fengel in Wegener, 1989). Glive potrebujejo dušik za svojo rast pri sintezi aminokislin in proteinov oziroma encimov, zato je pomanjkanje dušika velikokrat kritičen dejavnik pri razkroju lesa (Ruddick in Xie, 1995). Z analizo dušika so ugotovili, da v lesu, impregniranem z amonijevim hidroksidom, del amoniaka ostane vezan na les in iz njega ne izpari. Zato se pojavlja vprašanje, ali z vnašanjem dušika v les z amoniakalnimi in aminskimi zaščitnimi sredstvi vneseni dušik ne pospešuje rast gliv (Ruddick in Xie, 1995).

Pri analizi lesa, zaščenega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina so ugotovili, da se iz lesa izpere večji delež vezanega etanolamina kot bakra. Množinsko razmerje med bakrom in dušikom v lesu se namreč ob izpiranju zmanjša (Zhang in Kamdem, 2000c). Na podlagi spremenjenega razmerja sta sklepala, da se med fiksacijo ena molekula etanolamina nadomesti s funkcionalnimi skupinami lesa. Pri tem se sprosti del etanolamina, ki se iz lesa izpere.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Priprava mešanic posameznih impregnacijskih substanc

Iskali smo najugodnejše razmerje sestavin zaščitnega sredstva, pri katerem se posamezne komponente med seboj mešajo in popolnoma raztopijo. V preglednici 4 so prikazane posamezne spojine, ki smo jih uporabljali pri pripravi raztopin.

Preglednica 4: Snovi, ki smo jih uporabili za zaščitne pripravke

snovi	kemijska formula	proizvajalec	čistost	molska masa (g/mol)	oznaka
bakrov(II) sulfat	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	CARLO ERBA	PA	249,0	CuS
etanolamin	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	FLUKA	PA	61,1	EA
kvartarna amonijeva spojina*	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClNR}$	MERCK	PA	169,4	Q
topbor	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$	SILKEM	PA	412,5	B
oktanojska kislina	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	FLUKA	PA	144,2	OK
destilirana voda	H_2O	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo, Katedra za patologijo in zaščito lesa	PA	18,02	DV

* alkil dimetil benzil amonijev klorid

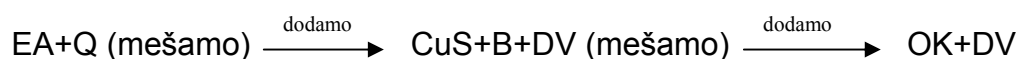
* PA: Pro analysis (za kemijske analize)

Količino zatehtane posamezne snovi smo izračunali glede na končno 1 % koncentracijo bakra, kar je enako vrednosti 0,1 g bakra v 10 g raztopine. Iz posameznih molskih mas snovi in množinskega razmerja, smo izračunali potrebno maso za 750 ml zaščitnega pripravka posamezne kombinacije raztopin. Količine posameznih sestavin smo z analitsko tehniko zatehtali v 1000 ml čaše in jih prelili z destilirano vodo. Skupno smo pripravili osem različnih kombinacij zaščitnih pripravkov (preglednica 5).

Preglednica 5: Mase in kombinacije posameznih sestavin v 10 g pripravkov

<i>kombinacije raztopin</i>	<i>sestavina</i>	<i>množinsko razmerje sestavina:baker</i>	<i>molska masa (g/mol)</i>	<i>masa (g)</i>
CuS6EAQ*	bakrov(II) sulfat	/	249,0	0,3932
	etanolamin	6:1	61,1	0,57666
	quat	1:2,67	169,4	0,1
CuS6EAQ0,5B*	bakrov(II) sulfat	/	249,0	0,3932
	etanolamin	6:1	61,1	0,57666
	quat	1:2,67	169,4	0,1
	topbor	0,5:1	412,5	0,251
CuS6EA0,5BOK	bakrov(II) sulfat	/	249,0	0,3932
	etanolamin	6:1	61,1	0,57666
	topbor	0,5:1	412,5	0,251
	oktanojska kislina	1:1	144,2	0,2269
CuS6EAQ0,5BOK*	bakrov(II) sulfat	/	249,0	0,3932
	etanolamin	6:1	61,1	0,57666
	quat	1:2,67	169,4	0,1
	topbor	0,5:1	412,5	0,251
	oktanojska kislina	1:1	144,2	0,2269
CuS6EA0,5QOK**	bakrov(II) sulfat	/	249,0	0,3932
	etanolamin	6:1	61,1	0,57666
	quat	1:1,335	412,5	0,251
	oktanojska kislina	1:1	144,2	0,2269
6EAQ0,5BOK*	etanolamin	6:1	61,1	0,57666
	quat	1:2,67	169,4	0,1
	topbor	0,5:1	412,5	0,251
	oktanojska kislina	1:1	144,2	0,2269
CuS6EA0,5Q0,5BOK**	bakrov(II) sulfat	/	249,0	0,3932
	etanolamin	6:1	61,1	0,57666
	quat	1:1,335	169,4	0,05
	topbor	0,5:1	412,5	0,251
	oktanojska kislina	1:1	144,2	0,2269
CuS6EA0,5Q**	bakrov(II) sulfat	/	249,0	0,3932
	etanolamin	6:1	61,1	0,57666
	quat	1:1,335	169,4	0,05

Pri mešanju različnih sestavin smo ugotovili, da je zelo pomemben vrstni red mešanja. Vrstni red mešanja je bil naslednji:

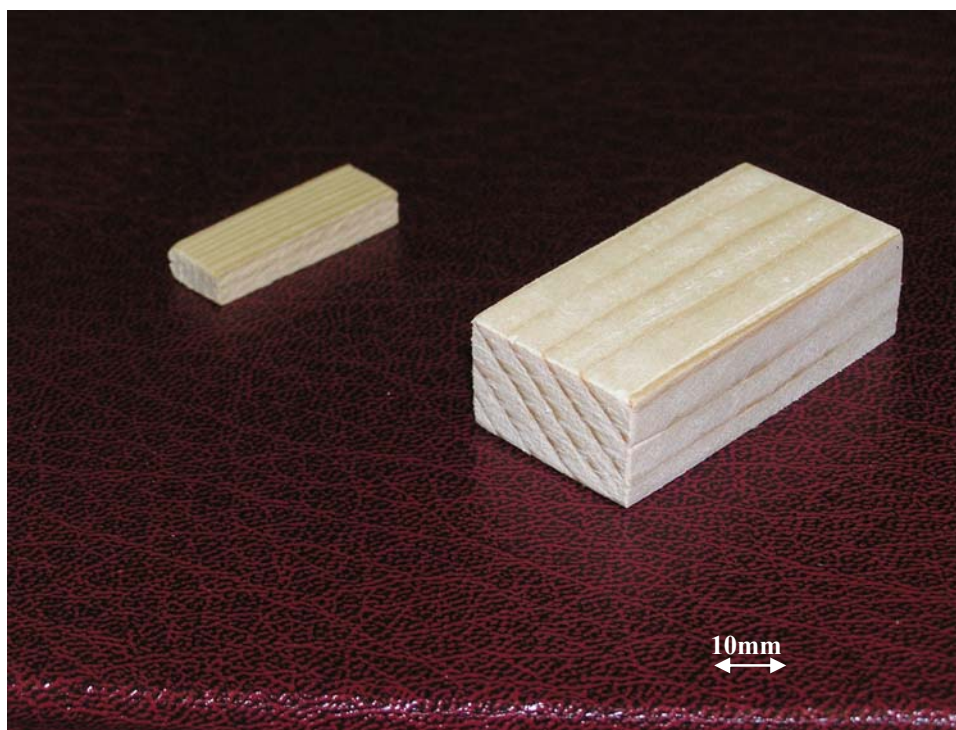


Vseh osem kombinacij zaščitnih pripravkov smo postavili na magnetni mešalnik in mešali toliko časa, dokler se sestavine niso dobro zmešale in raztopile.

3.1.2 Priprava vzorcev lesa

Za testiranje smo uporabljali vzorce narejene iz beljave smrekovine (*Picea abies* (L) Karst.). Les za vzorce je bil zdrav in ni vseboval vidnih napak, kot so grče, smolni žepki oziroma kanali ali trohnobe. Uporabili smo dva tipa vzorcev (slika 3):

- večji vzorci (15 mm × 25 mm × 50 mm), z volumnom 18,57 cm³, za proučevanje izpiranja
- manjši vzorci (5 mm × 10 mm × 30 mm), z volumnom 1,50 cm³, za mini blok metodo test fungicidnosti



Slika 3: Manjši (levo) in večji lesni vzorci (desno) pred postopkom impregnacije

3.1.2.1 Priprava vzorcev za izpiranje

Vzorci dimenzij 15 mm × 25 mm × 50 mm (vzdolžna smer), s potekom letnic 45° na osnovno ploskev, se uporabljajo za vrednotenje izpiranja aktivnih učinkovin bakra iz lesa. Pred impregnacijo smo vzorce obrusili, označili in stehtali na $\pm 0,001$ g natančno. Vzorci so bili zračno suhi. Za vsako od osmih kombinacij impregnacijskega sredstva smo pripravili po 80 vzorcev in še dodatnih 20 neimpregniranih vzorcev za kontrolo.

3.1.2.2 Priprava vzorcev za testiranje fungicidnosti

Majhne vzorce dimenzij 5 mm × 10 mm × 30 mm (vzdolžna smer), s potekom letnic 45° na osnovno ploskev, smo pred impregnacijo obrusili, označili in 24 ur sušili v laboratorijskem sušilniku (KAMBIČ) pri temperaturi 103 ± 2 °C. Posušili smo jih do absolutno suhega stanja. V eksikatorju smo jih ohladili in nato stehtali (m_1) na 0,001 g natančno. Po nekaj dneh smo po 25 vzorcev za impregnacijo zložili v posamezno čašo, jih obtežili in pripravili za impregnacijo. Skupaj smo pripravili 200 vzorcev in dodatnih 160 neimpregniranih vzorcev za kontrolo.

3.1.3 Impregnacija vzorcev

Za impregnacijo smo pripravili po 750 ml zaščitnega pripravka, skupaj osem različnih pripravkov (preglednica 5). Vzorce smo zložili v čaše, jih pokrili s plastično mrežico in obtežene z utežmi prelili z impregnacijskim sredstvom. Nato je sledil postopek impregnacije v vakuumski komori (KAMBIČ). V komoro smo vstavili po šest čaš naenkrat, jo zaprli in vzpostavili podtlak. Vakuumiranje je trajalo 20 minut pri temperaturi komore med 20 in 23 °C ter 65 % vakuumu. Med samim postopkom impregnacije smo opazovali dogajanje v komori, saj je obstajala verjetnost vzkipeja impregnacijskega sredstva. Po vakuumiranju smo vzorce pustili v čašah z impregnacijskim sredstvom še dve uri. Nato smo vzorce vzeli iz čaš in jih narahlo obrisali s papirnato brisačo, jih stehtali in izračunali mokri

navzem. Z gravimetrično metodo tehtanja pred impregnacijo in po njej smo izračunali povprečni mokri navzem za posamezen vzorec [3].

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

m_1 ... masa vzorca pred impregniranjem (kg)

m_2 ... masa vzorca po impregniranju (kg)

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

V_1 ... volumen ne impregniranega vzorca (m^3)

Po opravljeni impregnaciji smo vzorce fiksirali v skladu s standardom SIST EN 113. Slednje smo dosegli po štirih tednih sušenja vzorcev. Majhne vzorce smo prva dva tedna sušili v zaprtih, tretji teden v pol zaprtih in četrti teden v odprtih petrijevkah. Večje vzorce smo sušili v posebnih posodah, katere so bile pokrite samo s papirjem. V laboratorijskih pogojih (temperatura 20 °C in 60 % zračna vlažnost) smo na ta način simulirali naravni proces sušenja.

3.2 IZPIRANJE BAKROVIH AKTIVNIH KOMPONENT

Eksperiment izpiranja smo izvedli v skladu s prirejeno standardno laboratorijsko metodo ENV 1250 (ECS, 1994). Suhim impregniranim vzorcem (15 mm × 25 mm × 50 mm) smo z raztaljenim parafinom pred izpiranjem zaščitili čela. Od vsake kombinacije smo po tri naključno izbrane vzorce namestili na mrežice v čaši in obtežene prelili s 300 ml destilirane vode. Izpiranje je potekalo na električnem stresalniku (STR–30, TJ) s frekvenco 55 nihajev na minuto. Vsak dan smo zamenjali vodo, osemkrat zapored (standard zahteva šest menjav vode), tako da smo posamezno izpiranje opravili v desetih dneh. Izpirkov vode posameznih dni smo združili in od vsake kombinacije odvzeli 50 ml vzorca za kemijsko analizo vsebnosti bakra. Količino bakra v izpirku smo določili z atomsko absorpcijsko spektroskopijo AAS, kot je opisano v poglavju 3.3.1.1. Iz mokrega navzema smo

izračunali količino navzetega bakra v zaščitenem lesu in nato izračunali odstotek bakra, ki se je izpral.

3.3 KEMIJSKE ANALIZE

3.3.1 Analiza izpirka

Vzorci izpirkov smo hranili v zamrzovalniku pri temperaturi $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Koncentracijo bakra v izpirkih smo določili z metodo AAS. Pred analizo smo vzorce izpirkov primerno razredčili z deionizirano vodo, tako da je bila koncentracija bakrovih ionov v raztopinah med 0,5 in 2 ppm (območje meritev). Analizo bakra so za nas opravili v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije. Podatke AAS smo pomnožili s faktorjem redčenja ter celotnim volumnom izpirka. S tem smo dobili celotno količino izpranega bakra, ki smo ga primerjali s celotnim navzemom v lesenih vzorcih.

3.3.2 Določanje dušika

Dušik smo določali v zmletih, impregniranih, izpranih in neizpranih vzorcih. Pred analizo smo vzorce štiri tedne sušili na zraku. V keramične ladjice smo zatehtali približno po 0,2 g lesnega prahu in nato določili vsebnost dušika ter ogljika. Dobljenih podatkov za ogljik nismo ovrednotili. Meritve so potekale na inštrumentu CNS Leco 2000 v Laboratoriju za gozdno ekologijo Gozdarskega inštituta Slovenije.

3.4 ODPORNOST PROTI LESNIM GLIVAM

3.4.1 Izpiranje impregniranih vzorcev pred biološkim testiranjem

Test fungicidnosti smo opravili na izpranih in neizpranih vzorcih. Z izpiranjem smo simulirali naravne pogoje, saj je zaščiten les v uporabi nenehno izpostavljen

izpiranju. Eksperiment smo izvedli v skladu z modificirano standardno laboratorijsko metodo SIST EN 84 (1994). Uporabili smo impregnirane vzorce (5 mm × 10 mm × 30 mm). Od vsake kombinacije zaščitnih pripravkov smo izbrali polovico vzorcev (13 kosov), jih zložili v čaše, prekrili s plastično mrežico, ter obtežene prelili z destilirano vodo. Tako pripravljene vzorce smo za 20 minut izpostavili vakuumu. V komori smo vzpostavili podtlak 0,656 bar. Po končanem vakuumiranju smo zopet vzpostavili normalen tlak. Vzorce smo vzeli iz komore in jih pustili 24 ur v destilirani vodi. Vodo v čašah smo menjavali osem delovnih dni, enkrat dnevno in na ta način simulirali naravno izpiranje aktivnih komponent iz lesa. Po desetih dneh smo vzorce vzeli iz vode in jih v laboratorijskem sušilniku osušili pri temperaturi 30 °C.

3.4.2 Testne glive

Lesne glive, ki smo jih uporabili za testiranje fungicidnosti spadajo v skupino prostotrosnic. Izolate kultur gliv za testiranje smo dobili iz trajne zbirke gliv na Katedri za patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo na Biotehniški fakulteti, Oddelka za lesarstvo. Uporabljali smo tri različne vrste lesnih gliv. Pisana ploskocevka povzroča belo korozivno trohnobo (pisana ploskocevka), ostali dve vrsti (bela hišna goba in navadna tramovka) pa rjava destruktivno trohnobo (preglednica 6). Kljub dejstvu, da v naravi težko najdemo glive bele trohnobe na lesu iglavcev, smo s pisano ploskocevko večino eksperimentov opravili na smrekovem lesu. V sterilnih laboratorijskih pogojih te glive namreč nimajo konkurence in zato lahko razkrajajo tudi les iglavcev (Humar, 2002).

Preglednica 6: Glive razkrojevalke lesa, uporabljene za testiranje fungicidnosti

<i>vrsta</i>	<i>slovensko ime</i>	<i>izolat</i>	<i>poreklo</i>	<i>trohnoba</i>
<i>Trametes versicolor</i>	pisana ploskocevka	Tv	BF (ZIM L057)*	bela
<i>Antrodia vaillantii</i>	bela hišna goba	Pv2	BF (ZIM L037)*	rjava
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	navadna tramovka	Gt2	BF (ZIM L017)*	rjava

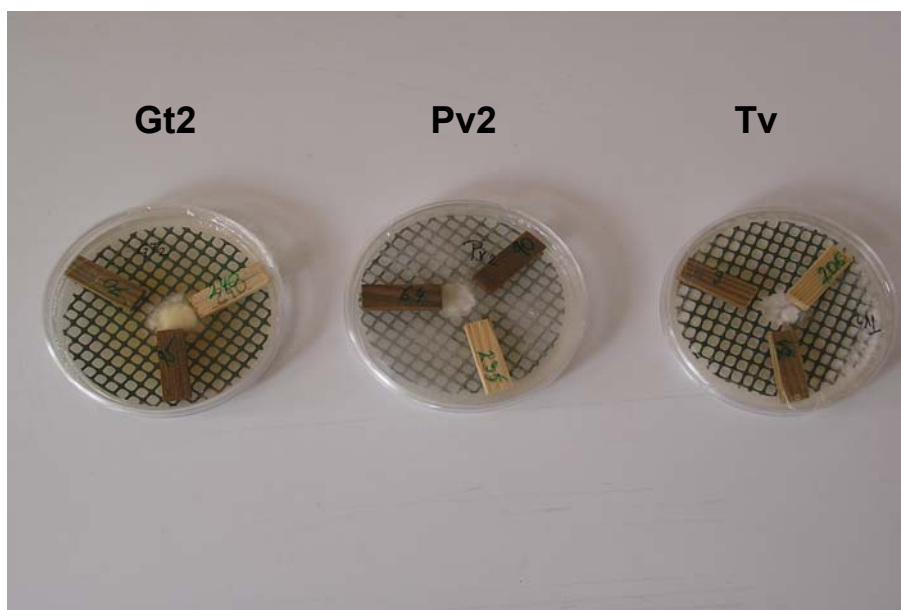
* Raspor in sod., 1995

3.4.3 Priprava kulture micelija testnih gliv

Za gojenje micelija gliv smo uporabili krompirjev glukozni agar v prahu. Pripravili smo ga po navodilih proizvajalca (PDA, Difco laboratories, USA) tako, da smo 39 g prahu zmešali v 1000 ml destilirane vode. Tako dobljeno zmes smo prelili v posebne steklenice, ter jih 30 minut sterilizirali v avtoklavu pri tlaku 1,5 bar in temperaturi 121 °C. Po postopku sterilizacije smo hranilno gojišče postavili v laminarij (brezprašna komora). Mini blok test smo izvajali v plastičnih sterilnih petrijevkah. V sterilnih pogojih smo v vsako petrijevko vlili približno 15 ml hranilnega gojišča ter počakali 24 ur, da se je gojišče ohladilo in strdilo. Na površino trdnega gojišča smo nato vstavili sterilizirano plastično mrežico. V tako pripravljeno petrijevko smo cepili kulturo micelija glive. Za vsako vrsto glive smo uporabili 24 petrijev. Dodatno smo pripravili še 16 petrijev, ki jih nismo inokulirali. Robove petrijev smo po cepitvi ovili s samooprijemljivo prozorno folijo (Alufix, G.m.b.H, Avstrija) in jih za teden dni postavili v rastno komoro z optimalnimi rasnimi pogoji ($T = 25\text{ °C}$ in $\phi = 80\%$).

3.4.4 Izpostavitve vzorcev delovanju gliv

Suhe impregnirane in kontrolne (neimpregnirane) vzorce smo pred izpostavitvijo 30 minut sterilizirali v avtoklavu ($p = 1,5\text{ bar}$ oz. $T = 121\text{ °C}$) ter jih naslednji dan vstavili v z micelijem prerasle petrijevke. Polagali smo jih na mrežico in s tem preprečili direkten stik vzorcev z gojiščem. V vsako petrijevko smo vstavili po tri vzorce in sicer po enega kontrolnega in po dva impregnirana. Robove petrijev smo ponovno ovili s samooprijemljivo prozorno folijo in jih za osem tednov postavili v rastno komoro (slika 4).



Slika 4: Vzorci, vstavljeni na preraščene kulture micelija gliv pred postavitvijo v rastno komoro.

Po osmih tednih smo vzorce vzeli iz petrijevk, jih očistili oziroma odstranili ves površinski micelij. Stehtane (m_2) smo jih za 24 ur postavili v laboratorijski sušilnik s temperaturo 103 ± 2 °C. Absolutno suhe vzorce smo stehtali na 0,001 g natančno. Iz dobljenih mas (m_3) smo izračunali vlažnost vzorcev [4] in izgubo mase [5].

$$u = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad [\%] \quad \dots [4]$$

m_1masa vzorcev pred impregnacijo (kg)

m_2masa vzorcev po impregnaciji (kg)

uvlažnost vzorcev (%)

$$m_{\text{izguba}} = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \times 100 \quad [\%] \quad \dots [5]$$

m_3 masa vzorcev po okužbi (kg)

m_1 masa vzorcev pred okužbo (kg)

m_{izguba} ... izguba mase vzorca (%)

4 REZULTATI

4.1 KOMPONENTE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA

Ugotovili smo, da 10 do 15 minutno mešanje na magnetnem mešalniku zadostuje, da se vse sestavine v vseh osmih kombinacijah (preglednica 4) medsebojno dobro premešajo. Vse sestavine so se popolnoma raztopile, saj nismo opazili usedlin. Predpogoj za uspešno raztapljanje je pravilni vrstni red dodajanja in mešanja posameznih sestavin.

Raztopljene kombinacije bakra brez prisotnosti oktanojske kisline so temno vijoličastega odtenka, medtem ko so ostali pripravki, ki vsebujejo oktanojsko kislino malce svetlejše barve. Šesta kombinacija zaščitnega pripravka, ki ne vsebuje bakra, je prozorne rumene barve (slika 5).



Slika 5: Raztopine vseh kombinacij zaščitnih pripravkov, pripravljenih za impregnacijo vzorcev

4.2 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA

Navzem zaščitne raztopine oziroma mokri navzem je pomemben podatek, ki pove koliko zaščitnega sredstva je prepojilo les. Odvisen je od postopka impregnacije, vrste lesa in lastnosti zaščitnega sredstva. Mokri navzem smo določali za vsak vzorec posebej.

Medsebojna primerjava obeh vrst vzorcev (preglednici 7 in 8), kaže veliko razliko v povprečnih mokrih navzemih med obema dimenzijama vzorcev. To razliko pripisujemo različni velikosti vzorcev, ki imata zato različni specifični površini. Majhni vzorci so bili v večino primerih popolnoma prepojeni, medtem ko sredina večjih vzorcev ni bila. Vzorci, impregnirani s pripravki, ki so vsebovali oktanojsko kislino imajo nižji povprečni mokri navzem od vzorcev, impregniranih z zaščitnim sredstvom brez te kisline (preglednici 7 in 8).

Večji količinski delež quat-a v zaščitnem sredstvu je negativno vplival na mokri navzem. Prisotnost topbora v kombinacijah na osnovi CuS6EAQ pa je povečala navzem.

Preglednica 7: Povprečni mokri navzem zaščitnega sredstva pri večjih vzorcih

<i>kombinacije raztopin</i>	<i>povprečje $m_1(g)$</i>	<i>povprečje $m_2(g)$</i>	<i>povprečni navzem $r^{(V)}$ (kg/m³)</i>
CuS6EAQ	8,82	15,22	432
CuS6EAQ0,5B	8,60	16,89	493
CuS6EA0,5BOK	9,23	15,85	353
CuS6EAQ0,5BOK	8,87	14,10	279
CuS6EA0,5QOK	8,11	15,89	415
6EAQ0,5BOK	8,61	16,17	404
CuS6EA0,5Q0,5BOK	8,51	15,16	354
CuS6EA0,5Q	8,33	17,81	505

Preglednica 8: Povprečni mokri navzem zaščitnega sredstva pri majhnih vzorcih

<i>kombinacije raztopin</i>	<i>povprečje $m_1(g)$</i>	<i>povprečje $m_2(g)$</i>	<i>povprečni navzem $r^{(V)}$ (kg/m³)</i>
CuS6EAQ	0,786	1,64	572
CuS6EAQ0,5B	0,789	1,68	593
CuS6EA0,5BOK	0,757	1,56	536
CuS6EAQ0,5BOK	0,7533	1,54	524
CuS6EA0,5QOK	0,766	1,48	474
6EAQ0,5BOK	0,736	1,63	595
CuS6EA0,5Q0,5BOK	0,702	1,31	400
CuS6EA0,5Q	0,796	1,68	590

4.3 IZPIRANJE IN ANALIZA IZPIRKA

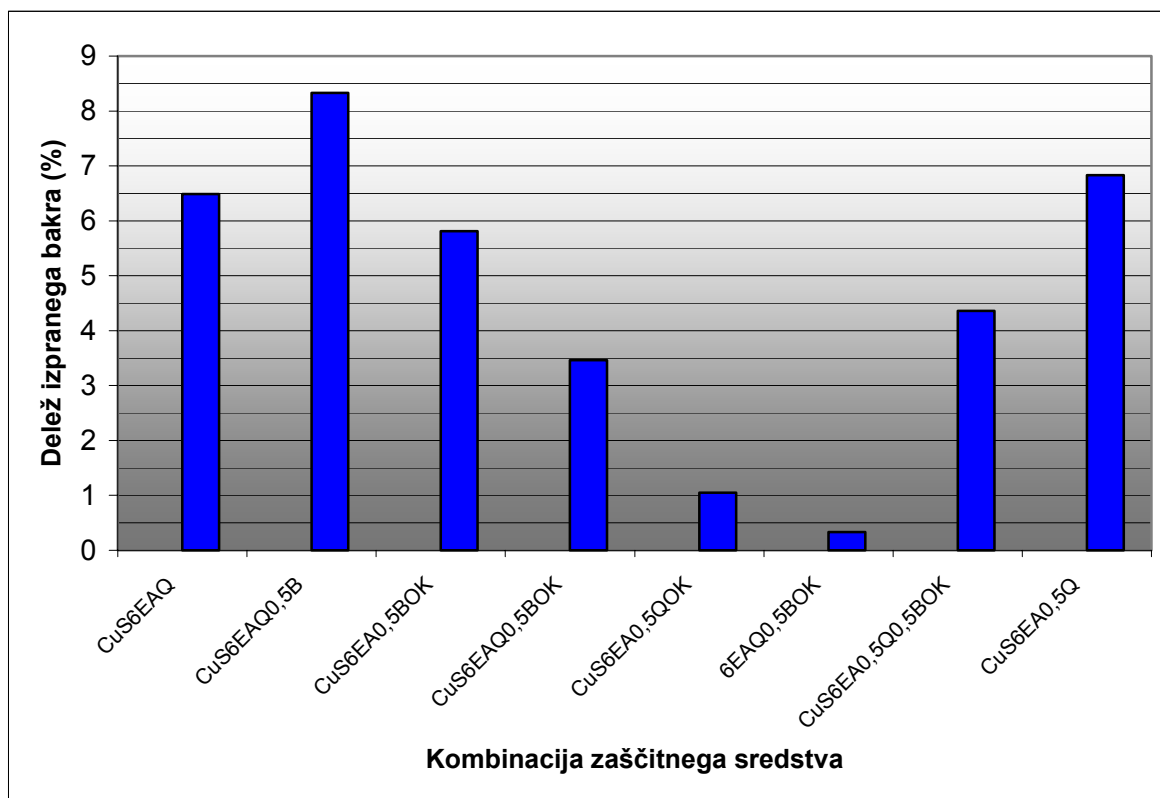
Vzorci izpirkov smo analizirali z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS). Rezultati izpiranja bakra so prikazani v preglednici 9. Delež izpranega bakra iz lesa je znašal 1 in 9 %, kar je bistveno manj, kot je opazili Feltrin (2003) pri vzorcih, impregniranih samo s $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, ko se je iz lesa izpralo približno 50 % bakra.

Iz preglednice 9 lahko opazimo, da prisotnost oktanojske kisline znižuje izpiranje Cu iz lesa. Najnižji delež izpranega bakra smo opazili pri lesu zaščitenim s pripravkom CuS6EA0,5QOK saj se je izpralo le dober odstotek bakra. Prisotnost topbora zvišuje izpiranje bakra. Iz lesa zaščitenega s pripravkom CuS6EAQ0,5B se je izpralo dobrih 8 % bakra. Baker se v kombinaciji z etanolaminom in quat-om iz lesa izpira primerljivo med 6 in 7 %.

Preglednica 9: Delež izpranega bakra iz zaščitene vzorcev

<i>kombinacije raztopin</i>	<i>sestavina raztopine</i>	<i>množinsko razmerje sestavina:baker</i>	<i>delež izpranega Cu (%)</i>
CuS6EAQ*	bakrov(II) sulfat	/	6,49
	etanolamin	6:1	
	quat	1:2,67	
CuS6EAQ0,5B*	bakrov(II) sulfat	/	8,33
	etanolamin	6:1	
	quat	1:2,67:	
	topbor	0,5:1	
CuS6EA0,5BOK	bakrov(II) sulfat	/	5,81
	etanolamin	6:1	
	topbor	0,5:1	
	oktanojska kislina	1:1	
CuS6EAQ0,5BOK*	bakrov(II) sulfat	/	3,46
	etanolamin	6:1	
	quat	1:2,67	
	topbor	0,5:1	
	oktanojska kislina	1:1	
CuS6EA0,5QOK**	bakrov(II) sulfat	/	1,05
	etanolamin	6:1	
	quat	1:1,335	
	oktanojska kislina	1:1	
6EAQ0,5BOK*	etanolamin	6:1	0,33
	quat	1: 2,67	
	topbor	0,5:1	
	oktanojska kislina	1:1	
CuS6EA0,5Q0,5BOK**	bakrov(II) sulfat	/	4,36
	etanolamin	6:1	
	quat	1:1,335	
	topbor	0,5:1	
	oktanojska kislina	1:1	
CuS6EA0,5Q**	bakrov(II) sulfat	/	6,83
	etanolamin	6:1	
	quat	1:1,335	

Pri lesu, zaščitene s pripravkom 6EAQ0,5BOK smo določili 0,33 % izpiranje bakra iz lesa, čeprav ta kombinacija ne vsebuje bakra. Ta vrednost je posledica nečistoč, dotikanja vzorcev, ne dovolj očiščenih merilnih naprav pri izvajanju AAS, notranjost vakuumске komore je prevlečena z bakreno oblogo, nekaj bakra pa vsebuje tudi les sam (slika 6).



Slika 6: Delež izpranega bakra glede na vrsto mešanice zaščitnega sredstva

4.4 KVALITATIVNO DOLOČANJE DUŠIKA V SMREKOVEM LESU

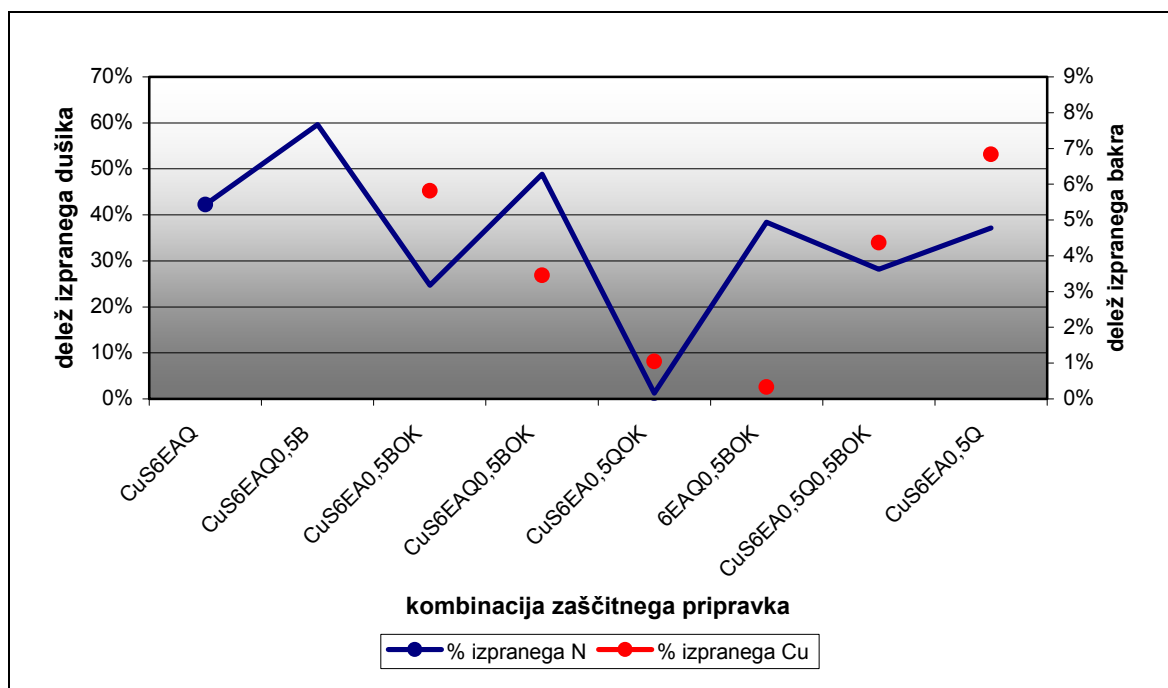
Z zaščitnim sredstvom na osnovi baker – etanolamin – kvartarna amonijeve spojina poleg bakra v les vnašamo tudi etanolamin in quat. Slednji komponenti vsebujeta element dušik.

Ugotovili smo, da oktanojska kislina znižuje tudi izpiranje dušika iz lesa. Najnižji delež izpranega dušika smo opazili pri CuS6EA0,5QOK zaščitnem pripravku, kjer se je izpralo tudi najmanj dušika. Največji delež izpranega dušika smo opazili pri zaščitnim pripravku na osnovi CuS6EAQ0,5B, kjer se je izpralo slabih 60 % dušika (preglednica 10).

Preglednica 10: Delež izpranega dušika iz zaščenega lesa po štirih tednih fiksacije zaščenega sredstva v les

<i>kombinacije raztopin</i>	<i>količina dušika v neizpranih vzorcih (g)</i>	<i>količina dušika v izpranih vzorcih (g)</i>	<i>povprečno izpranega dušika iz vzorcev (%)</i>
CuS6EAQ	1,089	0,629	42,2
CuS6EAQ0,5B	1,155	0,466	59,6
CuS6EA0,5BOK	0,667	0,586	24,7
CuS6EAQ0,5BOK	0,830	0,425	48,8
CuS6EA0,5QOK	0,940	0,928	1,2
6EAQ0,5BOK	0,862	0,531	38,4
CuS6EA0,5Q0,5BOK	0,818	0,587	28,2
CuS6EA0,5Q	1,209	0,760	37,1

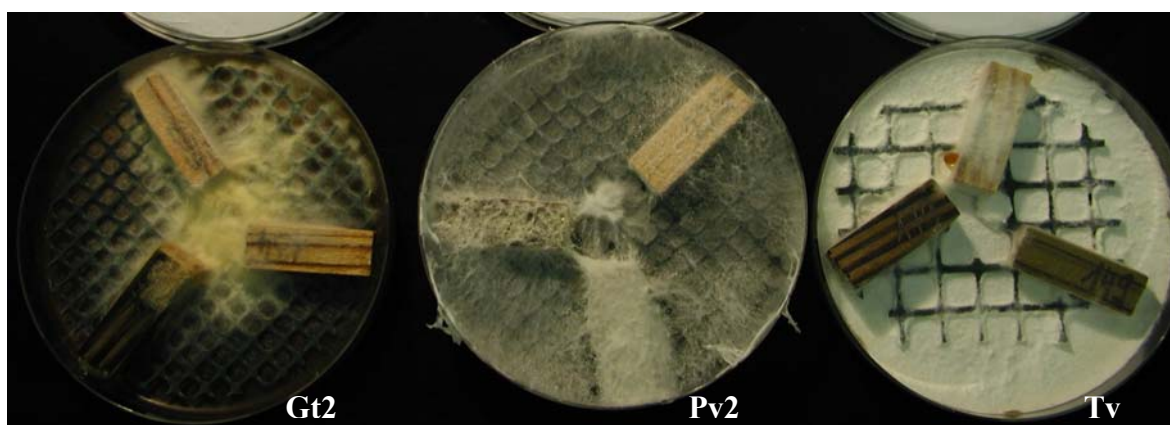
Naredili smo primerjalno študijo izpiranja dušika in bakra. Iz lesa, ki je bil zaščen s pripravki, kjer smo določili visoko izpiranje bakra, smo navadno določili tudi visoko izpiranje dušika (slika 7).



Slika 7: Primerjava deležev izpranega dušika in bakra iz smrekovega prahu, zaščenega z različnimi kombinacijami zaščenih pripravkov

4.5 ODPORNOST ZAŠČITENEGA LESA PROTI LESNIM GLIVAM

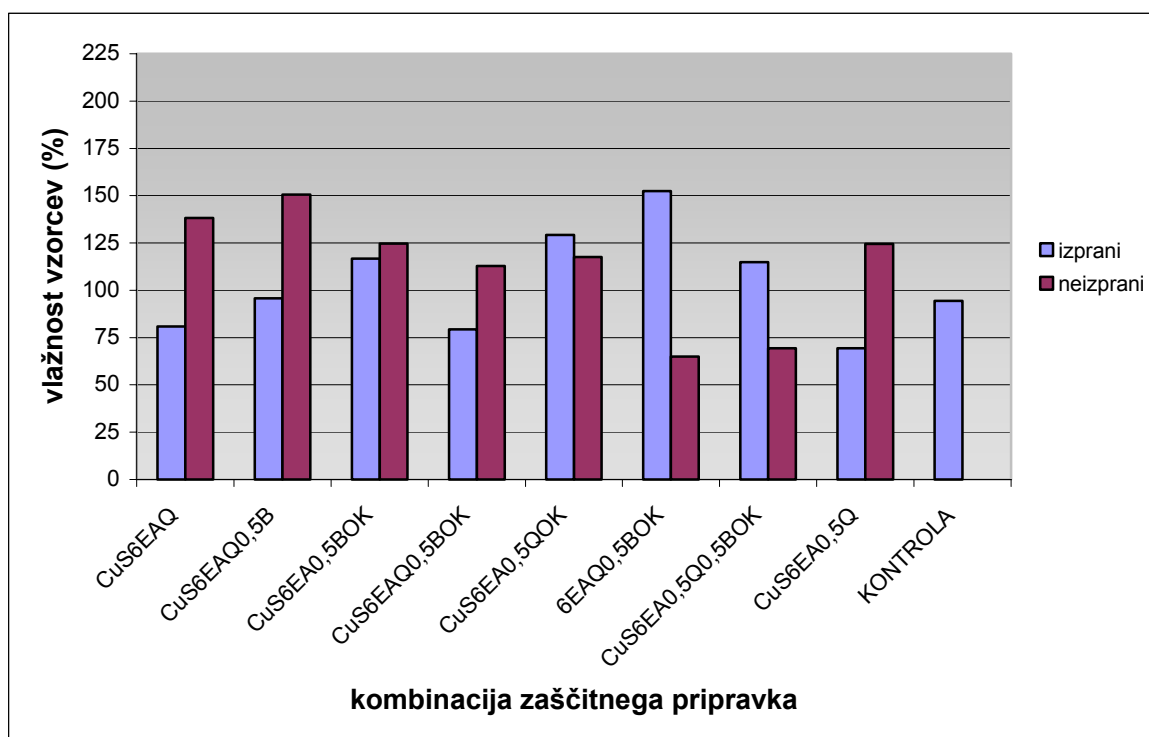
Izgubo mase zaradi delovanja gliv razkrojevalk smo določali v skladu z nestandardno mini blok metodo. Po izpostavitvi smo gravimetrično določili vlažnost vzorcev in izgubo mase. S slike 8 lahko razberemo, da je sev bele hišne gobe (Pv2) najbolj prerastel vzorce, sledi navadna tramovka (Gt2), najmanj pa pisana ploskocevka (Tv). Kontrolni vzorci so vseh primerih izgubili nad 20 % začetne mase, kar je zadosten dokaz, da so bile glive aktivne.



Slika 8: Preraščenost vzorcev z micelijem posameznih kultur gliv, po osmih tednih izpostave

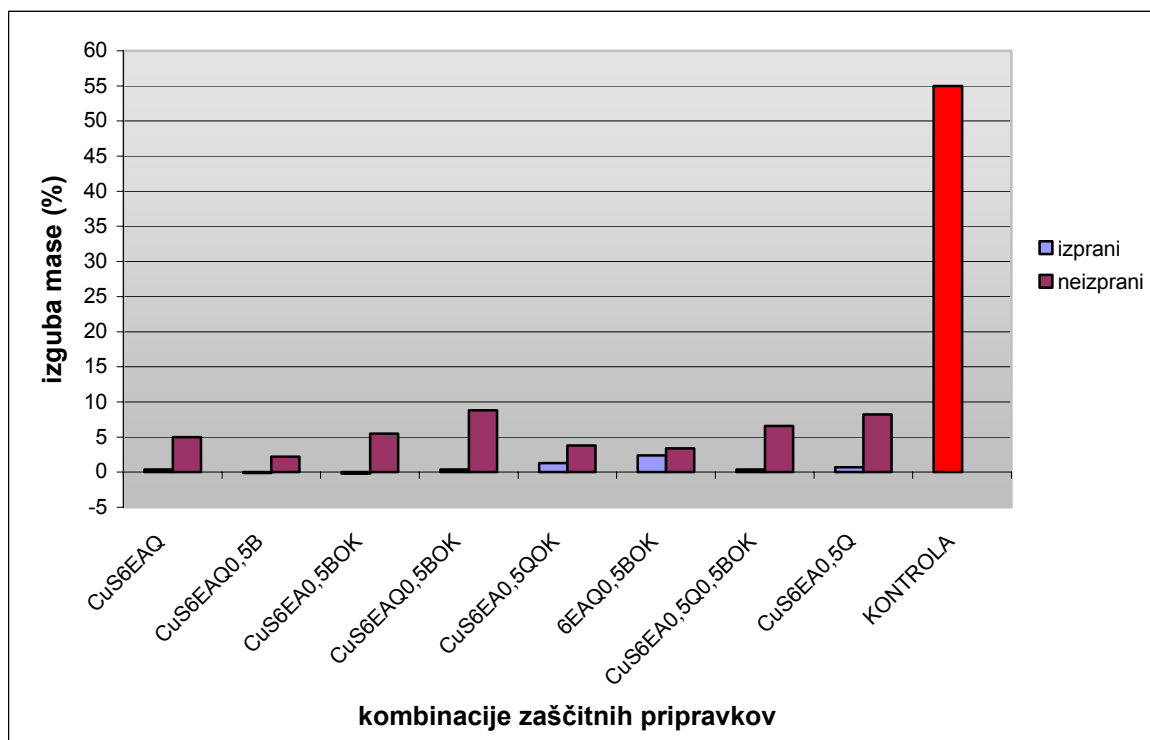
4.5.1 Vzorci, izpostavljeni glivi *Gloeophyllum trabeum*

Po izpostavitvi vzorcev navadni tramovki (Gt2) smo opazili, da je vlažnost izpranih vzorcev nižja kot pri neizpranih vzorcih v primerjavi s kontrolo. Izjema je les, impregniran z zaščitnimi pripravki CuS6EA0,5QOK, 6EAQ0,5BOK ter CuS6EA0,5Q0,5BOK. Večjih odstopanj vlažnosti med zaščitnimi pripravki nismo opazili. Pri izpranih vzorcih je bila povprečna vlažnost vzorcev okoli 104 %, medtem ko so bile povprečne vlažnosti pri neizpranih vzorcih okoli 112 % (slika 9).



Slika 9: Vlažnost izpranih in neizpranih vzorcev po izpostavitvi glivi navadna tramovka v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva

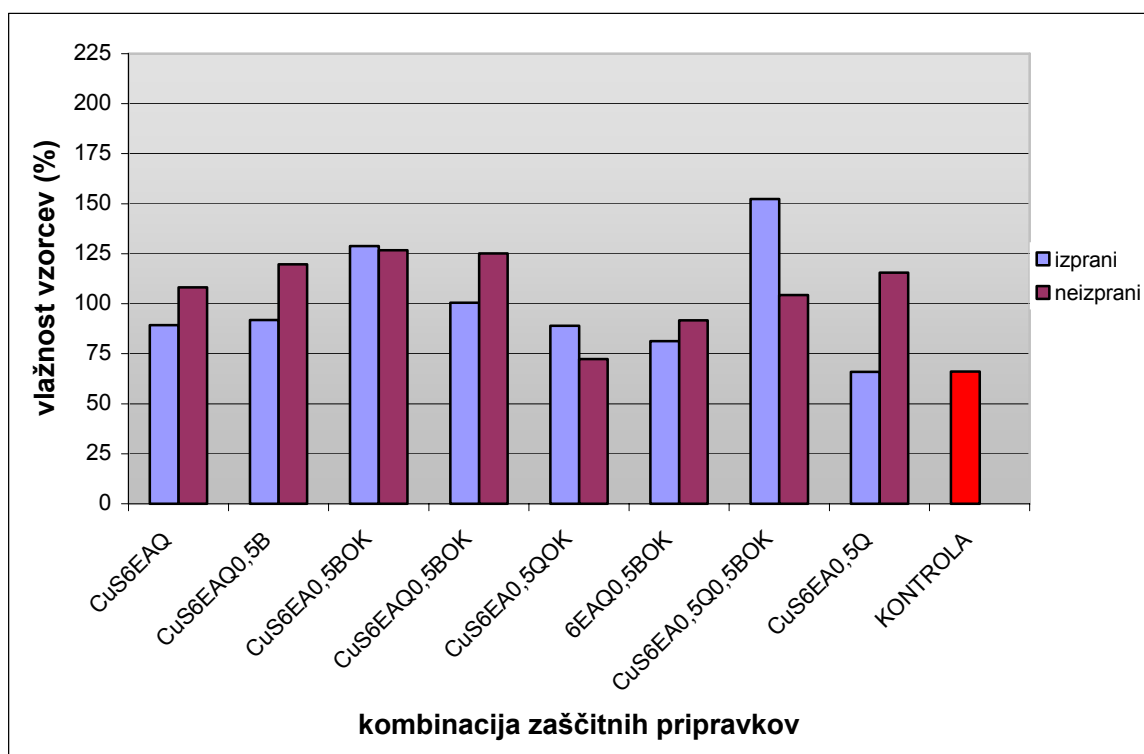
Glivni razkroj izpranih vzorcev je bili v povprečju manjši od 1 % mase, neizpranih pa dobrih 5%. Pri lesu, impregniranim z zaščitnima pripravkoma CuS6EAQ0,5B in CuS6EA0,5BOK smo opazili celo povečano maso. Pri izpranih vzorcih izstopajo vzorci impregnirani z zaščitnim pripravkom brez Cu, kjer so vzorci izgubili 2,4 % mase. Največjo izgubo mase smo opazili pri neizpranih vzorcih, impregniranih z zaščitnim pripravkom CuS6EAQ0,5BOK, ki so izgubili 8,8 % mase. Glede na izgubo mase kontrolnih vzorcev, ki so izgubili 55 % mase je opaziti, da so zaščitni pripravki zelo učinkoviti proti razkroju navadne tramovke. Verjetno je posledica večje izgube mas pri neizpranih vzorcih izločanje komponent iz vzorca v hranilno gojišče. Velika izguba mase kontrolnih vzorcev je posledica dobre vitalnosti glive (slika 10).



Slika 10: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev po osmih tednih izpostavitvi glivi navadna tramovka v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva

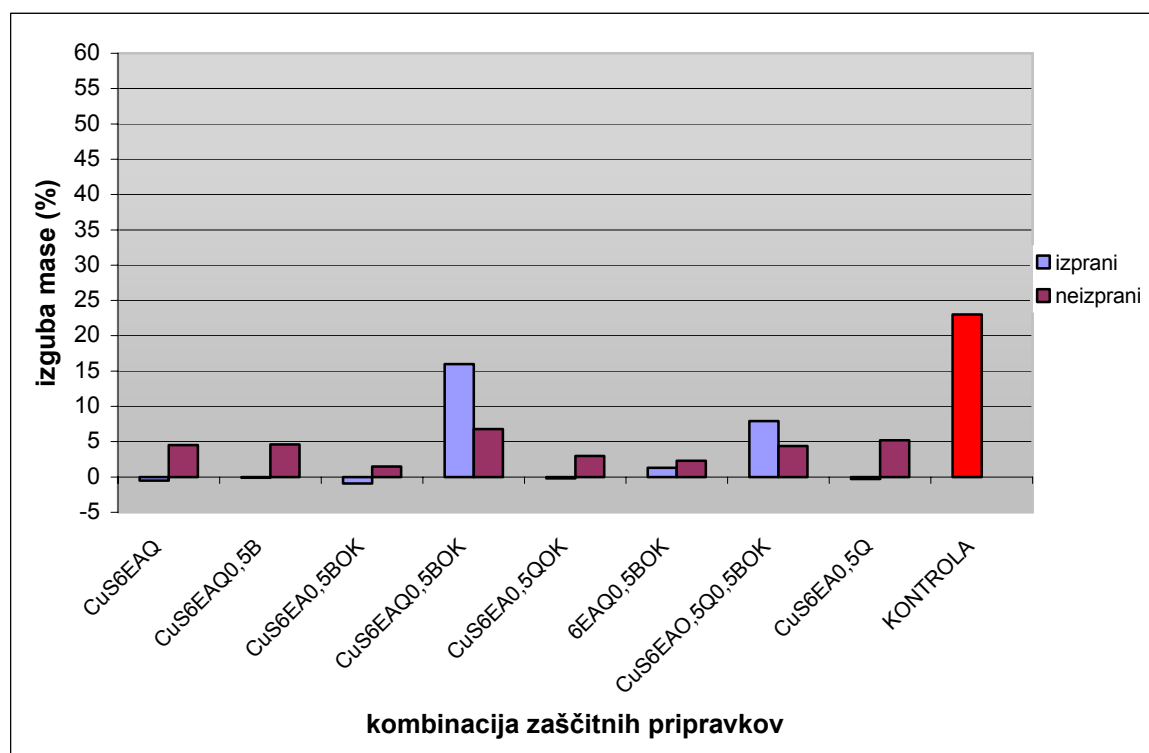
4.5.2 Vzorci, izpostavljeni glivi *Antrodia vaillantii*

Pri beli hišni gobi (Pv2) smo opazili visoko vlažnost tako neizpranih kot izpranih vzorcev. Vlažnost izpranih vzorcev je v primerjavi s kontrolnimi v povprečju znašala okoli 100 %, medtem ko so bile povprečne vlažnosti pri neizpranih vzorcih okoli 108 % (slika 11).



Slika 11: Vlažnost izpranih in neizpranih vzorcev po izpostavitvi glivi bela hišna goba v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva

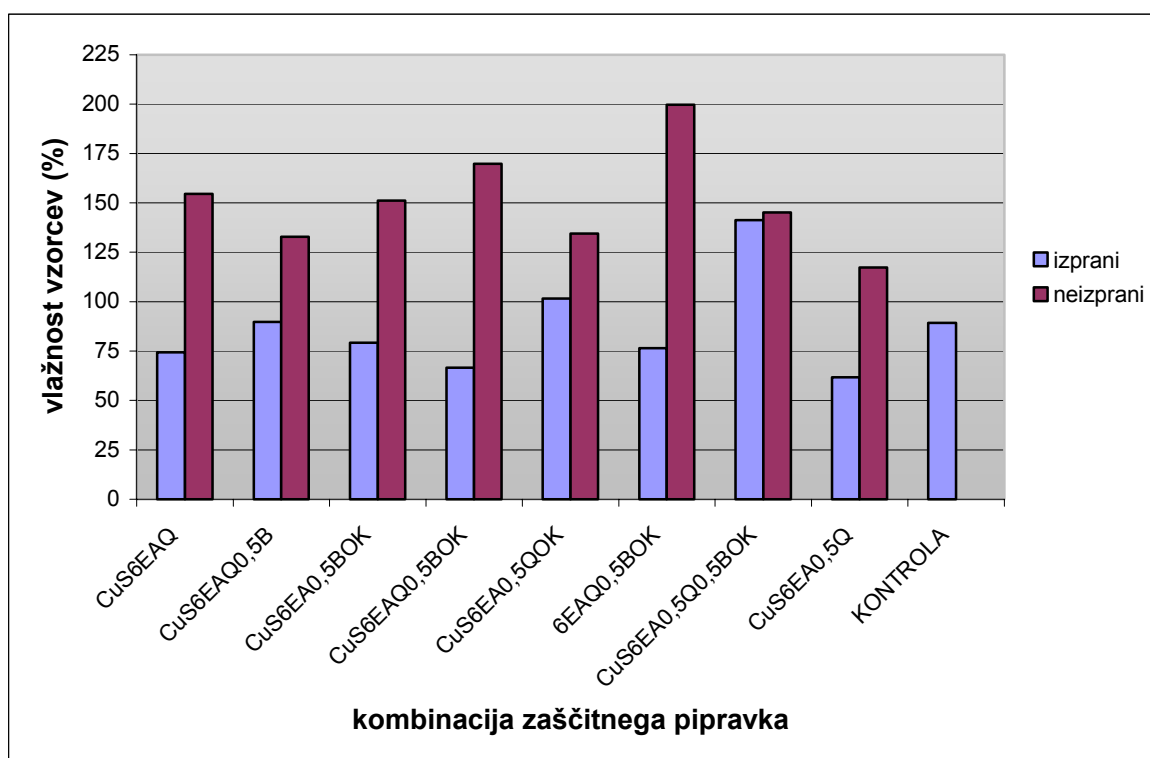
Izmed vseh testnih gliv je micelij bele hišne gobe najhitreje preraščal lesne vzorce. Tudi pri beli hišni gobi smo opazili nižje izgube mase pri izpranih vzorcih, čeprav smo največjo izgubo mase opazili ravno pri izpranih vzorcih zaščitnih s pripravkom CuS6EAQ0,5BOK, ki so povprečno izgubili kar 16,0 % začetne mase. Razlog za visoko izgubo mase se skriva tudi v nižjem navzemu zaščitnega sredstva v vzorcih in v tolerantnosti glive. Neimpregnirani kontrolni vzorci so izgubili 23 % začetne mase. Pri petih kombinacijah zaščitnih pripravkov smo zabeležili rahlo negativno izgubo mase. Povprečna izguba mase neizpranih vzorcev je znaša dobre 4 %, pri izpranih vzorcih pa še odstotek manj (slika 12).



Slika 12: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev po osmih tednih izpostavitvi glivi bela hišna goba v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva

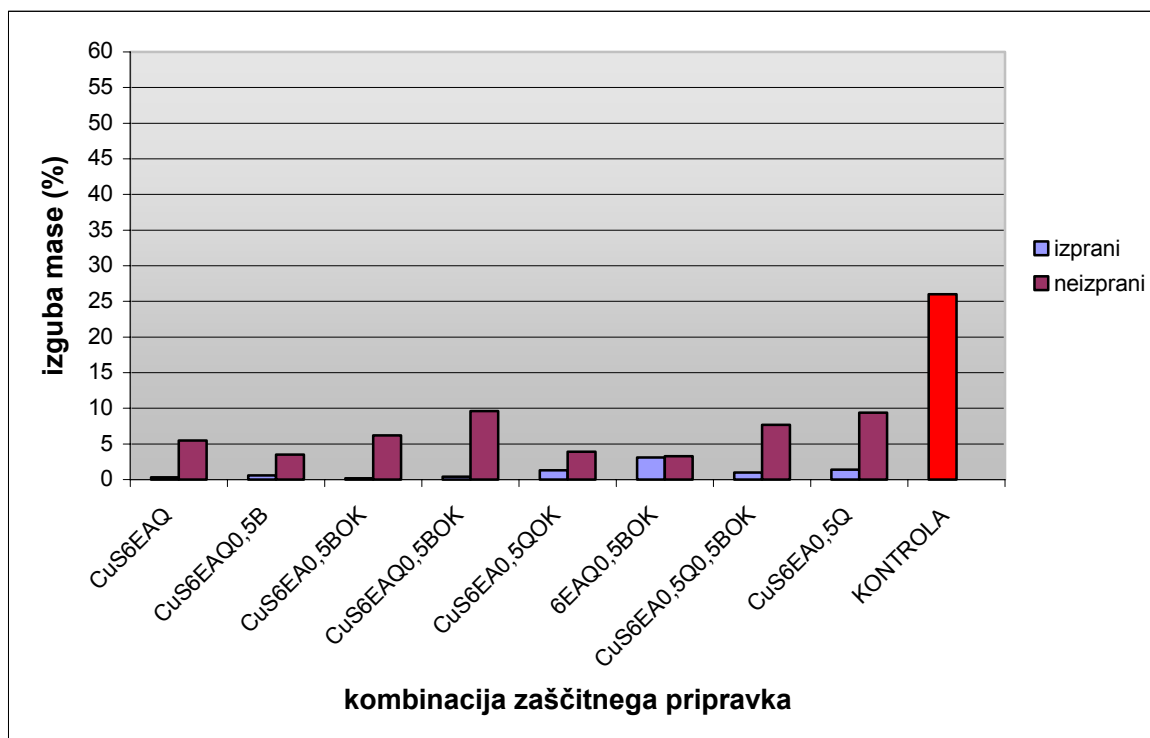
4.5.3 Vzorci, izpostavljeni glivi *Trametes versicolor*

Po izpostavitvi vzorcev izolatu pisane ploskocevke (Tv) je povprečna vlažnost neizpranih vzorcev presegla 130 % medtem ko je bila vlažnost izpranih vzorcev pod 90 %. Vlažnost kontrolnih vzorcev pa je tudi bila 90% (slika 13).



Slika 13: Vlažnost izpranih in neizpranih vzorcev po izpostavitvi glivi pisana ploskocevka v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva

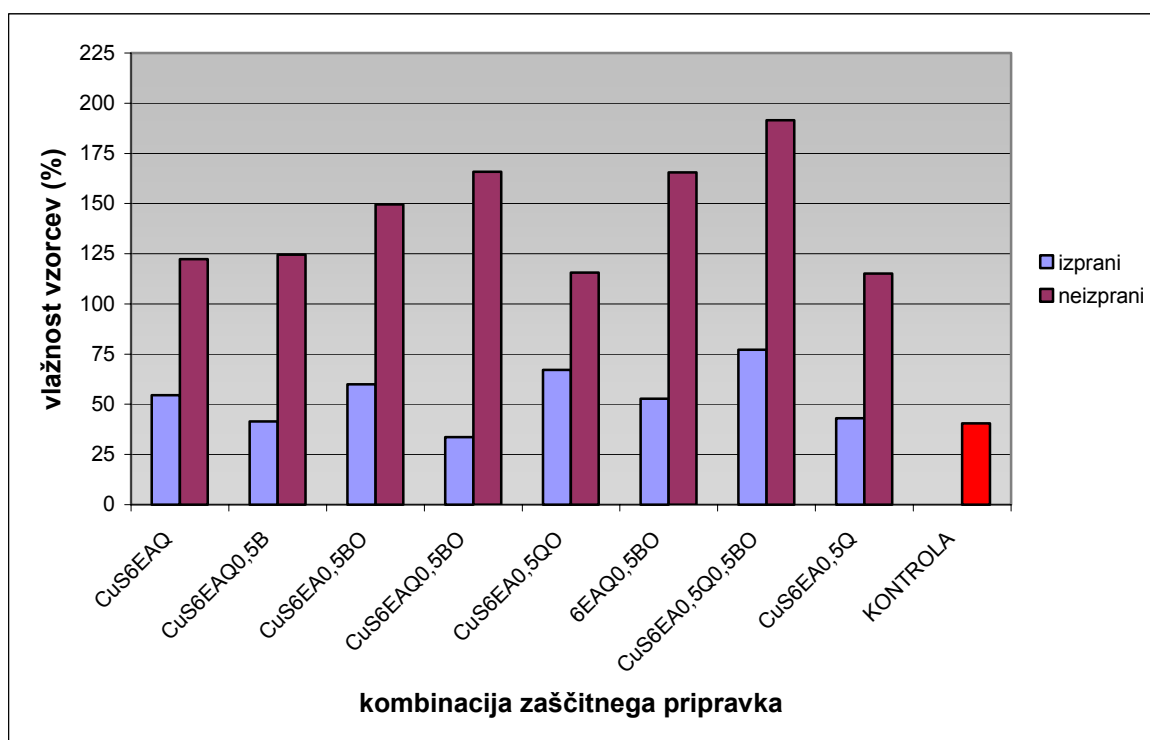
Pri pisani ploskocevki smo ponovno opazili, da so izprani vzorci izgubili bistveno manj mase kot neizprani. Izgube mas pri izpranih vzorcih znašajo približno 1 %, pri neizpranih pa okoli 6 %. Najnižjo vrednost smo opazili pri izpranih vzorcih zaščitanih s pripravkom CuS6EA0,5BOK. Izguba mase znaša le 0,2 % in je zanemarljivo majhna. Maksimalno izgubo mase smo izmerili pri neizpranih vzorcih zaščitanih s pripravkom na osnovi CuS6EAQ0,5BOK in sicer 9,6 % (slika 14).



Slika 14: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev po osmih tednih izpostavitvi glivi pisana ploskocevka v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva

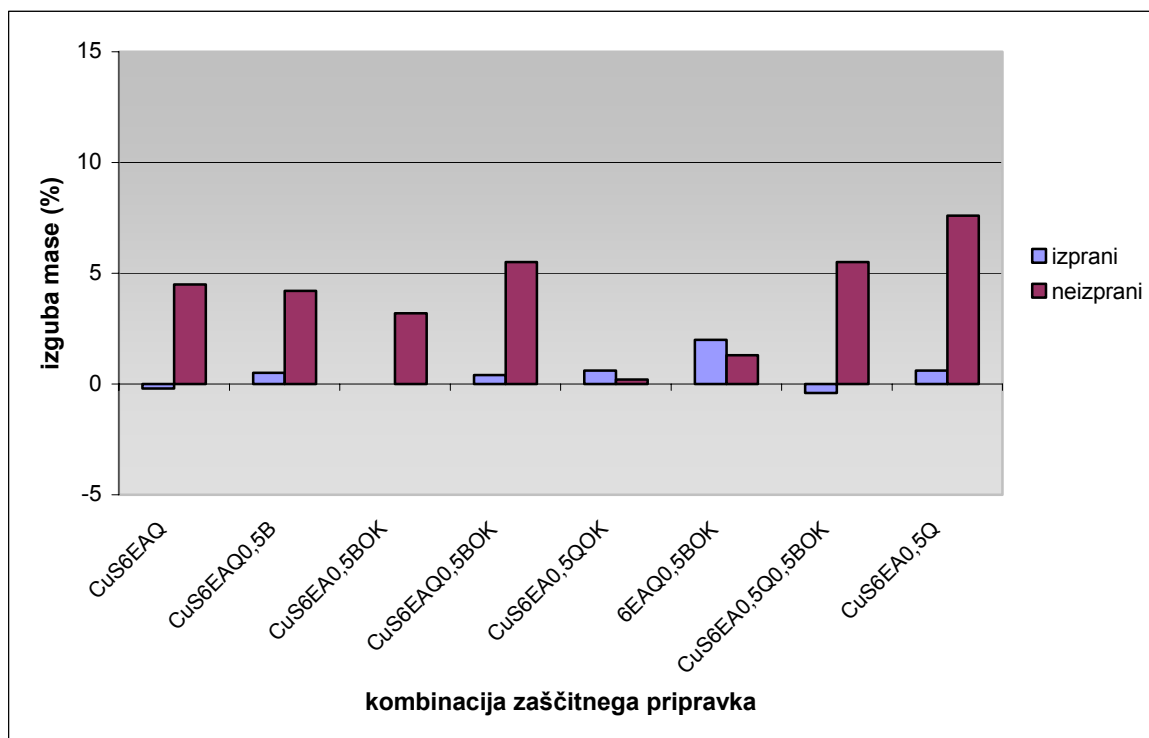
4.5.4 Vzorci, izpostavljeni hranilnemu gojišču

Da bi osvetlili vpliv vlage na izgubo mase izpranih in neizpranih vzorcev, smo vzorce izpostavili tudi hranilnemu gojišču brez prisotnosti gliv. Po izpostavitvi vzorcev hranilnemu gojišču smo opazili, da je vlažnost neizpranih vzorcev bistveno višja kot pri izpranih. Večjih odstopanj vrednosti med zaščitnimi pripravki nismo opazili. Pri izpranih vzorcih je bila povprečna vlažnost vzorcev 54 %, medtem ko je bila vlažnost pri neizpranih vzorcih 144 % (slika 15).



Slika 15: Vlažnost izpranih in neizpranih vzorcev po izpostavitvi hranilnemu gojišču v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva

Izprani vzorci so povprečno izgubili 0,5 % začetne mase, medtem ko so neizprani izgubili 4 % mase (slika 16). Torej je tudi del izgube mase, ki smo jo določili pri neizpranih vzorcih posledica vlage in ne posledica delovanja gliv.



Slika 16: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev po osmih tednih izpostavitvi hranilnemu gojišču v odvisnosti od kombinacije zaščitnega sredstva

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

V zadnjem času se za fiksacijo bakrovih zaščitnih pripravkov pojavljajo obetajoče raziskave aminov in amoniaka. Slednji se je izkazal za neprimerne, saj moteč vonj in neprimeren videz lesa omeujeta njegovo uporabo v praksi (Humar, 2002). Zato potekajo raziskave, ki bi omogočile uporabo aminov v bakrovih zaščitnih pripravkih. Kot primerno fiksacijsko sredstvo se je izkazal etanolamin z dodatkom oktanojske kisline (Feltrin, 2003; Humar in sod., 2003).

Etanolamin kemijsko reagira z lesom in bakrom ter omogoči njegovo vezavo v les. Oktanojska kislina deluje hidrofobno in tako je zmanjšala izpiranje bakra. V zaščitne pripravke smo dodali še kvartarne amonijeve spojine (quat). Soli quat-a so zelo dobro fiksacijsko sredstvo, obenem pa les zaščitijo pred insekti in glivam razkrojevalkam. Pri raziskavi smo kot sekundaren biocid uporabili tudi bor v obliki topbora.

Zaščitni pripravki na osnovi bakra, etanolamina, quat-a, oktanojske kisline in topbora so se dobro mešali. Na učinkovitost mešanja je močno vplivalo pravilno zaporedje dodajanja in mešanja posameznih komponent.

Prisotnost quat-a v zaščitnih pripravkih ni bistveno vplivala na mokri navzem zaščitnega sredstva. Ugotovili pa smo, da je imela na navzem najbolj izrazit vpliv oktanojska kislina. V lesu zaščitenem s pripravki, ki so vsebovali oktanojsko kislino, smo določili nižje navzeme, kot pri pripravkih, ki je niso vsebovali (preglednici 7 in 8). Rezultati so razumljivi, saj z večanjem množinskega deleža quat-a in oktanojske kisline v raztopini le-ta postaja gostejša in viskoznejša. Znano je, da gostejše in bolj viskozne raztopine težje prodirajo v les kot redkejša (Walker in sod., 1993).

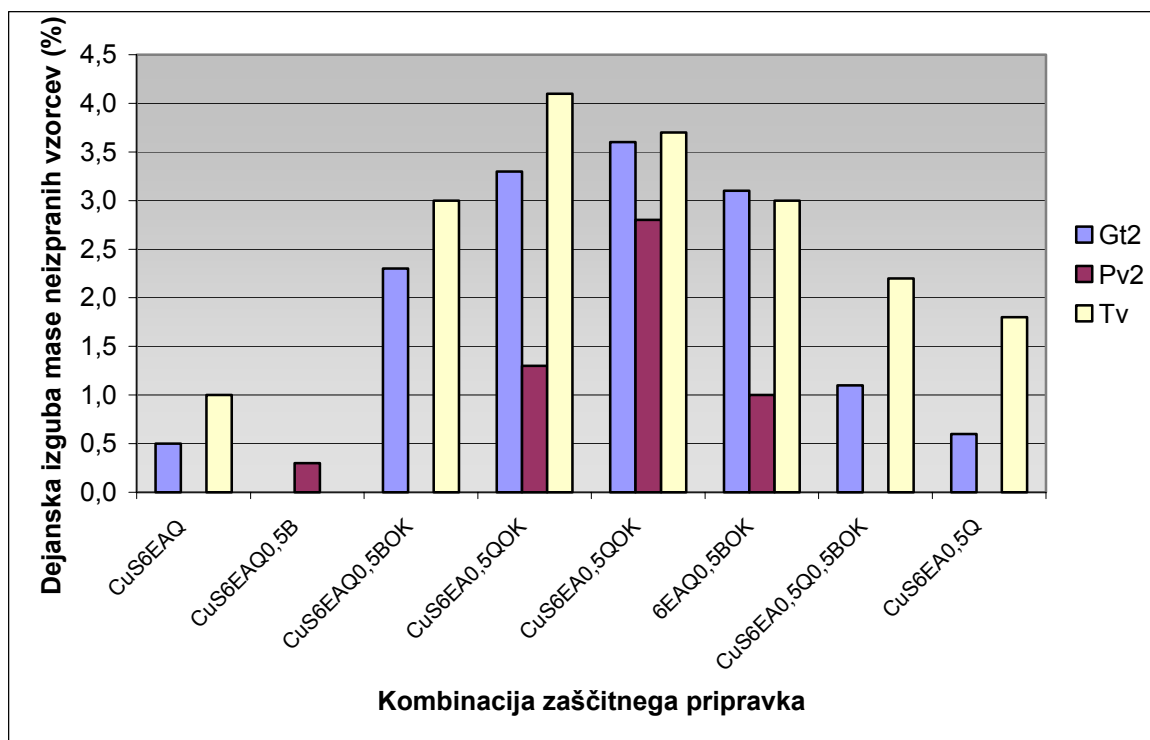
Pri analizi izpirkov smo ugotovili pozitiven vpliv oktanojske kisline na vezavo bakra. Pri pripravkih brez kisline smo opazili višje deleže izpranega bakra, kot pri pripravkih, ki je niso vsebovali. Najnižje izpiranje smo zabeležili pri vzorcih zaščiteni s zaščitnim pripravkom baker – etanolamin – kvartarna amonijeva spojina – oktanojska kislina (CuS6EA0,5QOK). Iz lesa, zaščenega s tem pripravkom se je izpral le dober odstotek bakra. Raziskava je pokazala, da se quat odlično dopolnjuje z etanolaminom in s kislino ter s tem znižuje izpiranje bakra. Molski delež quat-a v osnovnem sistemu baker – etanolamin (CuS6EA) ne igra posebne vloge, saj se iz lesa izpere med 6 in 7 % Cu. Po drugi strani Artiček (2004) navaja, da se iz lesa, zaščenega s pripravkom baker – etanolamin (CuS6EA) izpira le 3,51 % bakra. Na podlagi teh podatkov sklepamo, da quat bistveno ne vpliva na izboljšanje fiksacije bakra v les in s tem posredno tudi na znižanje njegovega izpiranja.

Z impregnacijo lesa smo v les poleg bakra vnesli tudi etanolamin in kvartarno amonijevu spojino oziroma element dušik. Znano je dejstvo, da glive potrebujejo dušik za svojo rast (Zabel in Morell, 1992; Ruddick in Xie, 1995). Zanimalo nas je, ali se pri izpiranju dušik iz lesa izpere ali ostane v lesu. Elementna analiza lesa (CNS) je pokazala, da se največji delež dušika izpira iz lesa, zaščenega s pripravkom na osnovi baker – etanolamin – kvartarna amonijeva spojina – topbor (CuS6EAQ0,5B), najmanj pa iz lesa, impregniranega z zaščitnim pripravkom na osnovi baker – etanolamin – kvartarna amonijeva spojina – oktanojska kislina (CuS6EA0,5QOK).

Pripravkom na osnovi bakra, etanolamina, quat-a, topbora in oktanojske kisline smo določili fungicidne lastnosti v z nestandardno mini blok metodo. Največjo izgubo mase kontrolnih vzorcev smo opazili pri navadni tramovki (*G. trabeum*). Sledi ji pisana ploskocevka (*T. versicolor*). Najmanjšo izgubo mase pa smo opazili pri hišni gobi (*A. vaillantii*). Pisana ploskocevka v naravi razkraja les listavcev, zato je večja izguba mase kot pri beli hišni gobi, ki je tipična razkrojevalka iglavcev, malce presenetljiva. Pri tej gobi smo tudi opazili najslabše priraščanje micelija. Vzrok je lahko v tem, da pisana ploskocevka v naravi na splošno slabo razkraja

vzorci iz smrekovine (Green III in Highley, 1997). Tako smo potrdili tezo, da v laboratorijskih sterilnih pogojih te glive nimajo konkurence in zato lahko razkrajajo tudi les iglavcev (Humar, 2002).

Največje izgube mase smo opazili pri neizpranih impregniranih vzorcih. Vendar ta izguba mase ni rezultat delovanja gliv, temveč izpiranja medija v podlago. Pri tem smo ugotovili, da pri določanju dejanske izgube mase neizpranih impregniranih vzorcev ne smemo upoštevati bruto razlike mase lesa, ampak moramo upoštevati neto razliko zaradi delovanja posamezne kulture gliv, odštejemo pa maso zaradi izločanja sredstva v hranilno gojišče (slika 17).



Slika 17: Dejanska izguba mase neizpranih vzorcev, izpostavljenim vsem trem kulturam gliv ob upoštevanju izločanja zaščitnega sredstva v hranilno gojišče.

Rezultati kažejo, da oktanojska kislina poslabša fungicidne lastnosti pripravkov, saj smo pri pripravkih, ki so vsebovali kislino opazili nekoliko višjo izgube mase. Vzrok za ta pojav pa bi bil lahko tudi v nižjem navzemu zaščitnega sredstva v teh

vzorcih. Na splošno pa lahko zaključimo, da so tako izprani kot neizprani vzorci zaščiteni pred glivami.

Kljub postavitvi na mrežice, se je zaradi velike higroskopnosti aminov, les močno navlažil. Med vzorci in hranilnim gojiščem so se pojavile kapljice in zato se je del biocidnih snovi lahko izpral v hranilno gojišče. Pri tem je prišlo tudi do obarvanja hranilnega gojišča, vendar tega pojava nismo raziskali.

5.2 SKLEPI

Zaščitni pripravki na osnovi bakra in etanolamina, z dodajanjem sekundarnih biocidov: kvartarne amonijeve spojine, oktanojske kisline ter topbora se dobro topijo ob upoštevanju pravilnega zaporedja dodajanja in mešanja posameznih komponent.

Največji mokri navzem dosežemo pri pripravkih, ki vsebujejo najvišji delež soli kvartarne amonijeve spojine (quat), topbora in etanolamina. Najnižji navzem pa smo ugotovili pri pripravkih, ki so vsebovali oktanojsko kislino.

Pri zaščiti lesa, poleg bakra v les vnašamo tudi etanolamin in quat oziroma element dušik. Najmanjše izpiranje bakra smo dosegli pri vzorcih z najvišjim deležem oktanojske kisline, kar potrjuje, da oktanojska kislina v pripravkih vpliva na manjše izpiranje bakra iz lesa. Intenziteta izpiranja dušika iz etanolamina in/ali quat-a je odvisna od različnih dejavnikov, tako kot izpiranje bakra iz zaščenega lesa. Z določanjem izpiranja dušika iz zaščenega lesa smo skušali potrditi domnevo, da se s količino izpranega bakra proporcionalno izpira tudi enaka količina dušika. Ob primerjavi izpiranja bakra ter dušika smo ugotovili, da proporcionalno izpiranje obeh elementov lahko potrdimo le pri pripravkih, ki ne vsebujejo oktanojske kisline.

Tako izprani kot neizprani vzorci so po osmih tednih izpostavitvi tolerantnim glivam izgubili relativno malo mase. Najbolj se je obnesel les, impregniran s pripravki, ki niso vsebovali oktanojske kisline. Vzrok je verjetno v manjšem navzemu zaščitnega sredstva, kot pri vzorcih, zaščitnih s pripravki brez oktanojske kisline.

Vzorci so bili po izpiranju zaščitnih pripravkov iz lesa na splošno dobro zaščiteni pred razkrojem z izbranimi glivami. Njihove odpornostne lastnosti se niso poslabšale.

6 POVZETEK

Pripravki za zaščito lesa na osnovi bakra se uporabljajo že zelo dolgo. Znano dejstvo je, da bakrov(II) sulfat z lesom kemijsko ne reagira (Richardson, 1997), zato se iz lesa izpira. Bakrov(II) sulfat naj bi se le absorbiral v les. Problem izpiranja so rešili z dodajanjem kromovih spojin. Žal so kromove spojine zdravju in okolju škodljive, zato skušajo razviti bakrove pripravke brez dodatka kromovih soli.

Vezavo bakra v les lahko izboljšamo z dodajanjem mešanic aminov in maščobnih kislin ter v zadnjem času tudi kvartarnih amonijevih spojin (quat). Zato smo želeli osvetliti vpliv soli quat-a (alkil dimetil benzil amonijev klorid) na mešanje in topnost z ostalimi komponentami: bakrovega(II) sulfata, etanolamina, oktanojske kisline in topbora. Poleg tega smo želeli določiti še vpliv pripravkov na fiksacijo bakra v les in fungicidne lastnosti zaščitnih pripravkov.

Fungicidne lastnosti pripravkov smo določali po nestandardni mini blok metodi. Vsi pripravki so različno zaščitili les, odvisno od sestave pripravka. Najslabše so se obnesli pripravki, ki so vsebovali oktanojsko kislino.

Ugotovili smo, da oktanojska kislina in etanolamin ter nižje koncentracije kvartarne amonijeve spojine izboljšuje vezavo bakra v les. Iz vzorcev se je izpralo le dober odstotek bakra, kar je bistveno manj, kot pri vzorcih, ki bi bili impregnirani samo z bakrovim(II) sulfatom. Iz takšnih vzorcev se izpere tudi do 50 % bakra. Analizirali smo tudi količino izpranega dušika ter potrdili, da oktanojska kislina zmanjša izpiranje etanolamina in/ali quat-a.

Zaščitni pripravki tudi po izpiranju učinkovito ščitijo les pred lesnimi glivami. Ugotovili smo, da prisotnost oktanojske kisline v pripravkih negativno vpliva na fungicidne lastnosti.

7 VIRI

- Allen R., Braybrook L., Glenham S., Halsey J., Skull A., Smith Z., Wood G. 1992. Chemical safety data sheets. Vol. 5: Flammable Chemicals. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 33 – 96
- Artiček A. 2004. Fungicidne lastnosti in izpiranje bakra iz lesa zaščenega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina. Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo, 2004: 26 str.
- AWPA. 2001. Book of Standards. Grandury, TX: American Wood Preservers Association. 122 str.
- 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
- Bravery A. 1979. Miniaturised wood – block test for the rapid evaluation of preservative fungicides. Proc. Symposium (IRG). Screening techniques for potential wood preservative chemicals. Swed. Wood Pres. Inst., No 136, 57 – 65
- Brown J., Caswell S., Williams G.R 1991. Development of a mini – block test method for the rapid evaluation of preservative performance against basidiomycete fungi. Document No 2379. IRG/WP: 18 str.
- Butcher J. A. 1985. Benzalkonium Chloride (an AAC preservative): Criteria for approval Performance in Service, and implications for the future. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 3328: 12 str.
- Connell M. 2004. Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj, IRG/WP 3328: 8 str.
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre Science, 30, 6: 382 – 395

- Dagarin F., Petrič M., Pohleven F., Šentjurs M. 1996. IRG/WP 96–30110: ERP investigations of interactions between ammoniacal Cu(II) Octanoate and wood. V: Section 3. Wood protecting chemicals. 27th Annual Meeting, Guadeloupe, 19 – 24 May 1996. Stockholm, IRG Secretariat: 11 str.
- 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.
- ECS, ENV 1250. Wood preservatives – An accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Leaching procedure. 1994: 16 str.
- Feltrin M. 2003. Vpliv aminov in karboksilnih skupin na fiksacijo bakra v zaščitenem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 37 – 38
- Fengel D., Wegener G. 1989. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 611 str.
- Findlay W.P.K. 1934. studies in the physiology of wood – destroying fungi. I.Effect of nitrogen content on the rate of decay timber. Annuall botannica, 48, 3: 108 – 117
- Forster S.C., Williams G.R., Van Der Flaas M., Bacon M., Gors J. 2002. Bethogard; A new wood protective fungicide for use in metal – free ground contact wood preservatives. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 3680: 12 str.
- Green III F., Highley T.L. 1997. Mechanism of brown – rot decay: Paradigm or paradox. International Biodeterioration & Biodegradation, 39, 3: 113 – 124
- Gupta U. 1979. Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley & Sons: 215 str.
- 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 – 310

- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative 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
- 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, Tehnology and Medicine: 313 str.
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, BF, Oddelek za lesarstvo, 2002: 149 str.
- Humar M., Pohleven F., Šentjerc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Etolamine Wood Preservatives. Holzforschung, 57, 2: 127 – 134
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes – jutri. Les 56: 184–188
- Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A spectroscopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 99 – 20160: 13 str.
- Jin L., Archer K. 1991. Interaction between copper based preservatives and wood. American Wood Preservative Association Proceedings, 87: 169 – 183
- 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.
- Kervina – Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 5 – 35

- Lebow S. 2004. Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Reasidential 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.
- Leiße B. 1992. Holzschutzmittel im Einsatz. Bestandteile. Anwendungen. Umweltbelastungen. Wiesbaden, Bauverlag GmbH: 223 str.
- Lewis R.J. 1992. Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol.1, Vol.2, Vol.3. 8th edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries – summary of the answers to the questionnaire – the last correction in February 1998, Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. Nova proizvodnja, 43, 3: 94 – 98
- Pohleven F., Breznikar Š., Kalan P., Petrič M. 1999. Determination of absorption, accumulation and transport of copper in micelium of some wood decay fungi. The International Research Group on Wood Preservation; IRG/WP 99 – 10323: 9 str.
- Pohleven F., Šentjerc M., Dagarin F. 1994. Investigation of amonical cooper(II) Octanoate in aqueous solutions and its determination in impregnated wood. Holzfotschung, 48, 5: 371 – 374
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest products journal 50, 9: 12 – 19
- Preston A.F., Jin L. 1991. Wood – chemical interactions and their effect on preservative performance. V: The chemistry of wood preservation. Teddington, 28. feb. – 1. Mar. 1991. Thompson R. (ed.). Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 88 – 100
- Raspor P., Smole–Možina S., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F.V., Hacin J. 1995. ZIM: zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Katedra za biotehnologijo: 98 str.

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

Richardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93 – 122

Ruddick J.N.R., Xie C. 1995. Influence of the enhanced nitrogen in ammonical copper treated wood on decay by brown and white fungi. Material und Organismen, 29, 3: 93 – 104

Seifert K. 1968. Zur Systematik der Holz – fäulen Ihre Chemischen und Physikalischen Kennzeichen. Holz als Roh und Werkstoff, 26, 6: 208 – 215

SIST EN 84. Wood preservatives; Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Leaching procedure. 1994: 16 str.

SIST EN 113. Zaščitna sredstva za les – Določanje meje učinkovitosti proti glivam odpornostim. 1989: 32 str.

SIST EN 335–1/2. Durability of wood and derived materials – definition of hazard classes of biological attack – part 1 and 2. 1992: 13 str.

Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Fort Worth, Saunders college publishing: 507 str.

Starkey R.L. 1973. Effect of pH on toxicity of copper to *Scytalidium* sp., a copper tolerant fungus and some other fungi. Journal of General Microbiology, 78, 4: 217 – 225

Sundman C.E. 1984. The International Research Group on Wood Preservation IRG/WP 3299: Tests with ammonical copper and alkyl ammonium compounds as wood preservatives. V: Working group III. Preservatives and methods of treatment: 30 str.

Sutter H.P. 1978. A new technique for screening fungicides for wood preservatives. Int. Biodeterior. Bull., 14, 3: 95 – 99

Sutton W.R.J. 1994. The world's need for wood. The globalization of wood; supply, processes and markets. Forest Products Society Proceedings, 7319: 21 – 34

- Tang H., Ruddick J.N.R. 1994. Evaluating the potencial of Amine chemicals for use as Wood Protecting Agents. The International research group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 94 – 30049: 1 – 12
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. The role of Hydrogen Bonding in Pit Aspiration. *Holzforschung*, 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., Butterfiel B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. Primary wood Processing; Principles and practice. London, Chapman & Hall: 121 – 151
- Woodward B., De Groot R. 1999. Tolerance of *Wolfiporia cocos* isolated to copper in agar media. *Forest Products 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., Morell J.J. 1992. Wood microbiology. Decay and its prevention. San Diego, Academic Press, Inc.: 497 str.
- Zhang J., Kamden D.P. 2000a. EPR analyses of copper – amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54, 4: 343–348
- Zhang J., Kamden D.P. 2000b. Interactions of copper – amine with southern pine. Retention and Migration. *Wood and Fibre Science*, 32, 4: 332 – 339
- Zhang J., Kamden D.P. 2000c. FTIR characterization of copper – etanolamine – wood interactions for wood preservation. *Holzforschung*, 54, 2: 119 – 122

Zyskowski J., Kamden D.P. 1989. Ultraviolet Spectrophotometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization of Copper Naphenate. Wood and Fibre Science, 31, 4: 441 – 446

ZAHVALA

Hvala mentorju prof. dr. Francu Pohlevenu za zanimivo temo diplomskega dela in usmeritev pri pisanju diplomskega dela.

Iskreno se zahvaljujem tudi somentorju asist. dr. Mihi Humarju za vse nasvete, izkušnje in potrpežljivost pri izvajanju testiranj in dovrševanju diplomskega dela. Zahvalil bi se tudi tehnični sodelavki Andreji Klinar za pomoč pri izvajanju poizkusov.

Zahvalil pa bi se tudi recenzentu prof. dr. Marku Petriču za strokovno recenzijo diplomskega dela.

Hvala dr. Poloni Kalan in g. Danielu Žlindri iz Gozdarskega Inštituta Slovenije za pomoč pri testiranjih vsebnosti bakrovih in dušikovih komponent v zaščitenem lesu.

Domačim pa bi se rad zahvalil za spodbujanje, podporo in potrpežljivost v vseh letih študija.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Mihael GORŠE

**VPLIV ALKILAMONIJEVEGA KLORIDA NA VEZAVO
IN UČINKOVITOST BAKROVIH PRIPRAVKOV**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2005

