

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Grega GRIČAR

**VPLIV ČASA POTAPLJANJA NA VEZAVO BAKER-
ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV V LES**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF SUBMERSION TIME ON FIXATION OF
COPPER-ETHANOLAMINE PRESERVATIVES IN WOOD**

GRADUATION THESIS

Higher professional studies

Ljubljana, 2008

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

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

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Grega GRIČAR

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841
KG	zaščita lesa/baker-etanolaminski pripravki/čas potapljanja/absorpcija bakra/fiksacija
AV	GRIČAR, Grega
SA	HUMAR, Miha (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2008
IN	VPLIV ČASA POTAPLJANJA NA VEZAVO BAKER-ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV V LES
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	VIII, 50 str., 7 pregl., 16 sl., 51 vir.
IJ	Sl
JI	sl/en
AI	Baker-etanolaminski pripravki so najpomembnejša zaščitna sredstva za impregnacijo lesa v III. in IV. razredu izpostavitve po standardu SIST EN 335/1-2. Te pripravke pogosto uporabljajo tudi v podjetjih, ki nimajo na voljo impregnacijskih komor, zato les ščitijo s potapljanjem. Proučevali smo optimalen čas potapljanja, pri katerem dosežemo zadosten navzem, in pa vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les v odvisnosti od trajanja potapljanja. Smrekove vzorce različnih dimenzij smo za različna časovna obdobja namakali v komercialnem zaščitnem pripravku Silvanolin (Silvaprodukt) 2 različnih koncentracij ($c_{Cu} = 0,25$ ali $0,05$ %). Ugotovili smo, da z daljšanjem časa namakanja narašča mokri navzem in globina prodora baker-etanolaminskih pripravkov v les, sočasno pa izboljšuje tudi kakovost vezave bakrovih učinkovin. Po 1 tednu namakanja smrekovine v zaščitni pripravek visoke koncentracije smo ugotovili, da so vzorci v povprečju navzeli 275 kg/m^3 zaščitnega pripravka. Bakrove učinkovine so prodrle 3 mm globoko. Izpirki iz impregniranih vzorcev, pridobljeni v skladu s standardom SIST ENV 1250-2 so vsebovali le 2,3 % bakrovih učinkovin.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*841
CX wood preservation/copper-ethanolamine preservatives/submersion time/copper absorbtion/fixation
AU GRİČAR, Grega
AA HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2008
TI INFLUENCE OF SUBMERSION TIME ON FIXATION OF COPPER-ETHANOLAMINE PRESERVATIVES IN WOOD
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO VIII, 50 p., 7 tab., 16 fig., 51 ref.
LA Sl
AL sl/en
AB Copper-ethanolamine based wood preservatives are the most important products for protection of wood in use class III and IV applications according to EN 335/1-2 standard. These preservatives can be applied using different procedures. One of them is dipping, predominantly used method in less industrialised countries. The most important parameter influencing the quality of this treatment is dipping time. Influence of various dipping times on copper retention, adsorption, penetration, colour of the specimens and copper fixation was examined. Copper-ethanolamine solutions of 2 different concentrations were utilised ($c_{Cu} = 0.05$ or 0.25 %). The results showed that longer dipping treatments resulted in higher retentions, better penetrations and lower leaching out copper-ethanolamine based wood preservatives from Norway spruce wood. After 1 week of dipping, on average samples retained 275 kg/m^3 of preservative solution, copper active ingredients penetrated 3 mm into the specimens, and only 2.3 % of copper was emitted from samples impregnated with aqueous solution of the higher concentration, according to ENV 1250-2 leaching procedure.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 NARAVNA ODPORNOST IN TRAJNOST LESA.....	3
2.2 ZAŠČITA LESA	4
2.2.1 Kemična zaščita lesa.....	6
2.3 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA.....	10
2.3.1 Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les	12
2.3.2 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo bakra v les.....	13
2.4 POSTOPKI PREVENTIVNE ZAŠČITE LESA	15
2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD	18
2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS).....	18
2.5.2 Rentgenska fluorescenčna analiza (XRF)	19
3 MATERIALI IN METODE	21
3.1 PRIPRAVA VZORCEV	21
3.2 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	22
3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV	23
3.4 DOLOČANJE MOKREGA NAVZEMA	24
3.5 DOLOČANJE GLOBINE PENETRACIJE BAKROVIH IN BOROVIH UČINKOVIN	25
3.5.1 Določanje globine penetracije bakrovih ionov.....	26
3.5.2 Določanje globine penetracije borovih ionov v les	27
3.6 DOLOČANJE BARVE VZORCEV	29

3.7 DOLOČANJE VSEBNOSTI BAKRA V LESU.....	33
3.8 IZPIRANJE BAKROVIH SPOJIN IZ LESA	34
3.8.1 Kemijska analiza izprane vode.....	35
4 REZULTATI IN RAZPRAVE	36
4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	36
4.2 GLOBINA PENETRACIJE BAKRA IN BORA.....	37
4.3 BARVA VZORCEV	39
4.4 VSEBNOST BAKRA V LESU.....	42
4.5 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA.....	43
5 SKLEPI.....	45
6 POVZETEK.....	46
7 VIRI	47
ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Naravna odpornost jedrovine nekaterih lesnih vrst	4
Preglednica 2: Razredi izpostavitve glede na mesto uporabe in organizme, ki ogrožajo les (SIST EN 335-1, 2006.)	5
Preglednica 3: Uporabnost posameznih biocidov v različnih razredih izpostavitve in kombinacije biocidov, ki se uporabljajo v komercialnih pripravkih za zaščito lesa	10
Preglednica 4: Suhi navzem zaščitnih pripravkov glede na razred ogroženosti.....	11
Preglednica 5: Dimenzije in število uporabljenih vzorcev	21
Preglednica 6: Elektromagnetno valovanje svetlobe in naše zaznavanje barv	30
Preglednica 7: Povprečne vrednosti koordinat CIE L*a*b* sistema, izmerjenih s spektrofotometrom v odvisnosti od časa potapljanja oziroma postopka zaščite in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin	41

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Zaščitno sredstvo Silvanolin, uporabljeno pri poskusu.....	23
Slika 2: Elektronska gramška tehtnica SARTORIUS	25
Slika 3: Globina penetracije bakrovih ionov v vzorcih, impregniranih z zaščitnim sredstvom Silvanolin visoke koncentracije.....	26
Slika 4: Globina penetracije bakrovih ionov v vzorcih, impregniranih z zaščitnim pripravkom Silvanolin nizke koncentracije.....	27
Slika 5: Globina penetracije borovih ionov v vzorcih, impregniranih z zaščitnim sredstvom Silvanolin visoke koncentracije.....	28
Slika 6: Globina penetracije borovih ionov v vzorcih, impregniranih z zaščitnim pripravkom Silvanolin nizke koncentracije.....	29
Slika 7: Spektrofotometer X-Rite SP 62	31
Slika 8: Barvna razlika v CIE - L*, a*, b* barvnem sistemu	32
Slika 9: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF)	33
Slika 10: Izpiranje vzorcev na električnem stresalniku KAMBIČ	34
Slika 11: Povprečni mokri navzem zaščitnega sredstva v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin	37
Slika 12: Globina penetracije bakra v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin.....	38
Slika 13: Vpliv ksilotomskih ravnin na globino penetracije bakrovih učinkovin v les 48 ur namakan v pripravek Silvanolin visoke koncentracije	39
Slika 14: Barvna razlika ΔE v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin	40
Slika 15: Delež bakra v lesu v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin	42
Slika 16: Delež izpranega bakra v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin	43

1 UVOD

Les ima številne dobre lastnosti, žal pa v neustreznih pogojih, zaradi delovanja različnih abiotских in biotских dejavnikov, lahko hitro propade. To se še posebno odraža na lesu naših drevesnih vrst smreke, jelke, bukovine in drugih drevesnih vrst, ki nimajo odpornega lesa in ob neustrezni zaščiti na prostem hitro propadejo.

Glede na izvor, delimo lesu škodljive dejavnike na biotične in abiotične. K biotičnim dejavnikom prištevamo vplive, ki jih ima na les živa narava. Sem spadajo bakterije, glive, insekti, morski škodljivci in človek. K abiotičnim dejavnikom prištevamo dejavnike nežive narave, npr. sevanje UV, vlaga, ogenj, vremenski vplivi (dež, sneg, veter, mraz, strela), mehanske sile, kemikalije... Ti dejavniki delujejo mehansko, fizikalno in kemično. Največji uničevalec lesa je ogenj, ki vsako leto uniči ogromne količine lesa.

Dolgo življenjsko dobo lesa najlažje dosežemo z ustrezno zaščito izdelkov. Konstrukcijska zaščita je okolju in človeku najbolj prijazna, zato bi jo morali, tam kjer jo lahko, največ uporabljati. Kjer konstrukcijska zaščita lesa, npr. zaradi mesta uporabe izdelka (stik z zemljo, vodo) ni mogoča, uporabimo kemijska zaščitna sredstva.

Klasični zaščitni pripravki za les se, zaradi vedno večjih okoljevarstvenih pritiskov, umikajo iz splošne uporabe. Predmet intenzivnih raziskav zadnjih let je vezava bakrovih spojin v les brez dodatka kromovih spojin. Kromove spojine v bakrovih pripravkih je najprej nadomestila vodna raztopina amoniaka, ki pa ga je kasneje zamenjal etanolamin. Kljub večletni komercialni uporabi teh pripravkov, celoten mehanizem vezave kompleksa baker-etanolamin še ni znan. Fiksacija teh pripravkov je v primerjavi s klasičnimi hitrejša in je končana v dveh do 24 urah po impregnaciji. Žal se po nekaj tednih, oziroma mesecih vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les zopet nekoliko poslabša. Vzrok temu je depolimerizacija lignina, ki jo povzroči nevezan etanolamin.

Poleg izbire zaščitnega pripravka, na kvaliteto zaščite vpliva še postopek s katerim nanesemo zaščitni pripravek na/v les. Številni, predvsem manjši uporabniki, pogosto les ščitijo z krajšim ali daljšim potapljanjem. Namen diplomske naloge je bil določiti vpliv časa potapljanja na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Pričakujemo, da se bo s podaljšanjem časa impregnacije izboljšala vezava bakrovih učinkovin v les.

2 PREGLED OBJAV

2.1 NARAVNA ODPORNOST IN TRAJNOST LESA

Naravna odpornost je lastnost, ki jo ima les v naravnem, zdravem stanju, torej takrat, ko nanj še niso vplivali razni škodljivi dejavniki. Naravna odpornost je odvisna zlasti od kemičnih sestavin lesa, ki jih imenujemo ekstraktivne ali akcesorne sestavine. To so snovi, ki se dajo iz lesa ekstrahirati z različnimi topili. Nekatere ekstraktivne sestavine lesa vplivajo pozitivno na naravno odpornost posamezne vrste lesa. Sem prištevamo smole, barve, pektine, alkaloide, glikozide, tanin, lignan, stilben, flavoin, kinon fenole... Te spojine zavirajo ali preprečujejo delovanje lesnih škodljivcev. Druge ekstraktivne sestavine, kot so škrob, sladkorji in beljakovine, so hrana škodljivcem in zato negativno vplivajo na naravno odpornost lesa (Humar, 2008; Pohleven, 2008).

Prav kemična sestava je vzrok, da je beljava, zaradi vsebnosti škroba, sladkorja in beljakovin veliko manj, naravno odporna kot jedrovina. V jedrovini se kopičijo ekstraktivne sestavine, ki podaljšujejo naravno odpornost lesa. Les, posekan v zimskem obdobju je, zaradi drugačne kemijske sestave (manj sladkorjev kot spomladi), bolj naravno odporen.

Naravna odpornost posamezne vrste pa ni absolutna lastnost. Ena drevesna vrsta je lahko odporna proti enim, ne pa proti drugim škodljivcem. Ta lastnost je različna tudi znotraj iste drevesne vrste. Insekti praviloma raje napadajo mehkejši del lesa, trši pa ostane nepoškodovan. Za les iglavcev na splošno velja, da z naraščanjem deleža kasnega lesa, narašča naravna odpornost lesa. Čim večji je delež kasnega lesa, tem odpornejši je. Langendorf (1961) razvršča nekatere drevesne vrste po naravni odpornosti v tri skupine: zelo odporne, odporne in neodporne. To razdelitev je prikazana v preglednici 1.

Preglednica 1: Naravna odpornost jedrovine nekaterih lesnih vrst (Langendorf, 1961)

Zelo odporne vrste	Odporne vrste	Neodporne vrste
nekaterne vrste hrasta, kostanj, tisa, macesen, limbo, robinija, douglazija	bor, jelka, smreka, jesen, jablana	bukev, javor, hruška, topol, breza, jelša, lipa, vrba

Od naravne odpornosti lesa je odvisna njegova trajnost, od trajnosti pa njegova uporabnost in vrednost. Trajnost lesa je čas, v katerem les oziroma lesni izdelek ohrani vse svoje naravne lastnosti. Poleg naravne odpornosti lesa na trajnost vplivajo še naslednji dejavniki:

- čas sečnje
- postopanje z lesom po sečnji, v predelavi in v uporabi
- mesto uporabe izdelka in vsi škodljivi vplivi, ki na tem kraju delujejo

(Kervina-Hamović, 1990; Pohleven, 2007; Pohleven, 2008).

Na trajnost lesa pozitivno vpliva hiter odvoz lesa po sečnji, pravilno sušenje in ravnanje z lesom tako, da ta ne razpoka. Razpoke so namreč najprimernejša mesta za naselitev lesnih škodljivcev in omogočajo hitro prodiranje v globino lesa (Kervina-Hamović, 1990).

Mesto uporabe izdelka ima na trajnost bistven pomen. Med najbolj ogrožene spadajo izdelki, ki so v stiku z zemljo. V kolikor lesen izdelek skladiščimo tako, da zrak ne more do lesa, onemogočimo tudi življenje škodljivcem. To lahko dosežemo s potopitvijo lesa v sladko vodo in mu tako povečamo trajnost.

2.2 ZAŠČITA LESA

Ustrezna trajnost lesa ima velik ekonomski pomen in najlažje jo podaljšamo s pravilno zaščito lesa. Tako lahko tudi naravno neodporne in cenejše drevesne vrste uporabimo na mestih, kjer bi drugače morali uporabiti odpornejšo, običajno dražjo lesno vrsto. Najbolj ogroženi so

izdelki v stiku z zemljo in vodo, npr. leseni pragovi, drogovi, mostovi, ograje... Če teh izdelkov ne bi kemijsko zaščitili, bi imeli kratko življenjsko dobo in bi jih morali pogosto menjavati. Glede na mesto uporabe, izdelke v skladu s standardom SIST EN 335-1 (2006) razvrščamo v pet razredov izpostavitve, ki so prikazani v preglednici 2.

Preglednica 2: Razredi izpostavitve glede na mesto uporabe in organizme, ki ogrožajo les (SIST EN 335-1, 2006.)

Razred	Mesto uporabe/vlažnost lesa	Ogroženost zaradi			
		insekti	glive	modrivke	Izpiranje
I.	nad tlemi, pokrito-vedno suho (pod 20 %)	+	-	-	-
II.	nad tlemi, pokrito-nevarnost močenja (obč. 20 %)	+	+	-	-
III.	nad tlemi, nepokrito-pogosto močenje (pog. 20 %)	+	+	- / +	+
IV.	v tleh ali vodi-stalno vlažno (stalno nad 20 %)	+	+	+	+
V.	v morski vodi (stalno nad 20 %)	+	+	+	+

Glede na to, v kateri razred izpostavitve spada izdelek, izberemo najbolj ustrezne zaščitne ukrepe. Splošni ukrepi, ki veljajo za vse lesne izdelke, so:

- uporaba lesa, ki je odporen proti napadom škodljivcev
- vgrajevanje zdravega in suhega lesa
- preprečevanje vlaženja vgrajenega lesa
- vzdrževanje in higiena stavbe
- pregled lesenih predmetov, ki jih vnašamo v stavbo
- redna kontrola lesa znotraj stavb in lesa, ki je v uporabi zunaj

(Kervina-Hamović, 1990; Pohleven, 2008).

S pravilno konstrukcijsko zaščito lahko trajnost lesa bistveno podaljšamo. Z daljšimi nadstreški preprečimo močenje izdelkov (okna, vrata, zunanje obloge...) in jih s tem premaknemo v nižji razred izpostavitve. Kjer je mogoče, preprečimo stik lesa z zemljo. Novejši električni in telefonski drogovi imajo običajno pri tleh betonski temelj. Zunanje lesene

obloge obračamo tako, da gleda utor dol, s tem preprečimo zastajanje vode v utorih. Med steno in oblogo zagotovimo zračenje z zračnimi kanali, da je sušenje lesa čim hitrejše. Okna vgrajujemo tako, da voda ne zastaja v špranjah ampak odteče stran. Strešne konstrukcije načrtujemo tako, da med tramovi in izolacijo pustimo zračni kanal (Pohleven, 2007; Pohleven, 2008).

Les lahko zaščitimo tudi s povečanjem vodo-odbojnosti in zmanjšanjem higroskopnosti. S tem ko zmanjšamo količino vode v lesu (les se manj navlaži), ga tudi glive ne morejo okužiti. Za razkroj lesa potrebujejo skoraj vse glive najmanj 20 % vlažnost lesa. Izjema je siva hišna goba (*Serpula lacrymans*), ki potrebuje nad 20 % vlažnost lesa samo za okužbo, potem pa si ustrezno vlažnost lesa zagotavlja sama (s sušenjem je ne uničimo). Vodo-odbojnost najlažje dosežemo z impregnacijo z vodnimi emulzijami voskov (montanski, karnauba, čebelji...) ali olji (laneno, tungovo...)(Humar, 2008; Petrič, 2008).

Le na tistih mestih uporabe, kjer konstrukcijska zaščita ni dovolj, uporabimo kemična zaščitna sredstva.

2.2.1 Kemična zaščita lesa

Zaščitna sredstva za les so pripravki, ki jih uporabljamo za zaščito lesa pred nezaželenim obarvanjem zaradi okužbe z glivami in plesnimi, pred trohnenjem in pred insekti. Za kvalitetno zaščito moramo v les vnesti več kemičnega sredstva, kot je mejna vrednost. Mejna vrednost je najmanjša količina kemičnega sredstva, ki učinkuje na posameznega lesnega škodljivca. Določijo jo za posamezno kemično sredstvo in posameznega škodljivca v specializiranih testnih laboratorijih (Kervina-Hamović, 1990).

Glede na to kdaj vnašamo zaščitne pripravke v les poznamo tri vrste zaščite:

- preventivna zaščita (les zaščitimo pred vgradnjo ali uporabo)
- naknadna zaščita (lesu v uporabi obnovimo zaščito za podaljšanje trajnosti)
- kurativna zaščita (les, ki je že napaden s škodljivci, zaščitimo z željo uničiti le-te)

V EU je uporaba najpomembnejših klasičnih pripravkov, kot so CCA, PCP, Lindan in kreozotno olje, zaradi okoljskih razlogov prepovedana ali zelo omejena. Pred uveljavitvijo direktive o biocidih (BPD 98/8/EC, 1998) je bilo na trgu 81 učinkovin za zaščito lesa, danes pa v ta namen lahko uporabljamo le še 35 biocidov. Pričakovati je, da se bo to število po preverjanju vseh okoljsko-toksikoloških dosjejev še zmanjšalo. Vsi zaščitni pripravki, ki vsebujejo biocide in jih BPD ne odobrava, so bili v septembru 2006 umaknjeni s trga. Kljub temu, da je za zaščito lesa dovoljeno uporabljati 35 aktivnih učinkovin, v praksi 95 % uporabljenih pripravkov za preventivno zaščito sestavlja 18 učinkovin (Humar, 2008). Najbolj pomembne dovoljene učinkovine so opisane v naslednjih odstavkih.

Bakrove učinkovine (bakrov oksid, bakrov hidroksid, bakrov karbonat, Cu-HDO): Bakrove spojine so edini preostali klasični biocid, ki jih še danes uporabljamo za zaščito lesa. Trenutno najpogosteje uporabljamo bakrov hidroksid in bakrov oksid. Zelo znani so bili bakrovi naftenati, ki spadajo med manj toksične zaščitne pripravke. So vodoodbojni, imajo dobro fungicidno in termicidno delovanje. Slabost je, da ne delujejo insekticidno ter da kot topilo uporabljamo lak benzin. Direktiva BPD, njihove uporabe ne dovoli več. Nadomestil ga je kompleks Cu-HDO, ki je topen v bazičnem in deluje tudi insekticidno (Humar, 2004). Ker se v Evropi pojavljajo izolati gliv, ki so tolerantni na bakrove učinkovine, baker-etanolaminskim pripravkom dodajamo kvartarne amonijeve spojine ali triazole za izboljšanje fungicidnih lastnosti. Odpornost zaščenega lesa proti insektom pa zagotovimo z dodatkom borovih spojin (Humar, 2008).

Borove učinkovine (boroja kislina, boraks in trimetilborat): Glavna lastnost borovih spojin je poleg dobre difuzivnosti, ki omogoča učinkovito zaščito manj permeabilnih lesnih vrst, še širok spekter delovanja proti insektom in glivam. Slaba stran dobre difuzivnosti je, da se borove spojine iz lesa izpirajo, zato je uporaba borovih spojin za zaščito lesa omejena na uporabo v suhih pogojih z občasno zvišano vlažnostjo (Humar, 2008). S trimetilboratom, ki je najzanimivejša aktivna snov iz te skupine, les plinimo in ne impregniramo. Les v komori s pod pritiskom izpostavimo param trimetilborata, ki v lesu reagira z vodo, pri tem pa nastane

stranski produkt metanol. Prednost tega postopka so kratki časi obdelave, enostavna oprema impregnacijske postaje in okoljska spremenljivost (Humar, 2004).

Piretroidi (cipermetrin, deltametrin in permetrin): Piretroidi so sintetični analogi piretrinov, ki jih v cvetni glavici sintetizira rastlina bolhač (*Tanacetum cinerariifolium*). Tako naravni piretrini, kot tudi sintetični piretroidi so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter žuželk. Naravni piretrini so manj strupeni za sesalce, a so žal tudi manj stabilni, kar izboljšujemo z dodatkom antioksidanta (piperonil butoksid). Njihovo pridobivanje je žal bistveno dražje, kot sinteza piretroidov. Najpogosteje uporabljeni sintetični piretroidi so cipermetrin, deltametrin in permetrin. Najdemo jih v večini zaščitnih pripravkov za zaščito lesa v prvem in drugem razredu izpostavitve. Piretroidi so učinkoviti že v manjših koncentracijah in se pogosto uporabljajo tudi v kurativni zaščiti lesa. Pri dolgotrajni uporabi so opazili povečano število okvar živčevja tako pri ljudeh kot tudi pri živalih, zato se postavlja vprašanje o njihovi okoljski sprejemljivosti (Humar, 2004).

Triazoli (propikonazol in tebukonazol): Triazoli so odlični in že uveljavljeni fungicidi, ki jih skoraj dvajset let uporabljamo za zaščito stavbnega pohištva. Uspešno so nadomestili prepovedan PCP, spadajo pa v skupino okolju prijaznejših biocidnih učinkovin. V les dobro prodirajo in se iz njega ne izpirajo. Za zaščito lesa se najpogosteje uporabljata vodotopni propikonazol ter v organskih topilih topen tebukonazol. V komercialnih pripravkih sta pogosteje zastopana v kombinaciji z insekticidi, kot pa s piretroidi (Humar, 2008).

Karbamati (IPBC): Za zaščito lesa se karbamati uporabljajo že od leta 1975. Najpomembnejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat). IPBC dodajajo površinskim premazom za zunanjo uporabo saj učinkovito preprečuje razvoj plesni in gliv modrivk ter izboljša delovanje triazolov. Večina teh pripravkov se uporabi za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva. IPBC je trenutno eden izmed okoljsko najprimernejših organskih fungicidov uporabljenih za zaščito lesa. Njegovo širšo uporabo pa preprečuje dejstvo, da ga v vlažnem okolju bakterije hitro razgradijo (Humar, 2008).

Izotiazoloni: Izotiazoloni so znani pod komercialnim imenom Kathone. Najprej so jih uporabljali kot dodatek (konzervans) kozmetičnim pripravkom (kreme, ličila...), kasneje pa so ugotovili, da bi jih lahko uporabili tudi v zaščiti lesa. Imajo dobre fungicidne in baktericidne lastnosti, poleg tega so bio-razgradljivi, kar je še posebej pomembno z okoljskega vidika (Humar, 2004). Ta organski biocid je eden redkih izjem, ki jo uporabljamo tudi za zaščito lesa v stiku z zemljo. Širšo uporabo preprečuje dejstvo, da povzroča alergije in draži kožo (Pallaske, 2006).

Alkilamonijeve spojine (AAC): Fungicidno delovanje alkilamonijevih spojin (AAC) je poznano že od leta 1965, vendar se zaradi cenejših in učinkovitejših anorganskih zaščitnih sredstev uporaba AAC spojin ni uveljavila. AAC niso pretirano strupene spojine, niso rakotvorne, nekatere pa so dražeče. Baker-etanolaminskim pripravkom dodajamo AAC spojine, saj bakrove spojine reagirajo z AAC spojinami in se na ta način vežejo v les (Humar, 2004). AAC spojine se dandanes veliko uporabljajo za zaščito lesa, saj preprečujejo razvoj gliv razkrojevalk in modrivk, nekatere spojine pa imajo tudi termiticidne in algicidne lastnosti (Humar, 2008).

Juvenilni hormoni (fenoxycarb, flufenoxuron, diflubenzuron, pyriproxyfen): Juvenilni hormoni spadajo v skupino ciljnih biocidov, ki delujejo le na izbranega škodljivca in naj ne bi imeli negativnega vpliva na ostala živa bitja. Načrtovani so tako, da škodljivca ne ubijejo, temveč le motijo ali upočasnijo njegov razvoj. Najbolj znani ciljni insekticidi so juvenilni (farox, fenoxycarb) in rastni (flurox, flufenoxuron, diflubenzuron, pyriproxyfen) hormoni insektov, ki preprečujejo razvoj jajčec v larve, razvoj larv v bube, blokirajo tvorbo hitina... Uporabljamo jih za preventivno in kurativno zaščito lesa (Unger in sod., 2001).

Kljub temu, da je na trgu relativno majhno število aktivnih učinkovin, je njihov namen uporabe pogosto ozek. Nekatere so bolj namenjene zaščiti lesa v stiku z zemljo, druge pa zaščiti gradbenega lesa. Poleg tega posamezne aktivne učinkovine redko uporabljamo samostojno, temveč jih med seboj kombiniramo, da dosežemo čim boljše sinergijske učinke. Na primer, za zaščito lesa v zemlji uporabljamo bakrove učinkovine, ki jih moramo, zaradi izboljšanja odpornosti proti tolerantnim glivam, kombinirati s kvartarnimi amonijevimi

spojinami ali pa s triazoli. Organskih spojin večinoma ne uporabljamo za zaščito lesa v stiku z zemljo, saj jih bakterije v zemlji hitro razgradijo. V preglednici 3 so prikazane najpogostejše kombinacije biocidnih učinkovin, in namen uporabe glede na razred izpostavitve.

Preglednica 3: Uporabnost posameznih biocidov v različnih razredih izpostavitve in kombinacije biocidov, ki se uporabljajo v komercialnih pripravkih za zaščito lesa (Humar, 2008)

Biocid	Delovanje*	Razredi izpostavitve - uporaba	Kombinacije v komercialnih pripravkih
AAC	F, M, (I)	I-III (IV)**	samostojno, Cu, B
Juvenilni-rastni hormoni	I	I-III	Piretroidi
Triazoli	F	II-III (IV)**	Cu, IPBC
Izotiazoloni	F, M	II-IV	triazoli, piretroidi
Piretroidi	I	I-III	triazoli, IPBC, juvenilni hormoni
IPBC	M (F)	II-III	triazoli, piretroidi
Sulfamidi	M	II-III	triazoli, piretroidi
Borove učinkovine	I, F	I-III (IV)**	samostojno. AAC, Cu
Bakrove učinkovine	F	II-V	B, triazoli, AAC

* F – fungicidno delovanje proti glivam razkrojevalkam, I – insekticid, M – fungicidno delovanje proti glivam modrivkam

** Izjemoma v kombinaciji z bakrovimi učinkovinami

2.3 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA

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

Baker je potreben za delovanje metabolnih procesov gliv in rastlin in je eden izmed sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za njihovo rast. Višje koncentracije spojin bakra pa delujejo fungicidno (Gupta, 1979). Za fungicidno delovanje mora biti bakrova

aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju, neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot rezervoar, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološko aktivni obliki (Humar in Pohleven, 2005).

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

Preglednica 4: Suhi navzem zaščitnih pripravkov glede na razred ogroženosti (Hughes, 2004)

Zaščitni pripravek	Razred izpostavitve	Suhi navzem [kg/m³]
CCA	III	4
	IV	6,4
CCB	III	6
	IV	9
ACQ (Cu, Quat)	III	12
	IV	36
Tanalith E*	III	9
	IV	18
Cu-HDO*	III	12
	IV	24

* Tanalith E in Cu-HDO sta baker-etanolaminska pripravek

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

2.3.1 Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les

Bakrovih učinkovin ne uporabljamo samostojno, saj se iz lesa izpirajo. V preteklosti so jih zato kombinirali s kromovimi spojinami. Danes pa je uporaba kromovih spojin, zaradi domnevne rakotvornosti, vedno bolj omejena ali prepovedana (BPD 98/8/EC, 1998). Vezavo bakra v les zagotovimo tudi z amini, najpogosteje z etanolaminom, ki se že uporablja v številnih komercialnih bakrovih pripravkih za les (Humar, 2006; Humar, 2008).

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

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

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

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

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

2.3.2 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo bakra v les

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

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

Vezavo bakrovih spojin lahko močno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Na splošno velja: nižja so razmerja, boljša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih je molsko razmerje med 1 : 2,5 do 1 : 6 (Zhang in Kamdem, 2000b). Kobiocidi v pripravku večinoma negativno vplivajo na vezavo bakrovih učinkovin (Humar, 2006).

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

Baker-etanolaminski pripravki se ne vežejo v vse lesne vrste enako učinkovito. Znano je, da se največ bakra veže na lignin. V iglavcih ga je približno 30 %, pri listavcih pa le 23 %. Zato je pričakovano, da se bodo baker-etanolaminski pripravki bolje vezali v les iglavcev kot les listavcev (Jeel, 2005). O podobnih rezultatih poročata tudi Humar in Pohleven (2006), ki navajata, da se je iz smrekovih vzorcev izpralo manj bakrovih učinkovin (3,4 %), kot iz borovih vzorcev 5,8 % ter iz bukovih vzorcev 7,6 %. V ligninu lesa bukve je večji delež β -aril estrskih vezi kot v smrekovem ligninu (Adler, 1977), kar se kaže tudi v bolj intenzivni depolimerizaciji bukovega lesa in posledično večjem izpiranju bakrovih učinkovin.

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

Tudi postopek, s katerim smo vnesli baker-etanolaminske pripravke v les, vpliva na kvaliteto fiksacije. Daljše potapljanje se je izkazalo za najbolj učinkovito. Med potapljanjem je v les, zaradi počasne difuzije, prodrlo manj pripravkov kot med vakuumsko impregnacijo, zato je

bilo bakrovim učinkovinam na voljo dovolj reakcijskih mest. Zaščitni pripravki na osnovi bakra in etanolamina za dobro vezavo potrebujejo vodno okolje (Cao in Kamdem, 2004). Ker so vzorci izpostavljeni potapljanju v zaščitnem pripravku daljši čas kot vakuumsko impregnirani, je tudi to lahko prednost (Humar, 2006).

2.4 POSTOPKI PREVENTIVNE ZAŠČITE LESA

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

- premazovanje
- brizganje
- oblivanje
- potapljanje
- osmozni postopek
- postopek Boucherie
- kotelski postopki
- plinski postopek
- superkritični postopek

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

Premazovanje je najbolj preprost in splošno razširjen postopek zaščite lesa. Premaz lahko nanašamo s čopičem, gobico, krpo itd. S premazovanjem dosežemo samo površinsko zaščito, zato ni priporočljiv za zaščito lesa v tretjem ali četrtem razredu izpostavitve. Ker je enostaven in največkrat tudi edini izvedljiv način za zaščito že vgrajenih izdelkov (ograje, obloge,

klopi...) se ga navkljub neustrezni globini penetracije še vedno veliko uporablja (Kervina-Hamović, 1990).

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

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

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

Osmozni postopek poteka z anorganskimi solmi in ne zahteva nobenih naprav. Pogosto ga opravljamo na mestu sečnje in je ekonomičen za vse količine lesa, v kolikor ni težav s časom. Z njim dosegamo popolno prepojitev beljave. Sveže posekanemu lesu odstranimo skorjo in prvo braniko ter čela premažemo s stipol pasto. Po vsej površini ga nato premažemo z zaščitno pasto anorganskih soli, ki zaradi osmoze prodira iz kraja večje na kraj manjše koncentracije sredstva (difuzija iz zunanjosti v notranjost lesa). To se dogaja le, če je les popolnoma svež in vsebuje dovolj vode, zato ga tesno zložimo v čim bolj homogen kup ter prekrijemo s strešno

lepenko ali pa s PVC folijo. Postopek traja 3 do 4 mesece, odvisno od letnega časa. Difuzija je najboljša spomladi in jeseni, poleti zaradi visokih temperatur obstaja nevarnost sušenja. Pod 0° C se difuzija ustavi, zato ta metoda pozimi ni uporabna (Kervina-Hamović, 1990).

Postopek Boucherie je tudi postopek za impregnacijo popolnoma svežega lesa (za lesene drogove), ki je še v skorji. Rezervoar z raztopino anorganske soli postavimo na stolp ali breg 10 do 15 m nad hlodovino, kar ustvarja pritisk v tekočini na tleh. Tekočina priteka skozi cevi in posebne kape na čelih v drogove in tako prodira iz ene strani drogov na drugo. Hitrost pretoka je približno 1 m dnevno. Če imamo na drugem koncu droga kapo in ustvarimo še podpritisk, pa je pretok še hitrejši. S tem postopkom dosežemo tudi popolno prepojitve beljave smrekovega lesa, ki se sicer težko impregnira z vodotopnimi pripravki (Kervina-Hamović, 1990).

Kotelski postopki se izvajajo v velikih jeklenih, hermetično zaprtih kotlih. Napravo za impregnacijo običajno sestavljajo poleg kotla še mešalna posoda za impregnacijsko sredstvo, pretočni rezervoar, merilna posoda, vakuum črpalka in tlačna črpalka. Najbolj znani kotelski postopki so Bethellov postopek, Rüpingov postopek, Lowryev postopek, postopek dvojnega vakuumu in oscilacijski postopek. Princip vseh so kombinacije vakuumu in tlaka, razlike so pa v trajanju posameznih faz in pritisku v komori. S kotelskimi postopki dosežemo globinsko impregnacijo lesa (Kervina-Hamović, 1990).

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

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 (Golež, 2006).

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

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

Pri čemer je:

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 med-

molekulskih interakcij na spremembo lomnega količnika. Nepravilnost rezultatov lahko povzroči tudi neustrezna svetloba. Ta mora biti s točno določeno valovno dolžino (monokromatska). Koncentracije izračunamo iz primerjave s standardnimi vzorci. Spektre AAS izračunamo s pomočjo računalnika in naslednjih pripomočkov:

vir svetlobe;

monokromator;

gonilnik;

fotopomnoževalka;

računalnik kot dekodeer.

(Skoog in sod., 1992; Golež, 2006).

2.5.2 Rentgenska fluorescenčna analiza (XRF)

Največja prednost rentgenskega fluorescenčnega spektrometra je, da za analizo ne zahteva drage in dolgotrajne predpriprave vzorcev. Dovolj je košček vzorca in že lahko ugotovimo s kakšnim pripravkom je bil les impregniran (Humar, 2007).

Osnova metode XRF temelji na vzbujanju (ionizaciji) atomov (predvsem v K in L orbiti) in nato relaksacija vzbujenega (ioniziranega) atoma. V procesu relaksacije (prehod atoma v osnovno stanje) odda vzbujen atom sprejeto energijo kot fluorescenčno oziroma karakteristično sevanje, kar neposredno služi za določanje kvalitativne in kvantitativne sestave vzorcev. Pri rentgenski fluorescenci atome vzbujaemo s fotoni in razlikujemo po vzbujanju:

- rentgensko fluorescenco z radioizotopskim vzbujanjem (XRF), pri čemer atome vzbujaemo z radioaktivnimi izvori, kot so na primer ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{241}Am (monokromatsko vzbujanje).
- rentgensko fluorescenco z vzbujanjem z rentgenskimi žarki, ki izhajajo iz rentgenske cevi (polikromatsko vzbujanje)(Humar, 2007).

Z metodo lahko določamo vse elemente od Mg (12) do U (92) v prašnatih, trdnih in tekočih vzorcih. Koncentracije zaznavnosti za elemente z atomskim številom od 20 do 40 so 3 ppm, za elemente z atomskim številom od 40 do 90 pa 10 ppm. Na splošno smatramo, da je rentgenska fluorescenca primerna za določanje višjih koncentracij (0,01 - 70 %). Meja zaznavnosti je zelo odvisna tudi od osnovnega elementa (matriksa). V organskih spojinah in lahkih matriksih (npr. aluminiju ali lesu) lahko določamo tudi nizke koncentracije elementov, medtem ko je v težjih matriksih (kamen, jeklo) to težje (Humar, 2007).

Aparatura XRF je zelo fleksibilna in jo po potrebi lahko uporabljamo za vse vrste materialov (papir, lepilo, usnje, kamnine, biološki vzorci...). Analiziramo lahko tudi biološke vzorce z visoko vsebnostjo vode (micelij gliv, hranilna gojišča, rastline, zemlja...). Poleg analize zaščitenega lesa je, tehnika XRF primerna tudi za analizo odsluženega lesa, saj lahko hitro in natančno določimo vsebnost anorganskih onesnaževal ter na podlagi teh rezultatov določimo namen uporabe (Humar, 2007).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 PRIPRAVA VZORCEV

Za poskus smo uporabili vzorce, izdelane iz zračno suhega smrekovega lesa (*Picea abies*). Izbrali smo zdrav, pravilno orientiran les brez grč, smolnih kanalov in drugih vidnih napak. Izdelali smo tri vrste vzorcev, katerih dimenzije so razvidne iz preglednice 5. Pred začetkom poskusa smo vse vzorce še pobrusili in oštevilčili.

Preglednica 5: Dimenzije in število uporabljenih vzorcev

Tip vzorca	Dimenzija vzorcev (mm)	Število vzorcev
Vzorec A	26 × 26 × 10 (± 0,5)	100
Vzorec B	50 × 25 × 15 (± 0,5)	180
Vzorec C	400 × 100 × 18 (± 0,5)	69

Iz vzorcev C smo izračunali povprečno gostoto lesa, kot je zapisano v enačbi 2. Povprečna gostota uporabljene smrekovine je znašala 400 kg/m³.

$$\rho = \frac{m_v}{V} [\text{kg} / \text{m}^3] \quad \dots(2)$$

Pri čemer je:

ρ - gostota lesa [kg/m³]

m_v - masa zračno suhega lesa [kg]

V - volumen lesa [m³]

Iz vzorcev C smo s pomočjo enačbe 3 izračunali povprečno začetno vlažnost lesa, ki je znašala 8,8 % (Gorišek, 1994).

$$u = \frac{m_v - m_0}{m_0} * 100 [\%] \quad \dots(3)$$

Pri čemer je:

u - vlažnost lesa [%]

m_v - masa vlažnega lesa [kg]

m_0 - masa absolutno suhega lesa [kg]

Da bi dobili bolj realne podatke o absorpciji zaščitnega premaza v les, smo vzorcem B premazali aksialne površine s parafinom in tako preprečili vpijanje premaza v prečni smeri. Ta površina je pri naših vzorcih bistveno večja, kot v realnih razmerah.

3.2 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

V poskusu smo uporabil zaščitno sredstvo s komercialnim imenom Silvanolin, ki ga proizvaja slovensko podjetje Silvaproduct d.o.o. (slika 1). Zaščitne sestavine v pripravku so baker, kvartarna amonijeva spojina in bor. Etanolamin in oktanojska kislina sta dodana, da izboljšata vezavo bakrovih učinkovin v les. Za poskus smo pripravili dve koncentraciji pripravka. V prvem pripravku je bila koncentracija bakra 0,25 %, v drugem pripravku pa 0,05 %. Višja koncentracija se v praksi uporablja za zaščito s premazovanjem ali potapljanjem, nižja pa za kotelsko impregnacijo lesa. Topilo je bilo v obeh primerih voda. Drugi pripravek smo naredili tako, da smo prvega z višjo koncentracijo razredčili z destilirano vodo v razmerju 1 : 5. Pred impregniranjem smo oba zaščitna pripravka še dobro premešali na magnetnem mešalu in preverili koncentracijo s pomočjo XRF.



Slika 1: Zaščitno sredstvo Silvanolin, uporabljeno pri poskusu

Za pripravo zaščitnih pripravkov smo uporabili naslednje pripomočke:

- laboratorijska žlička
- pipeta za doziranje
- zaščitne rokavice
- 1000 mL čaše
- gramška tehtnica Sartorius, Železniki
- magnetno mešalo IKA Colorsquid

3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV

Vzorci smo impregnirali s potapljanjem v zaščitnem sredstvu. V posode smo zložili po pet vzorcev tipa A, devet vzorcev tipa B in tri vzorce tipa C, jih obtežili in prelili z ustreznim zaščitnim pripravkom za določen čas. Potapljali smo jih 1 min, 5 min, 15 min, 1 h, 2 h, 4 h, 24 h, 48 h ali 7 dni. Ker smo uporabili zaščitni pripravek z dvema koncentracijama smo

impregniranje izvedli osemnajstkrat. Med vzorci je bila plastična mrežica, da se vzorci niso stikali. S tem smo zagotovili vpijanje zaščitnega sredstva iz vseh površin vzorcev.

Za primerjavo smo dvanajst vzorcev tipa C zaščitili s premazovanjem. Šestim vzorcem smo nanесли eno plast zaščitnega sredstva, pri drugim šestih vzorcih pa smo zaščitni pripravek Silvanolin višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,25 \%$) nanесли dvakrat.

3.4 DOLOČANJE MOKREGA NAVZEMA

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki ga les vpije med postopkom impregnacije. Določimo lahko suhi in mokri navzem. Mokri navzem predstavlja celotno količino vpitega zaščitnega sredstva med impregnacijo. Suhi navzem predstavlja ostanek zaščitnega sredstva v lesu potem, ko je topilo že izhlapelo.

Pred začetkom impregniranja smo vzorce posušili v laboratorijskem sušilniku KAMBIČ pri temperaturi $103 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase. Absolutno suhe vzorce tipa A in B smo nato stehali na elektronski gramski tehtnici SARTORIUS na štiri decimalke natančno (slika 2). Vzorce tipa C smo stehali na gramski tehtnici SARTORIUS na dve decimalke natančno. Po končani impregnaciji smo vzorce odcedili na papirnati brisači in jih zopet stehali. Iz razlike mas in volumna vzorca smo izračunali mokri navzem po enačbi 4.

$$r^{(v)} = \frac{(m_2 - m_1)}{V} [\text{kg} / \text{m}^3] \quad \dots(4)$$

Pri čemer je:

$r^{(v)}$ - mokri navzem zaščitnega pripravka (kg/m^3)

m_1 - masa vzorca pred impregniranjem (kg)

m_2 - masa vzorca po impregniranju (kg)

V - volumen vzorca (m^3)



Slika 2: Elektronska gramška tehtnica SARTORIUS

3.5 DOLOČANJE GLOBINE PENETRACIJE BAKROVIH IN BOROVIH UČINKOVIN

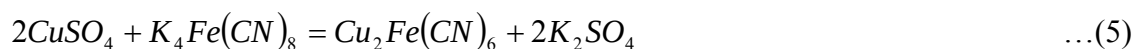
Globina penetracije zaščitnega sredstva je eden pomembnejših kazalnikov kvalitete zaščite lesa. Večja globina penetracije pomeni boljšo zaščito, ker tudi površinske poškodbe in pokanje lesa ne izpostavijo neimpregnirane notranjosti obdelovanca lesnim škodljivcem.

Za določanje globine penetracije smo uporabili impregnirane vzorce tipa C, ki smo jih pri sobni temperaturi posušili. V mizarški delavnici smo vzorce prečno prežagali na tri dele. Eno polovico vzorca smo porabili za določanje globine prodora bakrovih, drugo pa za določanje globine prodora borovih ionov. Oba poskusa sta podrobneje opisana v naslednjih podpoglavjih.

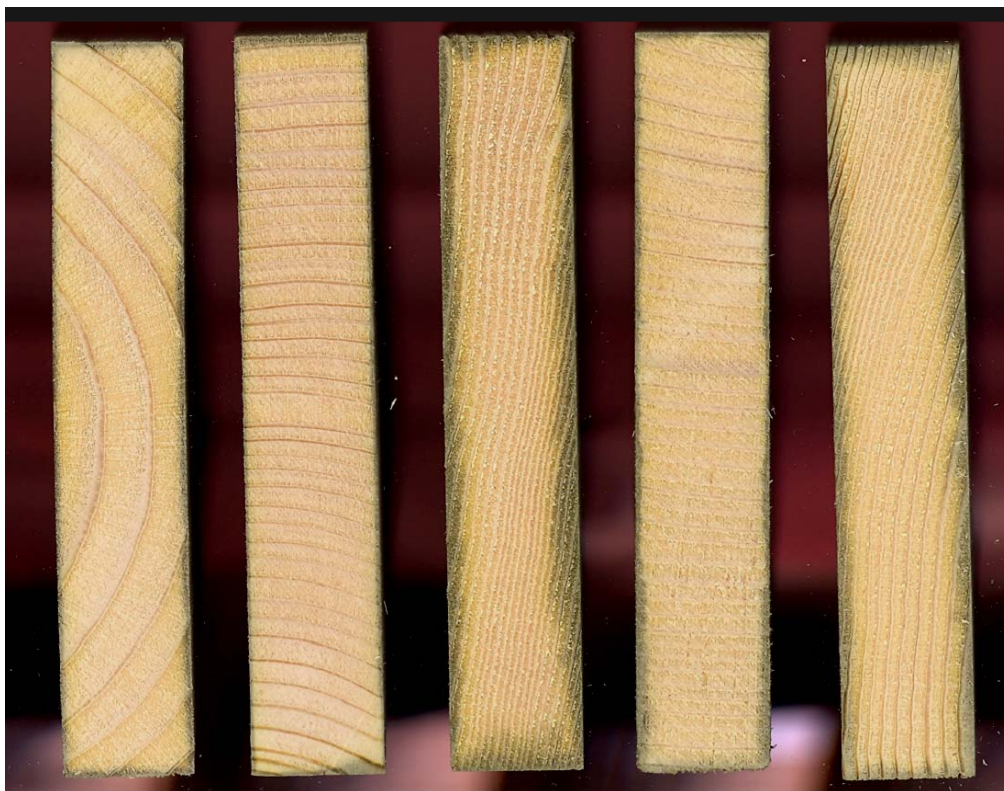
3.5.1 Določanje globine penetracije bakrovih ionov

Prežagano ploskev vzorcev C smo prebrizgali z reagentom, ki smo ga pripravili iz 2 g kalijevega ferocianata (rumene soli) in 100 mL destilirane vode. Les, ki vsebuje baker, se obarva rjavo, les brez bakrovih soli pa ostane neobarvan (Kervina-Hamović, 1990) (sliki 3 in 4).

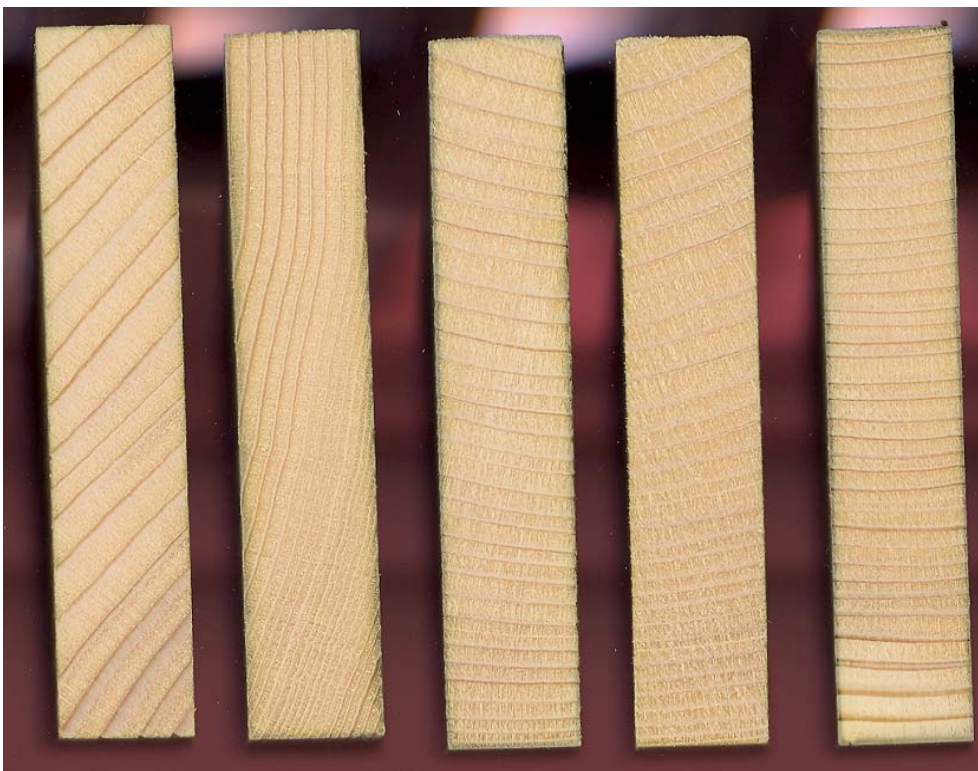
Reakcija poteka tako:



Ker penetracija bakra v les ni bila enakomerna po celem preseku vzorca, smo izmerili globino penetracije na treh mestih in izračunali povprečje.



Slika 3: Globina penetracije bakrovih ionov v vzorcih, impregniranih z zaščitnim sredstvom Silvanolin visoke koncentracije



Slika 4: Globina penetracije bakrovih ionov v vzorcih, impregniranih z zaščitnim pripravkom Silvanolin nizke koncentracije

3.5.2 Določanje globine penetracije borovih ionov v les

Pri kvalitativnem določanju bora smo uporabili dva reagenta:

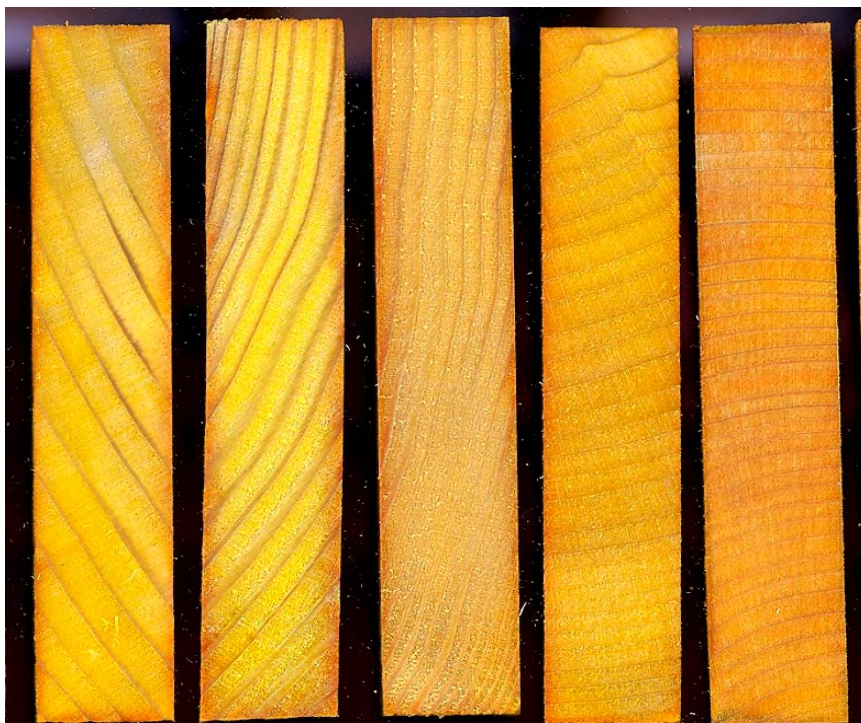
Reagent 1: 2 g korena kurkume
100 mL etanol;

Reagent 2: 20 mL solna kislina (30 %), nasičena s salicilno kislino.
80 mL etanol,

Vzorci smo najprej prebrizgali z reagentom 1 in nato še z reagentom 2. Po 30 minutah se les impregniran z borom obarva oranžno, preostali les ostane rumen (Kervina-Hamović, 1990) (sliki 5 in 6).



Slika 5: Globina penetracije borovih ionov v vzorcih, impregniranih z zaščitnim sredstvom Silvanolin visoke koncentracije



Slika 6: Globina penetracije borovih ionov v vzorcih, impregniranih z zaščitnim pripravkom Silvanolin nizke koncentracije

3.6 DOLOČANJE BARVE VZORCEV

Svetloba je v elektromagnetno valovanje. Glede na valovno dolžino jo delimo na vidno in nevidno svetlobo. Vidna svetloba je elektromagnetno valovanje, ki ga lahko zaznamo z očmi. Človek s svojim očesom zazna valovanja med 380 in 780 nm. Različna območja valovnih dolžin vidne svetlobe ločimo z očesom kot različne barve, kar je prikazano v preglednici 6 (Ambrožič, 2006).

Preglednica 6: Elektromagnetno valovanje svetlobe in naše zaznavanje barv (Ambrožič, 2006)

Barva	Valovna dolžina λ (nm)
Rdeča	780 - 630
Oranžna	630 - 590
Rumena	590 - 560
Zelena	560 - 490
Modra	490 - 440
vijolična	440 - 380

Za določanje barve smo uporabili vzorce tipa C. Poskus smo opravili ob pomoči strok. svetnika Boruta Kričaja dipl. inž. les. na Katedri za pohištvo. Uporabili smo spektrofotometer SP62 proizvajalca X-Rite GmbH–OPTRONIK (slika 7). Instrument ima integrirano (spektrofotometrično) kroglo z usmerjeno osvetlitvijo. Vrednosti meritev instrument izračuna z upoštevanjem 2° ali 10° zornega kota standardiziranega opazovalca. Pomembnejše tehnične lastnosti so:

- geometrija merjenja: d/8°
- velikost merilne odprtine: 20 mm
- svetilo: plinsko polnjena volframova žarnica
- možnost uporabe različnih standardiziranih svetlob

Za merjenje barve površinsko obdelanega in neobdelanega lesa najpogosteje uporabimo naslednje parametre:

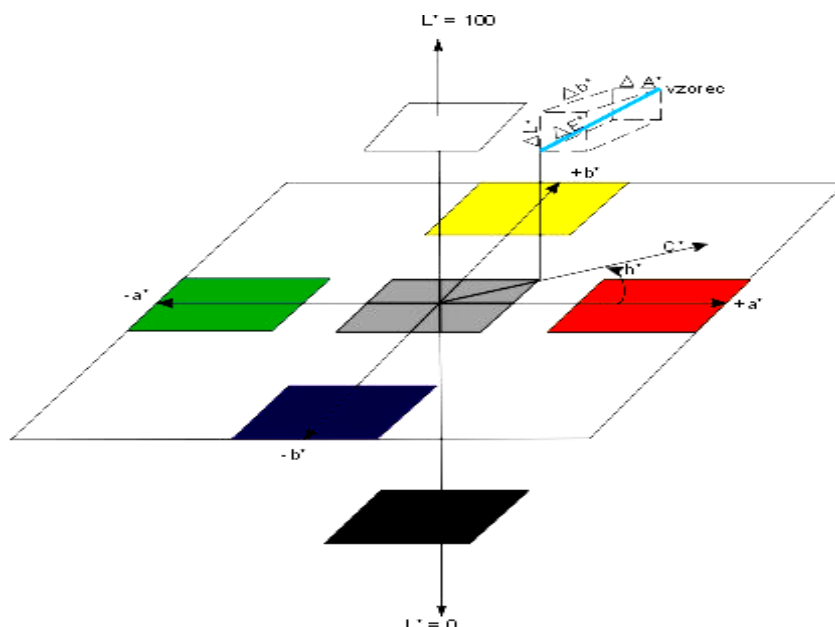
- geometrija merjenja d/8°
- 10° standardni opazovalec
- usmerjeno odbita komponenta vključena (SPIN; Specular-Included)
- standardizirana svetloba D65
- CIE-Lab sistem numeričnega vrednotenja barv (Pavlič in sod., 2008)



Slika 7: Spektrofotometer X-Rite SP 62 (Foto: Borut Kričej)

Barvo vzorcev smo vrednotili po numeričnem CIE - L^* , a^* , b^* sistemu (slika 8), ki je najbolj izpopolnjen in najbolj uporabljen sistem za vrednotenje barve. Predstavlja matematično kombinacijo kartezijskega in cilindričnega koordinatnega sistema, kjer je barva opredeljena z naslednjimi vrednostmi:

- L^* - določa svetlost barve in zavzema vrednost od 0 (absolutno črno) do 100 (absolutno belo)
- a^* - določa lego barve na rdeče (+) zeleni (-) osi
- b^* - določa lego barve na rumeno (+) modri (-) osi
- C - predstavlja kromo oz. delež čiste barvne komponente v neki drugi barvi
- h - pomeni pestrost barve oz. razporeditev barv po barvnem krogu



Slika 8: Barvna razlika v CIE - L^* , a^* , b^* barvnem sistemu (Čerňič-Letnar in sod., 2004)

S spektrofotometrom smo vsakemu vzorcu izmerili podatke na začetku, koncu in sredini lepše ploskve. Za vsako meritev smo na ekranu merilnika dobili tri podatke; L^* , a^* in b^* , ki smo jih vpisovali v razpredelnico. Za vsak vzorec smo izračunali povprečje dobljenih podatkov, nato pa še barvno razliko po naslednji enačbi 6.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad \dots(6)$$

Pri čemer je:

ΔE - barvna razlika

ΔL - razlika svetlosti ($\Delta L = L \text{ vzorca} - L \text{ standarda}$)

Δa - razlika na rdeče zeleni osi ($\Delta a = a \text{ vzorca} - a \text{ standarda}$)

Δb - razlika na rumeno modri osi ($\Delta b = b \text{ vzorca} - b \text{ standarda}$)

3.7 DOLOČANJE VSEBNOSTI BAKRA V LESU

Za ta poskus smo uporabili zračno suhe vzorce tipa A. Baker v lesu določamo v rentgenskem fluorescenčnem spektrometru (XRF) (slika 9), na Katedri za patologijo in zaščito lesa. Vzoredno smo merili vsebnosti bakra desetim vzorcem, ki smo jih vstavili v napravo. Vzorce smo postavili vsakega v svojo posodico. Na dno posodice smo dali prozorno plastično folijo (Mylar, Oxford Instruments). Na ekranu smo oštevilčili vzorce in izbrali želeno analizo, v našem primeru analizo Cu v lesu 1 – 5000 ppm. Meritve so bile opravljene s PIN-detektorjem ($U = 26 \text{ kV}$, $I = 112 \text{ } \mu\text{A}$, $t = 360 \text{ s}$). Eksperiment smo napravili v treh ponovitvah. Po končani analizi smo dobili koncentracijo bakra v lesu izraženo v ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$).



Slika 9: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF)

3.8 IZPIRANJE BAKROVIH SPOJIN IZ LESA

Izpiranje bakra je potekalo po standardni laboratorijski metodi SIST ENV 1250/2 (1994). Uporabili smo zračno suhe vzorce tipa B, katerih čela smo premazali s parafinom. S tem smo omejili izpiranje bakra iz čelnih površin, da bi bili rezultati bolj primerljivi z realnimi pogoji uporabe zaščenega lesa. Po štiri vzorce skupaj smo postavili v štirideset odrezanih platenk, jih pokrili s plastično mrežico in obtežili. Plastenke smo postavili na električni stresalnik KAMBIČ (slika 10) in dolili 400 mL destilirane vode. Stresalnik poskrbi za mešanje vode in s tem boljšo difuzijo bakrovih učinkovin iz lesa. Vodo smo zamenjali čez 1 h, 2 h, 3 h, 8 h, 16 h in 48 h, kot to predpisuje standard. Izprano vodo smo spravili in na koncu poskusa dobili za vsako skupino štirih vzorcev približno 2250 mL izpirkov. Za kemijsko analizo smo vzeli po 50 mL vzorca vode iz vsake platenke in jih zamrznili v zamrzovalniku pri -20°C .



Slika 10: Izpiranje vzorcev na električnem stresalniku KAMBIČ

3.8.1 Kemijska analiza izprane vode

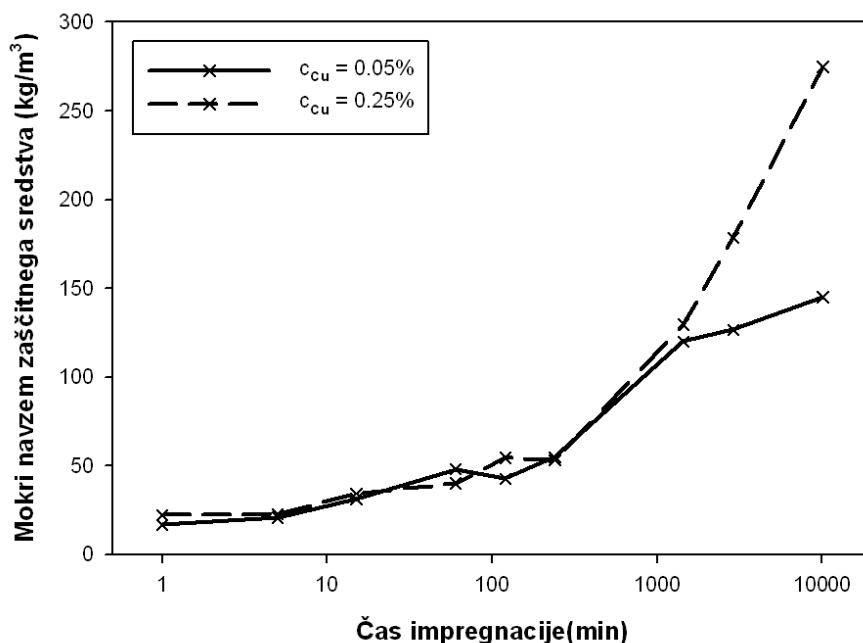
Koncentracijo bakra v izprani vodi se določa z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS) (Varian Spectra AA Duo FS240). Meritve so nam opravili v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije. Za pomoč pri izvedbi tega dela raziskave, se zahvaljujem Danielu Žlindri uni.dipl.kem.

4 REZULTATI IN RAZPRAVE

4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Zaradi boljše preglednosti rezultatov je na sliki 11 čas impregnacije podan logaritemsko. Mokri navzem zaščitnega sredstva v prvem dnevu potapljanja ni bil odvisen od koncentracije zaščitnih komponent v pripravku. Še pri vzorcih, ki smo jih potapljali 24 ur je bil povprečni mokri navzem pri obeh koncentracijah pripravkov primerljiv; pri višji 93 kg/m^3 in pri nižji pa 87 kg/m^3 . Po 48 urah potapljanja pa je vpliv koncentracije na mokri navzem že opaznejši. Pri koncentraciji $\text{Cu} = 0,25 \%$ je bil navzem 123 kg/m^3 , pri koncentraciji $\text{Cu} = 0,05 \%$ pa 91 kg/m^3 . Pri še daljših časih impregniranja se je razlika še povečevala. Maksimalni navzem smo dosegli po sedmih dneh potapljanja. Vzorci, ki so bili teden dni namočeni v pripravku z visoko koncentracijo, so vpili skoraj 200 kg/m^3 zaščitnega pripravka. Pri vzorcih, ki pa smo jih potapljali v pripravku z nizko koncentracijo pa je bil navzem po sedmih dnevih tretmaja skoraj pol nižji, in sicer 104 kg/m^3 (slika 11).

Dvanajst vzorcev tipa C nismo zaščitili s potapljanjem, ampak smo jih premazali s čopičem. S tem smo želeli primerjati mokre navzeme pri dveh različnih postopkih zaščite. Šest vzorcev smo premazali samo enkrat, drugih šest pa dvakrat. Pri enkrat premazanih vzorcih smo določili navzem 12 kg/m^3 , kar je malo manj kot po 1 min potapljanja (14 kg/m^3). Pri dvakrat premazanih vzorcih smo določili podoben navzem kot pri vzorcih, ki smo jih potapljali 5 minut (16 kg/m^3).



Slika 11: Povprečni mokri navzem zaščitnega sredstva v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin

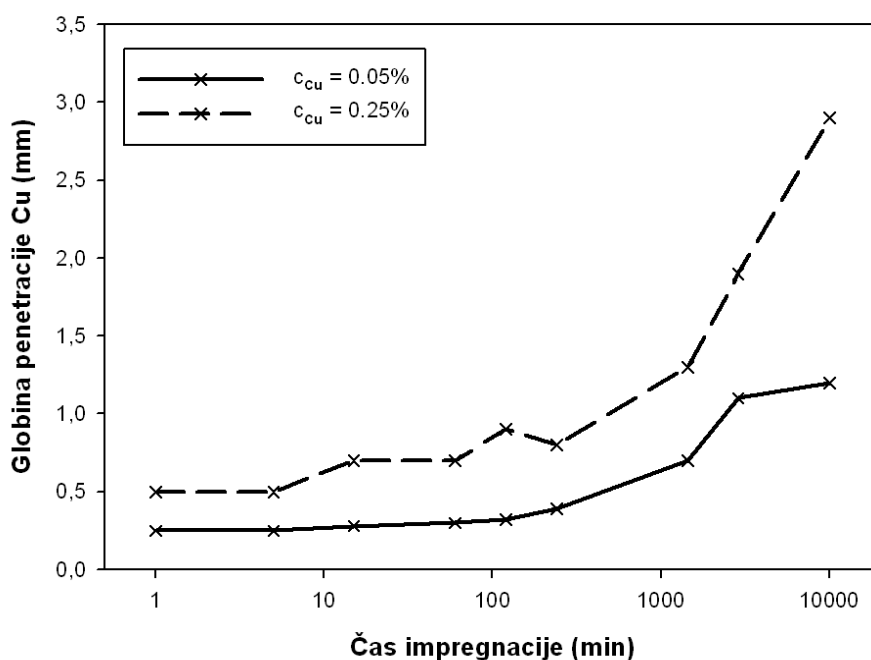
4.2 GLOBINA PENETRACIJE BAKRA IN BORA

Ne glede na koncentracijo zaščitnih komponent v pripravku so borove učinkovine veliko globlje penetrirale v les kot bakrove. Razlog za to je dobra difuzivnost borovih spojin. To lastnost izkoriščamo tudi v praksi, saj nam omogoča prepojitve tudi slabo permeabilnih vrst lesov. Slaba stran dobre difuzivnosti pa je, da se borove spojine iz lesa izpirajo (Lesar in sod., 2007).

Globina penetracije bakrovih spojin je nekoliko večja pri zaščitnem pripravku z višjo koncentracijo. Zaradi boljše preglednosti rezultatov je na sliki 12 čas impregnacije podan logaritemsko.

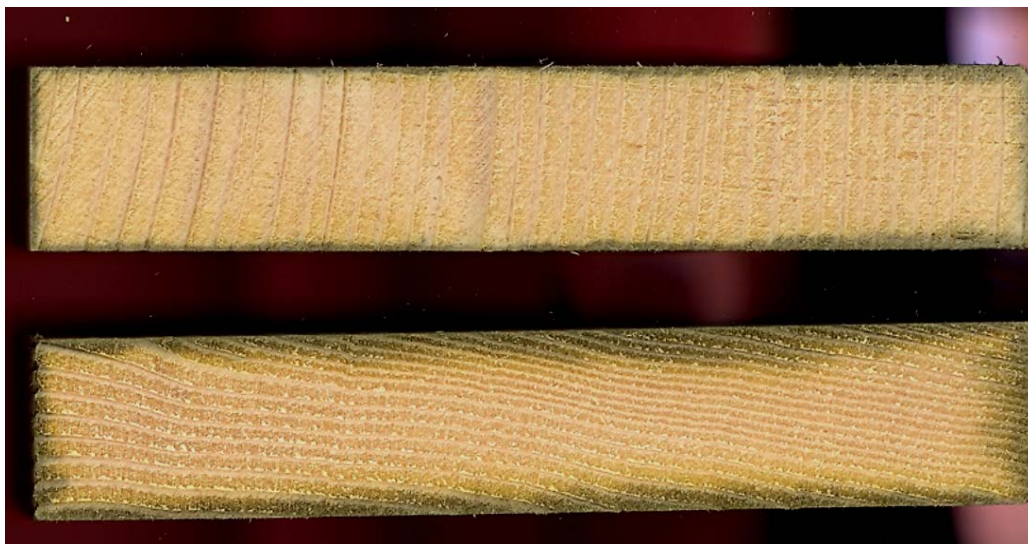
Prvih 24 ur sta oba zaščitna pripravka prodirala približno primerljivo, pri daljših časih impregnacije pa je baker iz pripravka z višjo koncentracijo penetriral globlje v les. Podoben

rezultat opazimo tudi pri mokrem navzemu. Globina penetracije bakra v les, pri pripravku visoke koncentracije, se je začela povečevati takrat, kot se je začel povečevati mokri navzem pripravka iste koncentracije. Na podlagi literaturnih podatkov sklepamo, da je glavni vzrok za to etanolamin. Etanolamin pospešuje nabrekanje lesa, pri tem se celulozne fibrile bolj razmaknejo in v les lahko globlje prodre več zaščitnega pripravka (Zhang in Kamdem, 2000a). V pripravkih z višjo koncentracijo je etanolamina več, zato je nabrekanje intenzivnejše, kar se odraža v višjem navzemu in globlji penetraciji.



Slika 12: Globina penetracije bakra v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin

Na globino penetracije pa značilno vplivajo tudi lastnosti lesa, kot so permeabilnost, impregnabilnost, delež beljave, delež ranega lesa, vlaga lesa, usmerjenost vlaken... (Kervina-Hamović, 1990). Na sliki 13 vidimo razliko v globini penetracije bakrovih spojin, v odvisnosti od orientiranosti vzorcev. Oba vzorca sta bila impregnirana v istem zaščitnem pripravku enako dolgo. Globina penetracije bakra je bila veliko večja v tangencialno orientiranem vzorcu kot v radialno orientiranem vzorcu.



Slika 13: Vpliv ksilotomskih ravnin na globino penetracije bakrovih učinkovin v les 48 ur namakan v pripravek Silvanolin visoke koncentracije

4.3 BARVA VZORCEV

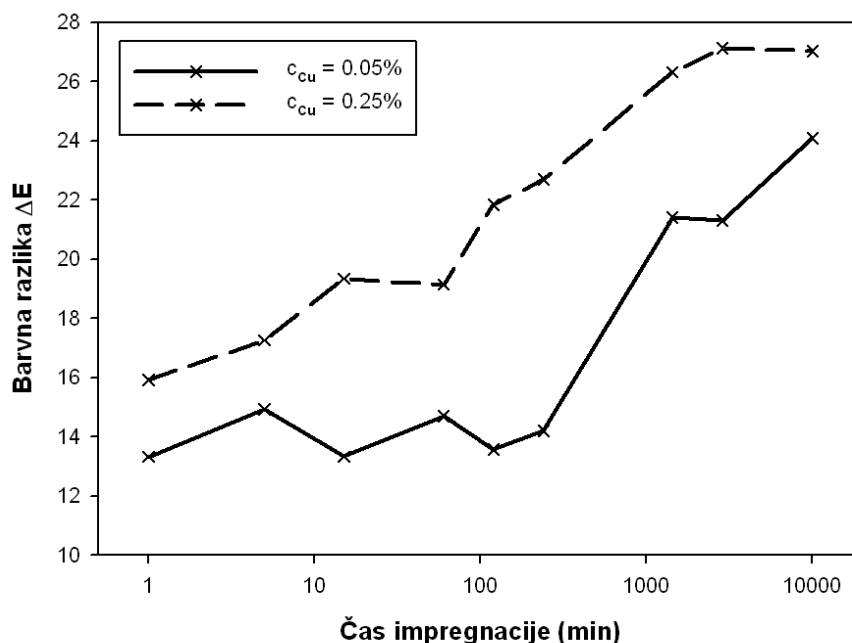
Za določanje barve vzorcem smo uporabili numerični CIE - L^* , a^* , b^* barvni sistem. Čeprav je najbolj izpopolnjen in razširjen sistem za vrednotenje barv med CIE barvnimi sistemi za določanje barve, ima še vedno nekaj pomanjkljivosti. Izračunane barvne razlike se ne ujemajo popolnoma z vidno zaznavo. Odstopanje je odvisno od barve vzorca in je največje v področju temnih barv (Černič-Letnar in sod., 2004).

Vpliv časa impregnacije na barvno razliko ΔE je dokaj neizrazit v prvem dnevu impregnacije, kasneje pa se je s časom impregnacije barvna razlika začela povečevati. Še posebej je to opazno pri zaščitnem pripravku s koncentracijo bakra 0,05 %, kjer v prvih štirih urah skoraj ne opazimo vpliva časa impregnacije na barvo. Vrednost ΔE je bila v vseh primerih okoli 14. Pri vzorcih, ki smo jih impregnirali 24 ur se je vrednost ΔE občutno povečala na vrednost 21. Pri zaščitnem pripravku s koncentracijo bakra 0,25 % ta pojav ni tako opazen, morda zaradi lastnosti CIA - L^* , a^* , b^* barvnega sistema, opisanega v prejšnjem odstavku. Zaradi barvne nehomogenosti vzorcev (rani les, kasni les, orientacija) smo pri naših meritvah dobili nekoliko

večje sipanje rezultatov (slika 14, preglednica 7). Zaradi boljše preglednosti rezultatov je na sliki čas impregnacije podan logaritemsko.

Iz slike 14 vidimo tudi, da pride pri vzorcih impregniranih z zaščitnim pripravkom višje koncentracije, do večje barvne razlike ΔE , kot pri vzorcih prepojenih s pripravkom nizke koncentracije. To smo opazili že s prostim očesom, saj so bili ti vzorci temnejše in bolj izrazite zelene barve (preglednica 7). Vzrok temu je intenzivnejša absorbcija bakrovih učinkovin v les, saj ravno baker-etanolaminski kompleksi dajejo zelen videz zaščitenemu lesu.

Vzorci, ki smo jih enkrat premazali z zaščitnim sredstvom, so imeli podobno barvo kot vzorci, ki smo jih potapljali 1 minuto. Dvakrat premazani vzorci so imeli barvno razliko ΔE malo manj izrazito, kot 5 minut potopljeni vzorci. Ti podatki se povsem ujemajo z rezultati mokrega navzema in globine penetracije (sliki 11 in 12).



Slika 14: Barvna razlika ΔE v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin

Za določeno časovno obdobje smo v nizki in visoki koncentraciji pripravkov potapljali po tri vzorce naenkrat in jim nato določili vrednosti CIE $L^*a^*b^*$ sistema. Vsakemu vzorcu smo

trikrat izmerili podatke, tako da imamo v preglednici 7 povprečje podatkov devetih meritev za posamezno koncentracijo in čas potapljanja. Iz teh podatkov smo potem izračunali barvno razliko ΔE (slika 14).

Preglednica 7: Povprečne vrednosti koordinat CIE L*a*b* sistema, izmerjenih s spektrofotometrom v odvisnosti od časa potapljanja oziroma postopka zaščite in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin

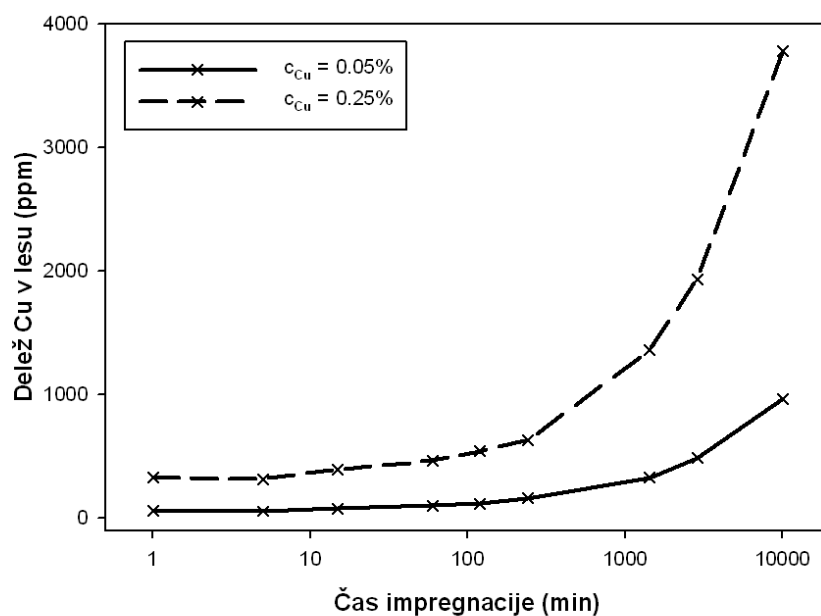
Koncentracija Cu	Čas potapljanja (min)	CIE L*a*b* koordinate		
		L*	a*	b*
0,05 %	1	77,1	4,1	31,4
	5	72,6	4,9	29,8
	15	75,1	4,5	30,0
	60	70,9	4,4	26,9
	120	71,8	4,3	26,1
	240	71,1	3,0	25,5
	1440	63,0	1,3	20,3
	2880	63,1	1,4	19,8
	10080	60,5	0,4	19,9
	premaz [#]	72,0	2,8	26,4
	premaz 2× [#]	75,9	3,8	31,0
0,25 %	1	70,0	3,7	27,5
	5	67,7	3,8	25,6
	15	65,0	2,3	21,6
	60	65,3	1,5	21,0
	120	62,6	1,4	19,4
	240	61,7	1,3	19,0
	1440	58,7	-0,1	15,4
	2880	58,5	-1,9	14,8
	10080	57,9	-0,8	17,3
	premaz [#]	70,2	4,1	28,5
	premaz 2× [#]	66,0	2,9	24,3

Vzorci so bili enkrat oziroma dvakrat premazani z zaščitnim pripravkom Silvanolin

4.4 VSEBNOST BAKRA V LESU

V les se je absorbiralo več bakra iz pripravka z višjo koncentracijo ($c_{Cu} = 0,25 \%$), kot pa iz pripravka z nižjo koncentracijo ($c_{Cu} = 0,05 \%$). Menimo, da je ta rezultat pričakovan. Pri krajših časih impregnacije je bilo razmerje med deležem bakra v vzorcih, impregniranih v pripravku z višjo in nižjo koncentracijo 1 : 5,7. S podaljševanjem časa impregnacije se je razmerje postopoma znižalo na 3,9, kar je še vedno dokaj blizu razmerju koncentracij v zaščitnem pripravku (slika 15).

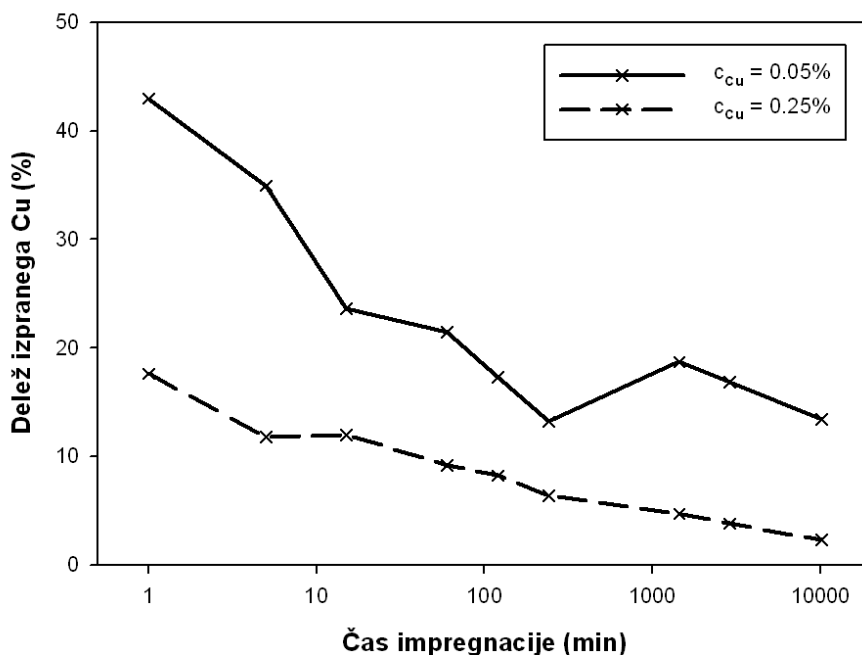
Glavni razlog za manjšanje razmerja pri daljših časih impregnacije je verjetno ta, da je količina absorpcijskih mest v lesu omejena in jih je v pri vzorcih, zaščitnih s pripravki višje koncentracije, začelo primanjkovati (Zhang in Kamdem, 2000b).



Slika 15: Delež bakra v lesu v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin

4.5 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA

Iz vzorcev, impregniranih z zaščitnim pripravkom višje koncentracije, se je v povprečju izpral manjši delež bakrovih učinkovin kot pri vzorcih impregniranih z nižjo koncentracijo (slika 16). O najboljši vezavi bakrovih učinkovin v les pri koncentraciji 0,25 % poroča tudi Humar (2006), ki je primerjal koncentracije 0,05 %, 0,25 %, 0,5 % in 1 %. Če les impregniramo z nižjimi koncentracijami, se zaradi velike pufrske kapacitete lesa (Albert in sod., 1999) pH sistema pomakne od bazičnih proti nevtralnim vrednostim, kar se kaže v slabši vezavi v les. Po drugi strani pa, če v les vnesemo preveliko količino bakrovih spojin, zmanjka reakcijskih mest v lesu, zato se del bakrovih učinkovin le obori v celičnih lumnih, ko se les posuši. Zaradi slabših interakcij z lesom so te bakrove spojine bolj dovzetne na izpiranje (Humar, 2006).



Slika 16: Delež izpranega bakra v odvisnosti od časa impregnacije in koncentracije zaščitnega pripravka Silvanolin

Pri pripravku visoke koncentracije lahko opazimo, da je po 7 dnevih impregnacije delež izpranega bakra iz lesa najnižji (2,7 %), najvišji pa je pri lesu, ki smo ga namakali v pripravek

le 1 minuto (17,6 %). Sklepamo lahko, da daljši čas impregnacije pozitivno vpliva na fiksacijo bakra v les. Pri daljših časih impregniranja baker prodre globlje v les, kjer je manj izpostavljen izpiranju. Poleg tega se baker bolje fiksira v les v vlažnem okolju (Cao and Yu, 2007).

Do podobnih zaključkov sta prišla tudi Lesar in Humar (v tisku), ki sta delala poskus s impregnacijo iverja.

Pri pripravku nizke koncentracije smo s podaljševanjem časa potapljanja prav tako opazili manjšanje deleža izpranega bakra.

5 SKLEPI

Čas impregnacije ima znaten vpliv na mokri navzem baker-etanolaminskih pripravkov. Mokri navzem zaščitnih pripravkov je pri kratkih časih impregniranja vzorcev s potapljanjem neodvisen od koncentracije zaščitnih pripravkov. Šele po 24 h se začne mokri navzem pri pripravku visoke koncentracije ($c_{Cu} = 0,25 \%$) povečevati bolj kot pri pripravku nizke koncentracije ($c_{Cu} = 0,05 \%$). Po 7 dnevih impregnacije je razlika v mokrem navzemu že skoraj 100 %.

Čas impregnacije ima ravno tako znaten vpliv na globino impregnacije. S časom le ta močno narašča. Globina penetracije bakra in bora je bila višja pri pripravku višje koncentracije. Borove učinkovine zaradi boljše difuzivnosti bolje prodirajo v les kot bakrove, vendar se zaradi tega tudi lažje izpirajo iz lesa. Globina penetracije je tesno povezana s količino mokrega navzema zaščitnega pripravka.

Pri vzorcih impregniranih s pripravkom nizke koncentracije ($c_{Cu} = 0,05 \%$) je bila barvna razlika ΔE v prvih štirih urah impregniranja majhna, potem se je bistveno povečala. Pri vzorcih impregniranih s pripravkom visoke koncentracije se je barvna razlika ΔE povečevala enakomerneje.

Delež bakra v lesu po impregnaciji je odvisen od koncentracije pripravkov in časa potapljanja. Pri petkrat višji koncentraciji pripravka se v les veže približno petkrat več bakra. Opazili smo tudi hitrejšo vezavo bakra v les iz pripravka nižje koncentracije.

Koncentracija zaščitnega pripravka ima pri vezavi bakra v les veliko vlogo. Najboljše rezultate smo dosegli pri lesu, impregniranem s pripravkom visoke koncentracije. Količina izpranega bakra je bila od dva do šestkrat manjša kot pri lesu zaščitenem s pripravkom nizke koncentracije. Z daljšimi časi impregnacije dosežemo boljšo vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les, ne glede na koncentracijo pripravka.

6 POVZETEK

Les kot gradbeni material ima veliko možnosti uporabe, a ga omejuje njegova obstojnost. Dolgo življenjsko dobo izdelkov iz neopornih vrst lesa dosežemo z ustrezno zaščito. Kjer konstrukcijska in nebiocidna zaščita ni dovolj, uporabimo kemijska zaščitna sredstva. Bakrove učinkovine z dodatki proti izpiranju so še vedno eden najpomembnejših zaščitnih pripravkov za impregnacijo lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve.

V diplomski nalogi nas je zanimalo v kolikšni meri čas potapljanja vpliva na vezavo bakrovih učinkovin iz baker-etanolaminskih pripravkov. Za poskus smo uporabili dve koncentraciji komercialnega zaščitnega pripravka Silvanolin (Silvaprodukt) ($c_{Cu} = 0,25$ in $0,05$ %). Smrekove vzorce smo s postopkom potapljanja impregnirali različno dolgo v pripravkih obeh koncentracij ter gravimetrično merili mokri navzem. Vzorce smo po treh tednih kondicioniranja izpirali po standardni laboratorijski metodi SIST ENV 1250/2 (1994). Z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS) smo v izpirkih določili vsebnost bakra, s spektroskopijo XRF smo izmerili vsebnost bakra v zunanjem sloju vzorcev.

Ugotovili smo, da se je v les vezalo več bakra iz pripravka višje koncentracije, kot iz pripravka z nižjo koncentracijo bakra. Pri pripravkih višje koncentracije smo opazili tudi manjše izpiranje bakra iz lesa. Daljši časi impregnacije pozitivno vplivajo na fiksacijo bakra v les, ne glede na koncentracijo pripravkov.

7 VIRI

- Adler E. 1977. Lignin Chemistry –Past, Present and Future. Wood science ant technology 11: 169-218
- Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar J., Varga S. Z., Takacs L. 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beach (*Fagus Silvatica L*) wood. Holz als Roh- und Werkstoff 57: 75-76
- Allen R., Braybrook L., Glenham S., Skull A., Smith Z., Wood G. 1992. Chemical safety data sheets. Vol. 5: Flammable Chemicals. Cambrige, The Royal Society of Chemistry: 33-96
- Ambrožič M. 2006. Optika
http://masaambrozic.freehost386.com/svetloba_valovanje.html#Vidna_svetloba (20.9.2008)
- Biocidal Products Directive BPD (98/8/EC) 1998. Official Journal of the European Communities L 123: 1-63
- Cao J., Kamdem D.P. 2004. Moisture adsorption character istics of copper-ethanolamine (Cu-EA) terated Southen yellow pine (*Pinus spp.*). Holzforschung 58: 32-38
- Cao J., Yu L. 2007. Copper fixation in ACQ-D treated Chinese fir at various temperature and relative humidity conditions. The International Research Group for Wood Protection IRG/WP 07-30436: 13 str.
- Claus I., Kordsachia O., Schroder N., Karstens T. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. Holzforschung 58: 573-580
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wod cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre science 30: 382-395
- Černič Letnar M., Bračko S., Kankel K. 2004. Barvnometrične lastnosti odtisa v kapljičnem tisku. Papir, 32, 1: 22-23
- Golež B. 2006. Vpliv časa fiksacije zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina na izpiranje. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 35 str.
- Gorišek Ž., Geršak M., Čop T., Velušček V., Mrak C. 1994. Sušenje lesa. Lesarska založba: 235 str.
- Gupta U. 1979. Copper in the enviroment, Part 1. New York, John Wiley&sons: 215 str.

- 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.
- Hughes A. S. 2004. The tools at our disposal. Bruselj, COST E22: 11 str.
- Humar M. (v tisku). Absorpcija baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov v les. Zbornik gozdarstva in lesarstva (v tisku)
- Humar M. 2004. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. Kemija v šoli, 16 3: 21-26
- Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva 80: 111-118
- Humar M. 2007. Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF)-nova raziskovalna oprema na Oddelku za lesarstvo BF. Les 59, 9-10: 261-262
- Humar M. 2008. Zaščita lesa - Kam gremo. V: Gradnja z lesom - izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek-Kuzman M. (ur) Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 102-107
- Humar M., Lesar B. (v tisku). Influence of dipping time on retention, absorption, penetration and fixation of copper-ethanolamine based wood preservatives. Holz als Roh (v tisku)
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3: 57-62
- Humar M., Pohleven F. 2006. Izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. I. Del: Vpliv drevesne vrste, postopka zaščite in koncentracije bakeretanolaminskih zaščitnih pripravkov. Les, 58, 10: 312-316
- Humar M., Žlindra D. 2007. Influence of temperature on fixation of copper-ethanolamine-based wood preservatives. Building and Environment, 43, 12: 4068-4071
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2007. Fixation of copper-ethanolamine wood preservatives to Norway spruce sawdust. Acta chim. Slov., 54,1: 154-159
- 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: 42 str.
- Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 126 str.

- Kirar S. 2007. Mehanske lastnosti lesa impregniranega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 47 str.
- Langendorf G. 1961. Handbuch für den Holzschutz. Leipzig, VEB Fachbuchverlag: 330 str.
- Lesar B., Kralj P., Humar M. 2007. Vpliv emulzije PVA na izpiranje bora in bakra iz lesa ter na učinkovitost delovanja proti glivam razkrojevalkam lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva 84: 27-32
- Lewis R.J. 1992. Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Pallaske M. 2006. The late notification of DCOIT for PT 8, an important contribution to the development of full organic wood preservatives for use class 4. Bruselj, COST E37: 12 str.
- Pavlič M., Kričej B., Petrič M. 2008. Spektrofotometer. Les, 60, 1: 22-23
- Peek R.D. 2008. Creosote and the Biocidal Products Directive - Revised conclusion. <http://www.bfafh.de/cost37.htm> (5.5.2008)
- Petrič M. 2008. Površinska obdelava gradbenega lesa. V: Gradnja z lesom - izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek-Kuzman M. (ur) Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 108-112
- Pohleven F. 2007. Prednosti rabe lesnih izdelkov pred drugimi materiali: predavanje na strokovnem seminarju. Ljubljana, Fakulteta za arhitekturo
- Pohleven F. 2008. Konstrukcijska zaščita lesa pred škodljivci. V: Gradnja z lesom - izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek-Kuzman M. (ur) Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 96-108
- Richardson B.A. 1993. Wood Preservation. Second edition. London, E&FN Spon: 226 str.
- SIST ENV 1250/2 1994. 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: 16 str.
- SIST EN 335-1 2006. Trajnost lesa in lesnih proizvodov – definicija uporabnostnih razredov 1. del: Splošno: 10 str.

- SIST EN 335-2 2006. Trajnost lesa in lesnih proizvodov – definicija uporabnostnih razredov - 2. del: Uporaba pri masivnem lesu: 13 str.
- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Ford Worth, Saunders college publishing: 507 str.
- Tasciglu P., Cooper P., Ung T. 2005. Rate and extend of adsorption of ACQ preservative components in wood. *Holzforschung* 59: 574-580
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. *Holzforschung*, 25: 143-152
- Thomason S.M., Pasek E.A. 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper absorption. The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP97-30161: 14 str.
- Ung Y.T., Cooper P.A. 2005. Copper stabilizatoin in ACQ-D treated wood: retention, temperature and species effects. *Holz Roh-Werkstoff* 63: 186-191
- Unger, A., Schniewind, A.P., Unger W. 2001. Conservation of wood Artifacts. Berlin, Springer: 578 str.
- 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: 595 str.
- Wallis A.F.A. 1976. Reaction of lignin model compounds with ethanolamine. *Cellulose Chemistry and Technology*, 10: 345-355
- Zhang J., Kamdem D.P. 2000a. EPR analysis of copper amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54: 343-348
- Zhang J., Kamdem D.P. 2000b. Interactions of copper-amine with southern pine: retention and Migration. *Wood and Fiber Science*, 32: 332-339

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Mihi Humarju za mentorstvo in pomoč pri izdelavi diplomskega dela, recenzentu doc. dr. Francu Pohlevnu za opravljeno strokovno recenzijo ter ostalim delavcem na Katedri za Patologijo in zaščito lesa, ki so kakor koli pomagali pri mojem delu.

Zahvaljujem se Eriku Zadelju za podarjen les in Milanu Kocjanu za pomoč pri izdelavi vzorcev. Prav tako se zahvaljujem Mileni Bizjan za razumevanje in potrpežljivost pri še zadnjih formalnih obveznostih diplomskega dela

Posebej pa bi se zahvalil mami za podporo in razumevanje v vseh letih študija.