

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Samo JUG

**VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVINE
NA VEZAVO BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA LES**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Samo JUG

**VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVINE
NA VEZAVO BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA LES**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF SPRUCE WOOD GROWTH RING WIDTH ON FIXATION
OF COPPER BASED WOOD PRESERVATIVES**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2009

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. Analiza izpranega bakra je bila opravljena v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

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

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Samo Jug

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841.13
KG	zaščita lesa/bakrovi pripravki/širina branike/gostota/navzem/izpiranje
AV	JUG, Samo
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	2009
IN	VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVINE NA VEZAVO BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA LES
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	IX, 40 str., 9 pregl., 15 sl., 29 ref.
IJ	Sl
Jl	sl/en
AI	Bakrove spojine, kljub slabi vezavi v les, spadajo med najbolj razširjene in učinkovite aktivne sestavine zaščitnih pripravkov. Za izboljšanje vezave bakrovim pripravkom dodajamo amine, najpogosteje etanolamin. Raziskovali smo vpliv širine branik smrekovine na vezavo bakrovih pripravkov v les. Vzorce smrekovine smo s postopkom polnih celic impregnirali z 2 različnima pripravkoma: komercialnim Silvanolinom in vodno raztopino modre galice 3 različnih koncentracij. Impregnirane vzorce smo 4 tedne sušili, nato pa izprali po standardni metodi SIST EN 1250/2. Z atomsko absorpcijsko spektroskopijo smo določili delež v izpirkih izločenega bakra. Ugotovili smo, da se pri vzorcih s širšimi branikami izpere več bakrovih učinkovin kot pa pri vzorcih z ozkimi. Prav tako smo potrdili, da se je izpralo več bakrovih učinkovin iz vzorcev impregniranih z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata kot pa iz vzorcev prepojenih s komercialnim pripravkom Silvanolin. Ta rezultat potrjuje, da etanolamin izboljša vezavo bakra v les in tako posledično vpliva na manjše izpiranje bakrovih učinkovin.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630*841.13
- CX wood preservation/copper based preservatives/growth ring width/density/
retention/leaching
- AU JUG, Samo
- 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 2009
- TI INFLUENCE OF SPRUCE WOOD GROWTH RING WIDTH ON FIXATION
OF COPPER BASED WOOD PRESERVATIVES
- DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
- NO IX, 40 p., 9 tab., 15 fig., 29 ref.
- LA L
- AL sl/en
- AB Despite of insufficient fixation, copper based preservatives belong to the group of the most frequently used and effective wood preservatives. As copper compounds do not react with wood in the absence of biocides, ethanolamine is introduced into the preservative solution. Influence of spruce wood ring width on fixation of copper based preservatives was studied. Spruce wood specimens were vacuum impregnated with 2 different copper based preservatives namely: commercial preservative Silvanolin and aqueous solution of copper sulphate of 3 different concentrations. Impregnated wood specimens were dried 4 weeks and afterwards leached according to the SIST EN 1250/2 procedure. Atomic absorption spectroscopy was used to determine copper content in collected leachates. The results show, that copper fixation is much better at the specimens with narrow ring width compared to the ones with wide ones. Furthermore, it was proved, that copper leaching was more prominent at specimens impregnated with aqueous solution of copper(II) sulphate compared to Silvanolin impregnated specimens. This is another prove, that ethanolamine can significantly improve copper fixation in wood in this way influencing smaller leaching of copper.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
SIMBOLI IN KRAJŠAVE	IX
1 UVOD	1
2 LITERATURNI PREGLED	2
2.1 ZAŠČITA LESA	2
2.1.1 <i>EU zakonodaja v zaščiti lesa</i>	<i>3</i>
2.2 NAJPOMEMBNEJŠI BIOCIDI ZA ZAŠČITO LESA	4
2.3 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA	8
2.3.1 <i>Baker element v periodnem sistemu</i>	<i>8</i>
2.3.2 <i>Uporaba bakrovih spojin za zaščito lesa</i>	<i>8</i>
2.3.3 <i>Delovanje bakrovih učinkovin na lesne glive</i>	<i>9</i>
2.3.4 <i>Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les</i>	<i>10</i>
2.4 OPIS IN LASTNOSTI LESA SMREKOVINE	11
2.4.1 <i>Uporaba smrekovine</i>	<i>14</i>
2.5 POVEZAVA GOSTOTA - ŠIRINA BRANIKE	14
3 MATERIALI IN METODE	17
3.1 UPORABLJENI ZAŠČITNI PRIPRAVKI	17
3.2 PRIPRAVA VZORCEV	19
3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA	20
3.4 FIKSACIJA IN KONDICIONIRANJE IMPREGNIRANEGA LESA	22
3.5 DOLOČANJE NAVZEMA	22
3.6 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA	23
3.7 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA	25

4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	26
4.1	VPLIV ŠIRINE BRANIK NA GOSTOTO SMREKOVINE	26
4.2	VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVEGA LESA NA NAVZEM	26
4.3	IZPIRANJE BAKROVIH PRIPRAVKOV IZ LESA	29
4.3.1	<i>Vpliv sestave na izpiranje</i>	29
4.4	VPLIV KONCENTRACIJE NA IZPIRANJE	30
4.5	VPLIV ŠIRINE BRANIKE NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN Z IMPREGNIRANEGA LESA	31
4.6	VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVEGA LESA NA IZPIRANJE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA CUS	32
4.7	VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVEGA LESA NA IZPIRANJE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA CUE	33
5	SKLEPI	35
6	POVZETEK.....	36
7	VIRI	37
	ZAHVALA.....	40

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Mehanske lastnosti smrekovine v odvisnosti od vlažnosti lesa(Čufar, 2003)	12
Preglednica 2: Diferencialno nabrekanje in vrednost pH lesa (Čufar, 2003).....	13
Preglednica 3: Krčenje (Čufar, 2003).....	13
Preglednica 4: Sestavine zaščitnega pripravka Silvanolin (CuE).....	17
Preglednica 5: Sestava zaščitnega pripravka Silvanolin v odvisnosti od koncentracije.....	18
Preglednica 6: Povezanost širine branike in gostote smrekovine.....	26
Preglednica 7: Vpliv širine branik smrekovih vzorcev na mokri navzem zaščitnih pripravkov CuS in CuE	27
Preglednica 8: Vpliv širine branik in koncentracije zaščitnega pripravka CuS na izpiranje bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa.....	32
Preglednica 9: Vpliv širine branik in koncentracije zaščitnega pripravka CuE na izpiranje bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa.....	34

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Širina ranega in kasnega lesa ter delež kasnega lesa v odvisnosti od širine branike pri rdečem boru (Čufar, 2003).....	15
Slika 2: Gostota lesa v odvisnosti od širine branike pri lesu macesna in bora (Čufar, 2003).	15
Slika 3: Prečni prerez lesa smreke z ozkimi (A) in širokimi branikami (B). Črtica predstavlja razdaljo 1 mm (Čufar, 2003).....	16
Slika 4: Pripravek CuS	18
Slika 5: Pripravek CuE	19
Slika 6: Vzorci smrekovega lesa z različno širokimi branikami	20
Slika 7: Vakuumsko/tlačna komora.....	21
Slika 8: Pripravljene posodice z vzorci za impregnacijo.....	21
Slika 9: Izpiranje vzorcev po impregnaciji s pomočjo stresalnika	23
Slika 10: Plastenke za zbiranje izprane vsebine	24
Slika 11: Tehtnica in čaša za tehtanje izprane tekočine	24
Slika 12: Vzorčki z izprano vsebino pripravljene za analizo z AAS	25
Slika 13: Vpliv širine branike na navzem zaščitnih pripravkov	28
Slika 14: Delež izpranega Cu iz lesa v odvisnosti od tipa pripravka in koncentracije pripravka.....	30
Slika 15: Delež izpranega bakra impregniranega s pripravki CuE in CuS.....	31

SIMBOLI IN KRAJŠAVE

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

1 UVOD

Razkrojni procesi so v naravi nujno potrebni, kadar pa les uporabljamo v komercialne namene, želimo te procese čim bolj upočasniti. Večina slovenskih lesov ni odporna na biotske dejavnike razkroja. Zato les lahko veliko hitreje propade, kot zraste v nov material primeren za uporabo. Človek si zato prizadeva povečati trajnost in s tem uporabnost lesa. Zaščita lesa je področje, ki v današnjem svetu proučuje ukrepe za upočasnjevanje procesov razgradnje tega krasnega materiala, ki nam ga je podarila narava.

V te namene se že skoraj dvesto let uporabljajo tudi zaščitna sredstva na osnovi bakra. Bakrove spojine imajo v primerjavi z drugimi biocidi relativno dobre fungicidne lastnosti. So cenovno ugodne, poleg tega je toleranca organizmov na bakrove učinkovine relativno majhna v primerjavi z ostalimi biocidi. V zadnjem času se še posebej uveljavljajo pripravki na osnovi bakrovih spojin in etanolamina. Baker-etanolaminski zaščitni pripravki so okoljsko primernejši od klasičnih rešitev na osnovi bakrovih in kromovih spojin, zato se vedno bolj uveljavljajo tako v svetu, kot tudi pri nas. Njihov pomen se je še posebej povečal po uveljavitvi Direktive o biocidih. Poleg kreozotnega olja, so edino bakrovi pripravki primerni za zaščito lesa v stiku z zemljo.

V praksi se pogosto uporablja les različne kvalitete, z različno širokimi branikami. Zato želimo osvetliti kakšen vpliv ima širina branik in s tem posledično povezana kvaliteta lesa na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. V kolikor bi se izkazalo, da se bakrovi pripravki zadovoljivo vežejo tudi v smrekovino s širokimi branikami, bi za določene namene lahko uporabljali tudi manj kvaliteten les.

2 LITERATURNI PREGLED

2.1 ZAŠČITA LESA

Na les, kot organsko snov, delujejo številni uničujoči dejavniki žive in nežive narave. Glede na to, da uporaba lesa v zadnjih letih narašča in glede na to, da vsakodnevno propadajo velike količine lesa, zaščita lesa v zadnjem obdobju dobiva vse večji gospodarski pomen. V našem podnebnem pasu imamo zelo malo vrst lesa, kot so hrast, robinija, kostanj, ki imajo lesove (jedrovino) z visoko naravno odpornostjo. Naravna odpornost lesa je odvisna od anatomske zgradbe lesa in njegove kemijske sestave. Predstavlja lastnost, ki jo ima les v naravnem zdravem stanju in pomeni dovzetnost na škodljivce. Zelo odpornega lesa je celo na svetu relativno malo. Ker ga je malo, ima tudi bistveno višjo ceno in se uporablja predvsem za izdelke z višjo dodano vrednostjo. Za večino ostalih lesov pa velja, da če jih ne zaščitimo dovolj, je trajnost takšnega lesa na prostem relativno kratka. To še posebej velja za drevesne vrste kot sta smreka in jelka, ki imata naravno izrazito neodporen les. Za ustrezno zaščito je zelo pomembno dobro poznavanje povzročiteljev razkroja lesa, lastnosti lesa, ter učinkovitih in racionalnih ukrepov za povečevanje trajnosti lesa. Trajnost lesa označuje obdobje v katerem les ohrani vse svoje naravne lastnosti. Na trajnost lesa vpliva v največji meri odpornost lesa, način in mesto uporabe, ter vrsta zaščitnega pripravka in uporabljen postopek zaščite.

Z okolje varstvenega vidika vse bolj pridobiva na pomenu nebiocidna zaščita lesa. Zato je pomembno dobro poznati kemijsko sestavo naravno odpornih drevesnih vrst in tradicionalne rešitve za zaščito lesa. Veliko lahko naredimo že s samim pravilnim ravnanjem z lesom, pri čemer upoštevamo čas sečnje, sprotno spravilo lesa, predelavo lesa, ustrezno konstrukcijsko rešitvijo in pravilno uporabo.

2.1.1 EU zakonodaja v zaščiti lesa

Področje zaščite lesa je pod vplivom številnih evropskih smernic in direktiv. Velik vpliv ima direktiva o biocidih (Biocidal Products Directive) (BPD 98/8/EC, 1998), ki uvršča biocide v 23 različnih tipov izdelkov. V osmem tipu izdelkov, ki pokriva zaščito lesa, direktiva definira aktivne učinkovine za zaščito lesa pred nezaželenim obarvanjem zaradi okužbe z glivami modrivkami in plesnimi, pred trohnenjem in delovanjem insektov. Po letu 2006, ko je direktiva implementirana z aneksom o biocidih pričela veljati, je na trgu dostopnih manj aktivnih učinkovin kot pred tem. Za zaščito lesa BPD dovoljuje uporabo 36 učinkovin. V primeru, da želimo registrirati novo aktivno učinkovino je potrebno priložiti kompletno toksikološko in okoljsko dokumentacijo, kar predstavlja relativno velik strošek za proizvajalce učinkovin. V letu 2007 je ta strošek v povprečju znašal 4 milijone EUR. Pričakovati je, da bodo stroški registracije v prihodnjih letih še narasli. Poleg direktive o biocidih, je na področje zaščite lesa vplivala tudi direktiva o organskih topilih (Solvent Emission Directive 1999/13/EC), ki predpisuje največje dovoljene deleže topil v kubičnem metru zaščitnega pripravka. V primeru višjih vsebnosti topil je potrebno zagotoviti drag sistem za lovljenje par in reciklažo topil. Zaradi implementacije zahtev te direktive, je večino v vodi netopnih aktivnih učinkovin moč dobiti v obliki vodnih emulzij. V skladu z direktivo o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive 2000/76/EC) prosto sežiganje odsluženega zaščenega lesa zaradi visoke vsebnosti težkih kovin, kromovih spojin, arzenovih spojin, klorovih spojin itd., ni dovoljeno. Tak les se trenutno odlaga na deponije, katerih je kapaciteta zelo omejena ali pa ga sežigamo v posebnih za to registriranih obratih. Države v EU so se zavezale v direktivi o odlaganju odpadkov (Landfill Directive 1999/31/EEC), da bodo omejile odlaganje biorazgradljivih odpadkov, še posebej tistega lesa, kjer, zaradi anaerobnega razkroja polioz, prihaja do tvorbe toplogrednega plina metana.

2.2 NAJPOMEMBNEJŠI BIOCIDI ZA ZAŠČITO LESA

Okoljsko pravilo zaščite pravi, da imajo nekemijski ukrepi zaščite prednost pred kemijskimi. Kemijsko naj zaščitimo les le tam kjer je to nujno potrebno. S kemičnimi ukrepi vnesemo v les snovi, ki les varujejo pred škodljivimi dejavniki. V kolikor to storimo pred njegovo uporabo govorimo o preventivni kemični zaščiti lesa, kadar pa les že uničujejo lesni škodljivci ali drugi škodljivi dejavniki pa tak poseg imenujemo represivna kemična zaščita. Pomembna je izbira pravilnega kemičnega sredstva in izbira ustreznega postopka za vnašanje sredstva v les. Kemična sredstva za zaščito lesa delimo glede na topnost, na topljiva v vodi in topljiva v organskih topilih. Po delovanju so to lahko fungicidi, insekticidi, algicidi, antipireni ali sredstva s kombiniranim delovanjem. Po kemijski sestavi pa na *anorganska* in *organska* zaščitna sredstva.

Anorganska kemična zaščitna sredstva za les so topna v vodi. Pri impregnaciji lesa lahko pride do zvijanja ali pokanja, kajti med postopkom impregnacije močno navlažijo les. Tak les večinoma spremeni barvo, poleg tega ga je težko površinsko obdelati in hkrati zahteva ustrezno sušenje. Po impregnaciji s starejšimi pripravki na osnovi kromovih in bakrovih spojin je potrebno les pokrito skladiščiti dva do štiri tedne, da se sredstvo fiksira. Lesa po uporabi ne smemo nekontrolirano sežgati, da ne bi onesnaževali okolice. Večina anorganskih snovi je v fazi proizvodnje in postopka zaščite zelo toksičnih in predstavljajo za ljudi in okolico zdravju škodljive učinke. Nekatere glive lahko povzročijo izpiranje sredstva, z zakisanjem podlage (*Poria monticola*, *Antrodia vaillantii* - beli hišni gobi). Anorganske pripravke dobimo v koncentrirani trdni obliki ali pa v raztopini že določene koncentracije. Zaradi topnosti v vodi, so relativno poceni, večinoma brez vonja, transport je enostavnejši, v primerjavi z organskimi pripravki.

Organska kemična zaščitna sredstva so ob nakupu že pripravljena za takojšnjo uporabo. Bolje penetrirajo v les kot vodotopna. Nekoliko lahko povečujejo vnetljivost lesa in imajo bolj ali manj izrazit vonj po topilu. Ker ne povzročajo nabrekanja, zvijanja, pokanja in deformacij so še posebej primerna za zaščito stavbnega pohištva. Izpiranje z vodo je manjše, po drugi strani pa so dovezetnejša za biorazgradnjo in pogosto hlapijo iz lesa. Ti pripravki so primerni za vse obstoječe postopke impregnacije. Uporabni so za

premazovanje, brizganje in namakanje, kot tudi za globinsko impregnacijo. Učinkovito in tudi specifično delujejo na škodljivce.

Poleg delitve na organska in anorganska zaščitna sredstva lahko biocide delimo tudi na klasična in novejša:

Klasična dovoljena kemična zaščitna sredstva:

- kreozotno olje,
- pripravki na osnovi bakra,
- sredstva na osnovi bora,

Kreozotno olje je v Sloveniji dovoljeno pod pogojem, da je koncentracija benzo(a)pirenov nižja od 50 ppm. Ima dobre fungicidne in insekticidne (inhalacijski strup) lastnosti in se zaradi svoje netopnosti v vodi praktično ne izpira. Nagnjen je k izcejanju, iz lesa se izloča v obliki kapljic. Preprečuje dostop vode v les. Pridobivajo ga s suho destilacijo premogovega katrana in z destilacijo nafte. Je rjavo-črna gosta, viskozna in obstojna tekočina. Kreozotno olje je zmes okoljsko spornih spojin kot so fenoli, antracen, piren, naftaleni, katranske kisline... Največja slabost kreozotnega olja je sproščanje strupenih hlapov neprijetnega vonja, med postopkom impregnacije, ter dejstvo, da je s kreozotnim oljem zaščiten les posebna vrsta odpadka po koncu uporabe. Vse to so razlogi za vedno manjšo uporabo tega pripravka in vedno močnejše pritiske za njegovo prepoved.

Bakrove spojine so razširjeno sredstvo za zaščito v agronomiji in lesarstvu. Redko se uporabljajo kot samostojni fungicid. Najpogosteje jih kombiniramo z drugimi biocidi: borovimi spojinami, triazoli, kvartarnimi amonijevimi spojinami.... V EU so dovoljeni bakrovi fungicidi v obliki bakrovega(II) hidroksida in v obliki bakrovega(II) oksida.

Sredstva na osnovi bora se lahko uporabljajo le tam, kjer zaščiten les ni izpostavljen izpiranju. Na večino ksilofagnih insektov in gliv delujejo toksično. So brez vonja, ne spreminjajo mehanskih lastnosti lesa in ne izparevajo. Po impregnaciji les ohrani naravno barvo. Njihova dobra lastnost je tudi povečevanje protipožarne odpornosti, vendar so za to potrebni večji navzemi bora. Toksičnost borovih spojin je primerljiva z običajno kuhinjsko soljo. Zadnja leta se poleg klasičnih oblik bora (borove kisline in Boraksa) uporablja

trimetilborat (ester borove kisline – TMB). V komorah z nadtlakom les izpostavimo njegovim param. Trimetilborat v lesu reagira z vodo in nastane borova kislina. Kot stranski produkt se sprošča metanol, ki je uporaben za sintezo novega pripravka. Po končanem postopku je tako obdelan les suh in primeren za takojšnjo nadaljnjo uporabo (Thompson, 1991).

Novejša kemična zaščitna sredstva imajo poseben poudarek na topilih. Idealno topilo bi bila voda, vendar se mnogo aktivnih zaščitnih komponent ne raztaplja v njej. Z vidika okoljevarstva so zamenjava zanjo naravna topila v obliki terpentinskega olja in alkoholov, ki so v primerjavi s sintetičnimi bolj sprejemljiva (Pohleven in Petrič, 1992).

Novejša kemična zaščitna sredstva:

1. bakrov kompleks Cu-HDO,
2. piretrini,
3. piretroidi,
4. kvartarne amonijeve spojine,
5. triazoli,
6. izotiazoloni,
7. karbamati (IPBC = 3-jodo-2propinil butil karbamat),
8. juvenilni in rastni hormoni.

Bakrov kompleks Cu-HDO (Wolmanit CX-S: Wolmanit CX-10) predstavlja alternativo s trga umaknjem pripravkom na osnovi bakerovih in kromovih spojin. Cu-HDO je uvrščen je med fungicide. V kislem okolju izpade kot netopna sol, v alkalnem okolju pa je topen v vodi. Navadno se ne uporablja samostojno, temveč ga kombiniramo z etanolaminom in kobiocidi. Bakrov oksid (CuO) (61,5 %), borova kislina (H₃BO₃) (24,5 %) in Cu-HDO (14 %) predstavljajo aktivne sestavine zaščitnega sistema Wolmanit CX-S in Wolmanit CX-10 (Unger in sod., 2001; Lebow, 2004).

Piretrini spadajo med naravne biocide in so mešanica šestih estrov krizantemske ali piretrinske kisline. Učinkovito delujejo na veliko žuželk. So biološko zelo razgradljivi, saj

razpadejo v 2-3 dneh. Uporabljajo jih tudi v kmetijstvu, hortikulturi in veterini, saj so manj strupeni za sesalce. Slabo pa so stabilni v lesu. Nova alternativa pridobivanja piretrinov, ki je še v začetnih fazah aplikacije, naj bi bila s pomočjo rastlinskih tkivnih kultur bolhača (*Tanacetum cinerariifolium*) (Unger in sod., 2001).

Piretroidi so sintetični (piretrini) insekticidi. Mednje prištevamo deltametrin, permetrin, cipermetrin... So stabilni več let, šibkega vonja in dobro obstojni v lesu. Najdemo jih v insekticidih, katere uporabljamo v vsakdanjem življenju (Biokil, Pips, Belocid, Belles,...). Močno so strupeni za vodne organizme. Učinkoviti so v manjših koncentracijah in so manj toksični za sesalce, kot je na primer Lindan, ki so ga po prepovedi nadomestili.

Alkilamonijeve spojine (AAC) ali kvartarne amonijeve spojine (QUAT) dodajajo vodotopnim bakrovim spojinam (bakrov oksid ali bakrov hidroksid) zaradi boljše vezave v les. Tako zaščiten les uporabljamo v stiku z zemljo, v stiku z vodo, večinoma pa za stavben-konstruktivski les (ostrešje, ograje). Delujejo fungicidno, termicidno, baktericidno in algicidno (Humar, 2004).

Triazoli so fungicidi, ki v les dobro penetrirajo in se iz njega ne izpirajo. Kompatibilni so z insekticidi iz skupine piretroidov. Najpogosteje za zaščito les uporabljajo vodotopni propikonazol in tebukonazol, ki pa je topen le v organskih topilih (Unger in sod., 2001). Visoka škodljivost za vodne organizme in neustrezna biorazgradljivost pa zmanjšujeta uporabnost s triazoli zaščenega lesa v stiku z zemljo.

Izotiazoloni imajo dobre baktericidne in fungicidne lastnosti, nekateri delujejo celo insekticidno. Spadajo med okolju prijaznejše biocide, saj so nizko toksični za sesalce in biološko razgradljivi.

Karbamati (IPBC – 3 – jodo – 2 – propilbutil karbamat) se uporabljajo za zaščito vrtnega in stavbnega pohištva. Njihovo delovanje je fungicidne in insekticidne narave. Pri impregnaciji lahko iz lesa izhaja jod kar se občuti kot rahlo draženje kože in oči. V lesu se dobro fiksirajo in veljajo za okoljsko najprimernejše fungicide. IPBC je v tem času eden najprimernejših organskih fungicidov, tudi iz okoljskega vidika (Humar, 2004).

2.3 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA

Bakrove učinkovine so najpomembnejša sestavina zaščitnih pripravkov za les. Še posebej so primerni za zaščito lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve. Zaradi njihove pomembnosti, smo jim v literaturnem pregledu namenili nekoliko več prostora.

2.3.1 Baker element v periodnem sistemu

Baker v periodnem sistemu elementov spada med prehodne elemente. Prehodni elementi so kovine. So dobri prevodniki toplote in električnega toka. Za simbol bakra uporabljamo oznako Cu, ki ima relativno atomsko maso 63,5 in vrstno število 29. Baker ima visoko tališče 1080° C, vrelišče in gostoto 8,9 g/cm³. Najpomembnejši vir bakra v naravi je mineral halkopirit (CuFeS₂). Znanе bakrove spojine so: bakrov(II) sulfat pentahidrat (CuSO₄×5H₂O), dibakrov(II)tetraacetat dihidrat (Cu₂(CH₃COO)₂×2H₂O), bakrov(II)nitrat(V)heksahidrat (Cu(NO₃)₂×6H₂O) in bakrov(II)klorid dihidrat (CuCl₂×2H₂O).

2.3.2 Uporaba bakrovih spojin za zaščito lesa

Bakrovi pripravki, kot najpomembnejši fungicidi za zaščito lesa, so v uporabi že več kot dve stoletji. So cenovno ugodni in tudi zelo učinkoviti biocidi. Leta 1838, po odkritju Boucherie postopka so pričeli razvijati številne pripravke. V Rusiji so leta 1889 odkrili bakrov naftenat, ki so ga leta 1911 na Danskem prodajali pod blagovno znamko Cuprinol, do uveljavitve direktive o biocidih pa kot Oborex in KP Cuprinol. Bakrovemu naftenatu je zelo podoben bakrov kinolinolat, ki so ga leta 1944 pričeli uporabljati za zaščito celuloznih materialov. Slaba topnost v topilih pa omejuje širšo uporabo tega biocida. Tako bakrov kinolinolat, kot tudi bakrov naftenat ne reagirata z lesom in izpade v netopni obliki, ko topilo izhlapi (Richardson, 1997). Omeniti velja tudi komercialni pripravek ACZOL (leto 1907) raztopino fenola, bakrovih, cinkovih spojin in amoniaka. Ko amoniak iz lesa izhlapi, v lesu ostanejo netopni bakrovi in slabo topni cinkovi kompleksi. Pripravek se je za zaščito lesa uporabljal več kot 30 let (Hughes, 1999). Sredstva na osnovi bakrovega sulfata in

natrijevega dikromata je Gilbert Gunn leta 1926 patentiral kot prvi komercialni pripravek, kjer so se bakrove spojine odlično vezale v les. Komercialni razmah teh pripravkov je omogočil indijski vladni raziskovalec Sonti Kamesam, ki je leta 1933 odkril, da kromove spojine poleg bakrovih učinkovin omogočajo tudi fiksacijo arzenovih spojin v les. Ravno arzenove spojine pa izboljšajo termicidne in fungicidne lastnosti lesa. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je ta pripravek poimenovalo CCA. Razmerja med bakrom, kromom in arzenom je odvisno od namena uporabe. Tam kjer je večja prisotnost termitov je večji delež arzena. Uporaba arzenovih spojin v zaščiti lesa danes v EU ni več dovoljena. Kasneje so CCA pripravke nadomestili CCB pripravki. V teh zaščitnih sredstvih so arzenove spojine nadomestili z borovimi spojinami. Les zaščiten s CCB ni bil odporen proti termitom in na baker tolerantnim izolatom lesnih gliv (Humar in Pohleven, 2003).

Kakorkoli kromove spojine niso edina rešitev, ki omogoča vezavo bakrovih spojin v les. Leta 1940 je Gordon patentiral pripravek na osnovi bakrovih spojin in amoniaka pod imenom Chemonite, ki se v ZDA uporablja še danes. Uporaba amoniaka, zaradi dražečega vonja in neuglednega videza površine, v zaščiti lesa ni zaživela. Amini so v novejših pripravkih uspešno nadomestili amoniak. Etanolamin in trietanolamin se najpogosteje znajdeti v kombinaciji z bakrovimi spojinami. Insekticidne lastnosti izboljšujejo z dodatki borovih in kvartarnih amonijevih spojin, ki delujejo tudi kot sekundarni fungicidi. V ZDA jih označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000), na trgu so dostopni kot ACQ Preserve, Osmose – Naturewood, Celcure AC.... V Sloveniji je ta tip pripravkov dostopen pod komercialnim imenom Silvanolin (Silvaprodukt) in Kuproflorin (Regeneracija). V Veliki Britaniji podjetje Arch prodaja pripravke pod blagovno znamko Tanalith E. Gre za pripravke na osnovi bakrovih spojin aminov in azolov.

2.3.3 Delovanje bakrovih učinkovin na lesne glive

Bakrove spojine lahko prizadenejo prav vsako stopnjo v razvoju, diferenciaciji in metabolizmu organizmov. Pride do zastrupitve, v relativno nizkih koncentracijah zavirajo rast gliv, bakterij in alg. Višje koncentracije spojin bakra delujejo fungicidno, pri čemer je pomembno, da je bakrova aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju (Gupta, 1979).

V živih celicah težke kovine povzročajo poškodbe. Z oksidacijo funkcionalnih skupin zaustavijo delovanje encimov (Lukens, 1971). Iz mitohondrijev in vakuol odstranijo ali nadomestijo nekatere druge pomembne kovine in tako škodljivo vplivajo na permeabilnost celične membrane (Hughes, 1999). Baker povzroča tudi nastanek prostih radikalov. Nastanek le teh preprečujejo glive s tvorbo encimov. Vendar, če jih je preveč, ne morejo več kompenzirati verižnih reakcij. Baker je zelo nevaren za vse vodne škodljivce, še posebej v kombinaciji s kromovimi in fosforjevimi spojinami.

2.3.4 Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les

Trenutno so komercialno najpomembnejši baker-etanolaminski pripravki. Na vezavo teh zaščitnih sredstev v les vplivajo različni dejavniki: drevesna vrsta, čas vezave, sestava pripravka, koncentracija, temperatura med fiksacijo, postopek zaščite in nenazadnje tudi tip vode, kjer poteka izpiranje.

Raziskave so pokazale, da je najbolj učinkovita vezava baker-etanolaminskih pripravkov ravno pri smrekovini v primerjavi z bukovino in borovino.

Čas potreben za vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les je veliko krajši kot pri vezavi klasičnih zaščitnih sredstev na osnovi bakra in kroma (Richardson, 1993). Zaščitni pripravki na osnovi bakra in etanolamina se dobro vežejo v les že po dveh do treh dneh, med tem, ko za učinkovito vezavo zaščitnih pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin v povprečju potrebujemo štiri tedne. Žal je vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les nekoliko slabša kot vezava klasičnih pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin. To vezavo lahko bistveno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Nekako velja, da višje kot je razmerje, slabša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih znaša molsko razmerje bakra in etanolamina 1 : 2,5 do 1 : 6 (Zhang in Kamdem, 2000). Razmerje je odvisno od dodanih kobiocidov ter drugih aditivov in od vira bakra. Med reakcijo etanolamina z lesom nastanejo prosti radikali, ki depolimerizirajo predvsem lignin (Petrič in sod., 2004), kar pojasnjuje dejstvo, da presežek etanolamina močno poslabša vezavo baker-etanolaminskih pripravkov. Poleg sestave na kvaliteto vezave bakrovih učinkovin vpliva tudi koncentracija.

Najboljšo vezavo so določili pri pripravkih, ki so vsebovali 0,25 % bakra. Pri lesu impregniranim z nižjo koncentracijo, se zaradi velike pufrske kapacitete lesa pH sistema pomakne od bazične proti nevtralnimi vrednostim, odraz tega pa je slabša vezava v les (Albert in sod., 1999). Ob preveliki količini bakrovih učinkovin pa zmanjka reakcijskih mest v lesu. Tako se del bakrovih učinkovin le obori v celičnih lumnih in so bolj dovzetne za izpiranje, kot pa tiste, ki so kemijsko vezane na lesne polimere. Z višjo koncentracijo etanolamina naraste tudi verjetnost, da pride do depolimerizacije lignina in tako posledično še do intenzivnejšega izpiranja aktivnih učinkovin iz lesa.

Povišana temperatura med fiksacijo slabo vpliva na vezavo. Iz vzorcev sušenih pri 103° C se izpere skoraj desetkrat več bakra, kot pa iz vzorcev sušenih pri sobni temperaturi. Vezava bakra v les je slabša, ker voda iz lesa prehitro izhlapi. Za dobro vezavo baker etanolaminskih pripravkov je potrebno ustrezno vlažno okolje (Cao in Kamdem, 2004). Tudi depolimerizacija lignina poteka pri višjih temperaturah veliko hitreje, kot na primer pri sobni temperaturi (Claus in sod., 2004) in tako je s tem tudi izpiranje bakra večje.

Ne glede na to kakšen tip vode uporabimo za izpiranje impregniranega lesa je izpiranje aktivnih učinkovin primerljivo. Razlika nastopi le v primeru kislega okolja, kot na primer na barju (pH = 2,5), kjer prihaja do večjega izpiranja zaradi močne afinitetne huminskih kislin do tvorbe kompleksov z bakrom (Chen in Wu, 2004), kar močno pospeši izpiranje bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa (Humar in sod., 2006). Vendar se v kislem okolju ne izpirajo bolj le baker-etanolaminski pripravki, temveč tudi pripravki na osnovi bakrovih in kromovih spojin.

2.4 OPIS IN LASTNOSTI LESA SMREKOVINE

Eksperiment v okviru te diplomske naloge je bil izveden na smrekovem lesu, zato je v naslednjih poglavjih le-ta podrobneje opisan.

Smrekovina je ena pomembnejših slovenskih lesov. Njen les je neodporen (posebno beljava), zato jo moramo zaščititi, v kolikor jo želimo uporabiti na prostem.

Poleg tega je pomembno tudi dejstvo, da je smrekovina, zaradi dobrih mehanskih lastnosti (preglednica 1), najpogosteje uporabljen les za izdelavo stavbenega pohištva, ostrešij in lesenih objektov v našem geografskem prostoru.

Preglednica 1: Mehanske lastnosti smrekovine v odvisnosti od vlažnosti lesa (Čufar, 2003)

		Pri vlažnosti $u_r = 0 \%$	Pri vlažnosti $u_r = 15 \%$
Gostota		300 ... <u>430</u> .. 640 kg/m ³	330 ... <u>470</u> .. 680 kg/m ³
E – modul (upogib)		11000 N/mm ²	10 000 N/mm ²
Trdnost	Tlačna trdnost – vzporedno s potekom aksialnih elementov	43 N/mm ²	40 N/mm ²
	Natezna trdnost – vzporedno s potekom aksialnih elementov	90 N/mm ²	80 N/mm ²
	Upogibna trdnost – vzporedno s potekom aksialnih elementov	66 N/mm ²	68 N/mm ²
	Strižna trdnost – vzporedno s potekom aksialnih elementov	6,7 N/mm ²	7,5 N/mm ²

Beljave in jedrovine, zaradi neobarvane jedrovine pri smrekovini ne moremo ločiti med seboj le na podlagi barve. Barva smrekovine je rumenkastobela, pri starejših primerkih tudi do rumenkastorjava. Ima ozke do zelo široke branike, ki so zelo razločne. Prehod od svetlejšega ranega lesa do temnejšega kasnega lesa je v večini primerov postopen. Značilen je pojav smolnih žepkov, zato svež smrekov les diši po smoli. Skobljana površina smrekovega lesa daje svilnat lesk. Smolni kanali, ki jih pod lupo v aksialni smeri vidimo kot svetle pike, so glavni prepoznavni znak. Za smreko je značilna nizka do srednja gostota, kar posledično pomeni, da imamo opravka z zmernim krčenjem njenega lesa (preglednici 2 in 3). Zato se les le malo zvija. Je nezahtevna za sušenje, elastična, trdna, enostavno se cepi in se lepo lušči. Les je kemično le malo aktiven. Na to vpliva nizka

vsebnost ekstraktivnih snovi. V primeru stika z vodo, alkoholom, bazami, kislinami, maščobami, oljem, medenino in bakrom se les ne obarva. V stiku z železovimi ioni se obarva sivkasto. Nezaščiten les je neodporen na insekte in glive ter le zmerno odporen na atmosferilije.

Smrekovini je mogoče tudi v neugodnih pogojih povečati trajnost. Sveža beljava se lahko zadovoljivo impregnira z ustreznimi kotelskimi postopki, medtem ko je jedrovina bistveno manj impregnabilna.

Preglednica 2: Diferencialno nabrekanje in vrednost pH lesa (Čufar, 2003)

Diferencialno nabrekanje q	Vrednost pH
Procentualni nabrek ob spremembi lesne vlažnosti za 1 %	5.0
$q_{\text{rad}} = 0,19$	
$q_{\text{tang}} = 0,36$	
Anizotropija nabrekanja	
$q_{\text{tang}}/q_{\text{rad}} = 1,9$	

Preglednica 3: Krčenje (Čufar, 2003)

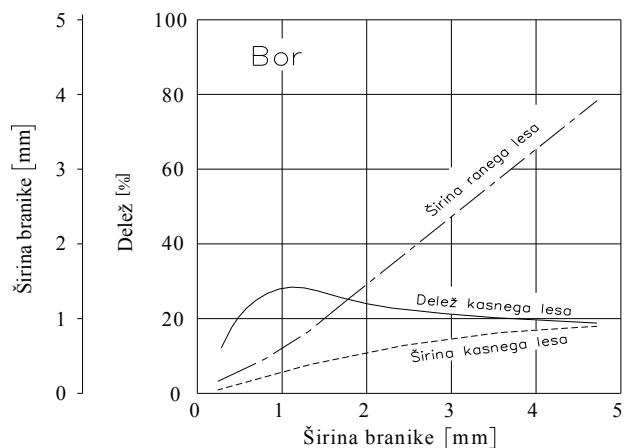
Krčenje β (%) – (totalni skrčki)
vzdolžno (β_l) = 0,3
tangencialno (β_t) = 7,8
radialno (β_r) = 3,6
volumsko (β_v) = 12,0

2.4.1 Uporaba smrekovine

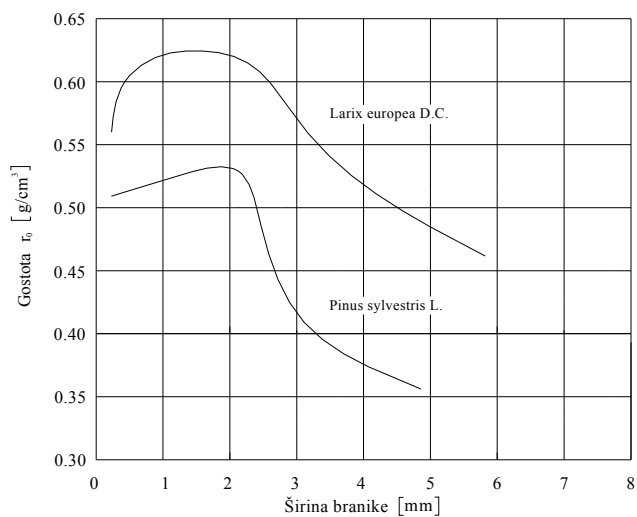
Raba smrekovine je precej raznolika. Je daleč najpogostejši les in uporaben zares povsod. Veliko vlogo ima v gradbeništvu, za konstrukcijske namene nizkih in visokih gradenj in v notranji opremi. Najdemo ga v ostrešju, v konstrukcijah hal in dvoran. Uporablja se za konstrukcije v rudnikih, na mostovih in raznih ogrodjih. Smrekov les uporabljajo tudi za proizvodnjo lesnih tvoriv (iverne in vlaknene plošče, luščen furnir za vezane plošče, sredice mizarskih plošč, izolacijske plošče iz lesne volne) in nenazadnje tudi za proizvodnjo celuloze in papirja. Pogosto se uporablja tudi v proizvodnji pohištva. V primeru resonančnega lesa pa za izdelavo glasbil (ohišja godal – predvsem violin).

2.5 POVEZAVA GOSTOTA - ŠIRINA BRANIKE

Gostota lesa je razmerje mase na enoto volumna. Gostota čiste lesne snovi–celične stene znaša za celulozo 1580 kg/m^3 , za hemicelulozo 1500 kg/m^3 in lignin 1380 kg/m^3 do 1410 kg/m^3 . Med širino branike, deležem kasnega lesa, gostoto lesa obstaja značilna povezanost. Pri iglavcih velja v splošnem, da je širina kasnega lesa bolj ali manj stalna ne glede kako je široka branika (slika 1). Delež kasnega lesa je v tesni povezavi z gostoto lesa (sliki 1 in 2). Večji kot je delež kasnega lesa, višja je gostota, kar pomeni, da je v kasnem lesu delež celičnih sten večji kot delež por. Gostota je premo sorazmerna s trdnostjo lesa in precej vpliva tudi na druge lastnosti. Les smreke ima torej boljše mehanske lastnosti kadar so branike ozke.

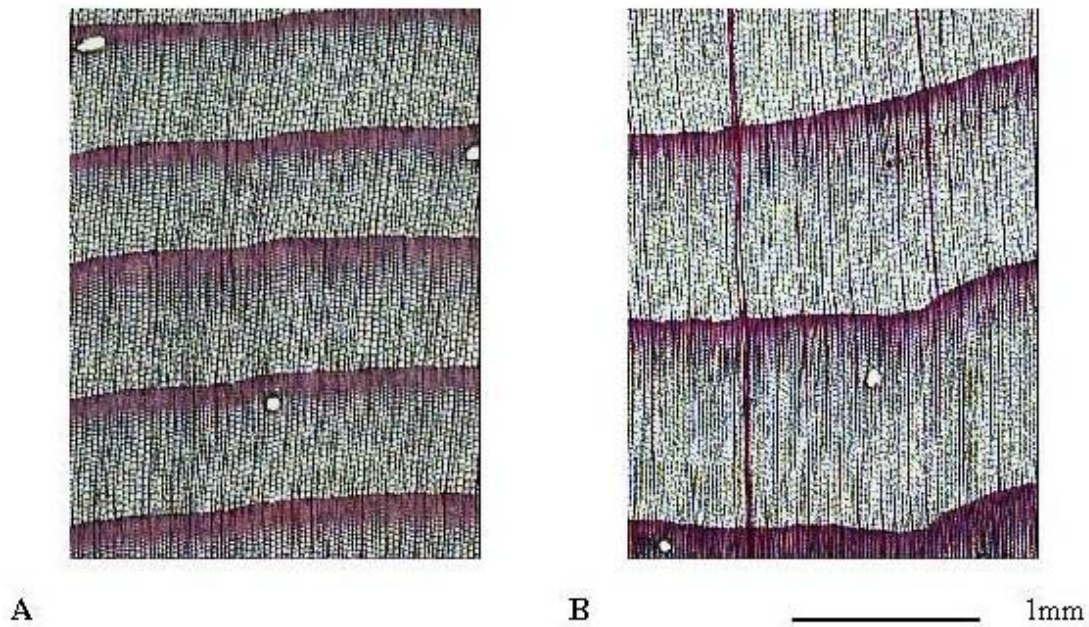


Slika 1: Širina ranega in kasnega lesa ter delež kasnega lesa v odvisnosti od širine branike pri rdečem boru (Čufar, 2003).



Slika 2: Gostota lesa v odvisnosti od širine branike pri lesu macesna in bora (Čufar, 2003).

Zvezo med širino branike, deležem ranega in kasnega lesa, ter lastnostmi lesa je mogoče pojasniti lesno-anatomsko, saj je kasni les gostejši od ranega lesa (slika 3).



Slika 3: Prečni prerez lesa smreke z ozkimi (A) in širokimi branikami (B). Črtica predstavlja razdaljo 1 mm (Čufar, 2003).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 UPORABLJENI ZAŠČITNI PRIPRAVKI

V sklopu te diplomske naloge smo uporabili dva tipa zaščitnih pripravkov, treh različnih koncentracij. Prvi zaščitni pripravek je vodna raztopina bakrovega(II) sulfata (CuS), drugi pa komercialni baker-etanolaminski pripravek Silvanolin (CuE) (Silvaprodukt) (preglednica 4).

Preglednica 4: Sestavine zaščitnega pripravka Silvanolin (CuE)

Sestavine	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa (g/mol)	Oznaka
Bakrov(II) karbinat	CuCO_3	MERCK	PA	123,56	Cu
Etanolamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,1	EA
Kvartarna amonijeva spojina*	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CINR}$	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	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	MERCK	PA	144,2	O
Destilirana voda	H_2O	BF	PA	18,02	DV

Oba pripravka sta bila pripravljena v treh različnih koncentracijah in sicer koncentracija bakra je znašala 0,125 %, 0,25 % in 0,5 %.

Pripravek CuS smo pripravili tako, da smo v destilirani vodi raztopili ustrezno količino bakrovega(II) sulfata in raztopino zakisali s H_2SO_4 .

Posodo z raztopino smo postavili na magnetno mešalo, da so se kristali bakrovega(II) sulfata povsem raztopili (slika 4).



Slika 4: Pripravek CuS

Zaščitni pripravek Silvanolin smo pripravili na podlagi patenta Humar in Pohleven (2006). Sestavine, ki smo jih uporabili za sestavo pripravkov so predstavljene v preglednici 5.

Preglednica 5: Sestava zaščitnega pripravka Silvanolin v odvisnosti od koncentracije

Koncentracija	C_{Cu} (%)	C_{EA} (%)	C_{OK} (%)	C_{quat} (%)	C_B (%)
Visoka	0,5	2,885	0,568	0,5	0,238
Srednja	0,25	1,442	0,284	0,25	0,119
Nizka	0,125	0,721	0,142	0,125	0,059

Pripravili smo po 1000 mL izhodiščnega pripravka najvišje koncentracije. Izračunano maso posameznih sestavin smo z analitsko tehtnico zatehtali v čašo in prelili z destilirano vodo. Sestava zaščitnih pripravkov je razvidna iz preglednice 4 in 5.

Baker-etanolaminski pripravki so temno modro-vijolične barve z rahlim vonjem po amoniaku (slika 5).



Slika 5: Pripravek CuE

3.2 PRIPRAVA VZORCEV

Vzorci smrekovine smo izdelali v skladu s standardom SIST EN 113 (1996). Standard predpisuje naslednje dimenzije 5 cm × 2,5 cm × 1,5 cm ($\pm 0,05$ cm). Vzorci so bili v zračno suhem stanju, zdravi, brez madežev, smolnih žepkov, mehanskih poškodb, grč in razpok. Bili so skobljani in brušeni. Čela so bila v prečnem prerezu, z letnicami pod kotom 45°.

Potrebovali smo 270 vzorcev, ki smo jih razdelili v skupine po 54 vzorcev z naslednjimi širinami branik (slika 6):

1. skupina 0 mm – 2 mm,
2. skupina 2 mm – 4 mm,
3. skupina 4 mm – 6 mm,
4. skupina 6 mm – 8 mm,
5. skupina 8 mm in več



Slika 6: Vzorci smrekovega lesa z različno širokimi branikami

3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA

Vzorci smo pred impregnacijo stehali na 0,0001 g natančno (m_1). Zložili smo jih v polietilenske posode ter jih obtežili, da ne bi pri zalitju z sredstvom splavali na površino. Vzorce v posodah smo zatem prelili s pripravkom, ter jih postavili v komoro za impregniranje Kambič.

Za impregnacijo vzorcev smo uporabili vakuumsko/tlačno komoro Kambič (slika 7).



Slika 7: Vakuumsko/tlačna komora

Zaradi omejenih dimenzij komor smo naenkrat lahko impregnirali vzorce v dveh posodah (slika 8).



Slika 8: Pripravljene posodice z vzorci za impregnacijo

V komori smo najprej vzpostavili podtlak na -0,5 bar in ga vzdrževali dvajset minut, nato smo ga znižali na -0,7 bar. Vakuum smo vzpostavljali postopoma, saj lahko pri prehitro vzpostavljenem podtlaku pride do intenzivnega penjenja zaščitnega pripravka. Po desetih minutah smo najprej tlak v komori izenačili, nato pa povečali na 5 bar ter ga vzdrževali še nadaljnjih deset minut, nato pa izenačili tlak v komori z zunanjim, ter vzorce v čašah namakali še dve uri. Impregnirane vzorce smo nato pobrali iz posod, jih narahlo obrisali s papirnato brisačo, ter jih ponovno stehali (m_2) in jim izračunali mokri navzem.

3.4 FIKSACIJA IN KONDICIONIRANJE IMPREGNIRANEGA LESA

Po impregnaciji so sledili štirje tedni fiksacije pripravkov v les. Prvi teden so se vzorci sušili v zaprtih komorah, drugi in tretji v polzaprtih, četrti teden pa v odprtih komorah. Na ta način smo simulirali naravno sušenje impregniranega lesa.

3.5 DOLOČANJE NAVZEMA

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki jo les vpije pri postopku impregnacije in ga izražamo v enotah (kg/m^3), glede na velikost in obliko izdelka. Poznamo dve vrsti navzemov: suhi in mokri navzem. Suhi navzem se določa potem, ko je topilo izparelo. Mokri navzem pa se določa takoj po impregnaciji in predstavlja celotno količino navzetega zaščitnega pripravka.

Mokri navzem najlažje določimo po gravimetrični metodi (3).

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

$r^{(v)}$ mokri navzem impregniranih vzorcev lesa

m_1 masa vzorca pred impregniranjem (kg)

m_2 masa vzorca po impregniranju (kg)

V volumen vzorca (m^3)

3.6 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA

Postopek izpiranja bakra smo izvedli po prirejeni standardni laboratorijski metodi SIST ENV 1250/2 (ECS, 1994). Suhe vzorce smo s čelne strani zaščitili z raztaljenim parafinom. Zaradi boljše zaščite smo raztaljeni parafin nanесли dvakrat, ter na ta način preprečili večje izpiranje v longitudinalni smeri. Vzorce smo postavili v čaše po tri skupaj in jih obtežili z utežmi. Prelili smo jih s 300 mL destilirane vode, ki smo jo pripravili v laboratoriju Katedre za patologijo in zaščito lesa ter jih postavili na električni stresalnik (Kambič) (slika 9).



Slika 9: Izpiranje vzorcev po impregnaciji s pomočjo stresalnika

Stresali smo jih s frekvenco 60 nihajev na minuto. Vodo smo zamenjali šestkrat v naslednjih štirih zaporednih dneh kot to predpisuje standard. Zaradi primerljivosti rezultatov smo izpiranje vedno pričeli v ponedeljek.

Izprano vodo smo zbirali v plastenkah (slika 10).



Slika 10: Plastenke za zbiranje izprane vsebine

Na koncu pa od vsakega zbranega izpirka odvzeli 50 mL vzorca za kemijsko analizo (sliki 11 in 12).



Slika 11: Tehtnica in čaša za tehtanje izprane tekočine



Slika 12: Vzorčki z izprano vsebino pripravljene za analizo z AAS

Vzorke vode smo do analize shranili v zamrzovalni skrinji pri -20°C .

3.7 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA

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

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 VPLIV ŠIRINE BRANIK NA GOSTOTO SMREKOVINE

V prvih treh skupinah (0 mm do 6 mm) je jasno razvidna povezanost med gostoto in širino branik. Zanimivo je, da z naraščanjem širine branik, (branike širše od 6 mm) gostota zopet narašča. Vzrok za to je dejstvo, da je bil del teh vzorcev izdelanih tudi iz kompresijskega lesa, za katerega je značilna večja gostota (preglednica 6).

Preglednica 6: Povezanost širine branike in gostote smrekovine

Širina branike	Povprečna gostota (kg/m ³)
0 - 2 mm	536
2 - 4 mm	489
4 - 6 mm	406
6 - 8 mm	541
8 in več mm	538

4.2 VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVEGA LESA NA NAVZEM

Mokri navzem je odličen pokazatelj kvalitete impregnacije in lastnosti lesa. Ta parameter nam pove, koliko zaščitnega pripravka je prodrlo v les med postopkom zaščite. S stališča zaščite velja, da globlje kot je sredstvo prodrlo višji je navzem, boljše zaščito dosežemo. Vsi vzorci so bili impregnirani v skladu z istim postopkom. Vzorci različno širokih branik, impregnirani z istim pripravkom, so se nahajali v isti posodi, tako da postopek impregnacije ni imel nikakršnega vpliva na mokre navzeme.

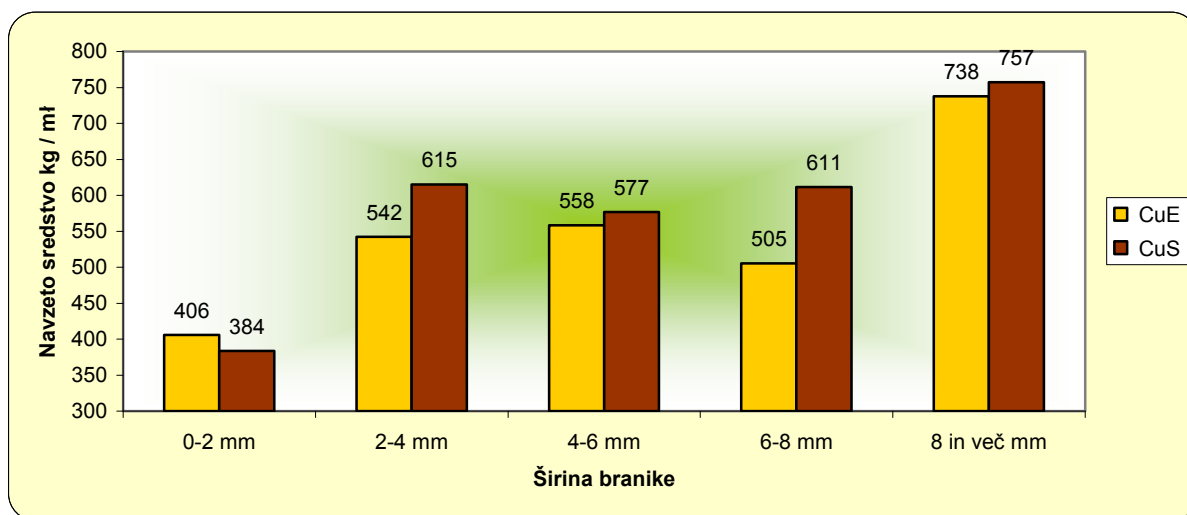
Širina branik ima znaten vpliv na mokri navzem. Vzorci z ožjimi branikami so med impregnacijo vpili manj tekočine, kot tisti s širokimi branikami (preglednica 7).

Preglednica 7: Vpliv širine branik smrekovih vzorcev na mokri navzem zaščitnih pripravkov CuS in CuE

Zaščitno sredstvo	Koncentracija bakra v pripravku (%)	Širina branike	Povprečni mokri navzemi kg/m ³
CuS	0,125	0 - 2 mm	304
		2 - 4 mm	812
		4 - 6 mm	542
		6 - 8 mm	642
		8 in več mm	831
	0,25	0 - 2 mm	466
		2 - 4 mm	418
		4 - 6 mm	570
		6 - 8 mm	565
		8 in več mm	696
	0,5	0 - 2 mm	381
		2 - 4 mm	615
		4 - 6 mm	619
		6 - 8 mm	627
		8 in več mm	745
CuE	0,125	0 - 2 mm	307
		2 - 4 mm	643
		4 - 6 mm	598
		6 - 8 mm	579
		8 in več mm	935
	0,25	0 - 2 mm	460
		2 - 4 mm	452
		4 - 6 mm	519
		6 - 8 mm	484
		8 in več mm	610
	0,5	0 - 2 mm	450
		2 - 4 mm	532
		4 - 6 mm	558
		6 - 8 mm	453
		8 in več mm	669

Ta rezultat je pričakovan, saj je pri gostejših vzorcih več lesne mase in tako je fizično manj prostora za prodiranje kapljev in v les. Po drugi strani pa smo opazili, da sestava zaščitnega pripravka ni bistveno značilno vplivala na mokri navzem. Oba pripravka sta primerljivo penetrirala v les. Glavni razlog za to, da nismo opazili razlik v navzemu pri pripravkih CuS in CuE, je dejstvo, da smo za impregnacijo uporabili relativno učinkovit postopek impregnacije, ki je prekril vpliv sestave pripravkov na impregnabilnost uporabljenega lesa.

Najmanj zaščitnih pripravkov je prodrlo v lesene vzorce z najožjimi branikami. Ti vzorci so v povprečju vpili 384 kg/m^3 pripravka CuS in 406 kg/m^3 pripravka CuE (slika 13).



Slika 13: Vpliv širine branike na navzem zaščitnih pripravkov

Opazno je naraščanje navzema z naraščanjem širine branike. Vzorci z najširšimi branikami so v povprečju vpili 757 kg/m^3 pripravka CuS in 738 kg/m^3 pripravka CuE. Ta podatek je povsem razumljiv, saj je bilo kasnega lesa pri vzorcih z najširšimi branikami relativno malo. Traheide ranega lesa pa so tankostene z velikimi lumni, ki lahko vpijejo večje količine raztopin, kot debelostene traheide kasnega lesa, ki zavzame večji delež ozkih branik (Čufar, 2006).

Drugi razlog za velike navzeme vzorcev s širokimi branikami se skriva v dejstvu, da so bili ti vzorci pretežno izdelani iz juvenilnega lesa, za katerega so na splošno značilne tankostene traheje z velikimi lumni.

4.3 IZPIRANJE BAKROVIH PRIPRAVKOV IZ LESA

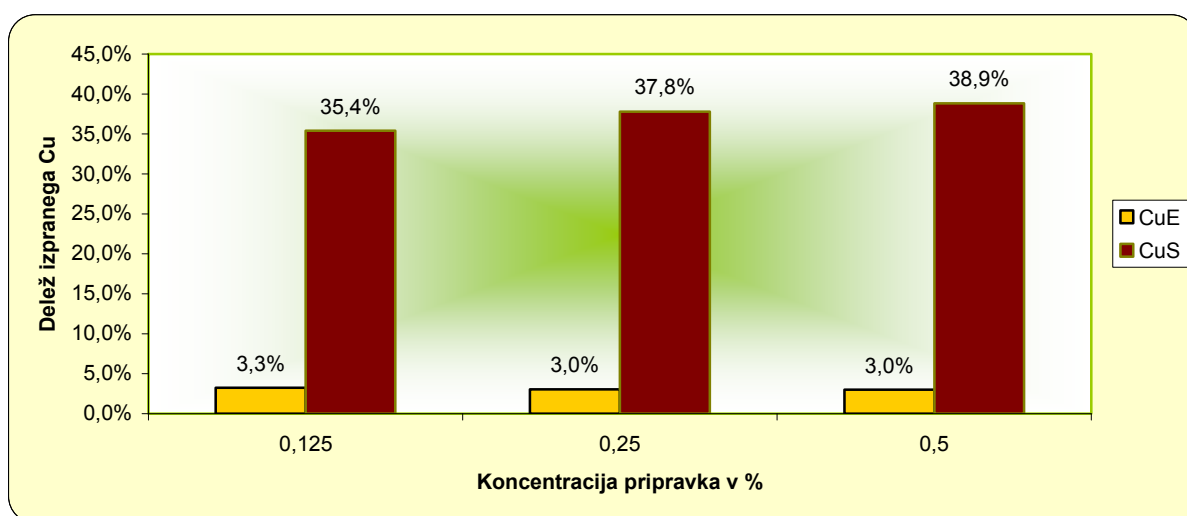
4.3.1 Vpliv sestave na izpiranje

Velik vpliv na izpiranje je imela sestava zaščitnega pripravka. Iz vzorcev impregniranih s pripravkom CuE se je v povprečju izpralo 3,1 % bakrovih učinkovin. Iz smrekovine prepojene s pripravkom brez etanolamina pa 37,3 %. V zaščitnih pripravkih je poleg bakrovih učinkovin prisoten še etanolamin, za katerega je znano, da omogoča vezavo tega tipa pripravkov v les.

Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les je navadno za razred slabša od vezave klasičnih zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in kroma. Iz vzorcev impregniranih s pripravki na osnovi bakra in kroma, se v povprečju izpere med 0,1 in 0,5 % navzetega bakra. Po drugi strani pa je izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa zaščitnega s pripravki na osnovi Cu in etanolamina mnogo višje (1,6 – 20 %) (Humar, 2005). Vezavo Cu lahko močno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Na splošno velja, da nižja ko so razmerja, boljša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih molsko razmerje med bakrom in etanolaminom znaša med 1:2,5 do 1:6 (Zhang in Kamdem, 2000). To razmerje je odvisno od vira bakra in dodanih kobiocidov ter ostalih aditivov. Kobiocidi v pripravku navadno negativno vplivajo na vezavo bakrovih učinkovin (Gorše, 2005). Razlogov za to pa si še ne znamo v celoti pojasniti.

4.4 VPLIV KONCENTRACIJE NA IZPIRANJE

Vzorci smo prepojili s pripravki z različnimi koncentracijami. V tem delu eksperimenta smo opazovali, kako vpliva koncentracija bakrovih učinkovin na vezavo v les. Opazili smo, da z višanjem koncentracije pripravka CuS, narašča tudi izpiranje. Pri 0,5 % koncentraciji CuS je bila povprečna vrednost izpranega sredstva za 3,5 odstotne točke večja kot pri vzorcih prepojenih z najnižjo koncentracijo Cu (0,125 %) (slika 14).



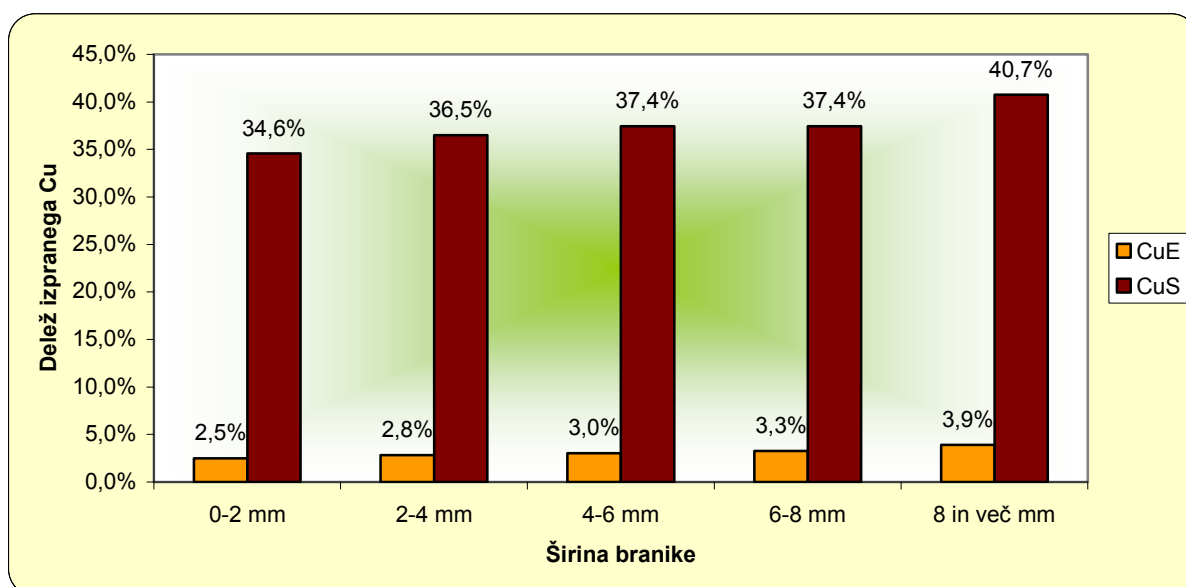
Slika 14: Delež izpranega Cu iz lesa v odvisnosti od tipa pripravka in koncentracije pripravka

Na slabšo fiksacijo bakra v vzorcih impregniranih z višjo koncentracijo CuS, vpliva število reakcijskih mest, na katere se lahko veže baker. Ker je število omejeno, se lahko zgodi, da je v primeru impregnacije lesa s pripravki visokih koncentracij premalo reakcijskih mest in se aktivne učinkovine odložijo v celičnih lumnih. Kasneje se te lažje izperejo iz lesa. Vzorci, ki so impregnirani s pripravki višjih koncentracij, imajo teh mest premalo, zato del aktivnih učinkovin ostane v obliki kristalov v celičnih lumnih, kjer so bolj podvržene izpiranju (Humar, 2002). Kakorkoli, pri vzorcih impregniranih s pripravki na osnovi Cu in etanolamina nismo opazili bistvenega vpliva koncentracije na vezavo. V vseh primerih se je iz lesa izpralo med 3,3 in 3,0 % navzetega bakra. Ta podatek je nekoliko v nasprotju z literaturnimi podatki (Humar, 2005), vendar moramo upoštevati, da je bila v našem primeru razlika v koncentraciji pri pripravku z najnižjo in najvišjo koncentracijo CuE le

štirikratna, kar je bistveno manj, kot v primerljivih študijah. Pri tako podobnih pripravkih razlike v pufrski kapaciteti in vrednosti pH ne pridejo do izraza.

4.5 VPLIV ŠIRINE BRANIKE NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN Z IMPREGNIRANEGA LESA

S povečevanjem širine branike narašča delež izpranega sredstva tako pri smrekovini impregnirani s pripravkom CuS kot tudi pri vzorcih impregniranih s Silvanolinom. Razlika med najozjo in najširšo braniko pri CuE znaša 1,4 odstotnih točk, pri CuS pa 6,1 odstotnih točk. Povprečna količina izpranega CuS je pri vseh vzorcih, ne glede na širino branike, približno 12-krat večja kot pri vzorcih prepojenih s pripravkom CuE (slika 15).



Slika 15: Delež izpranega bakra impregniranega s pripravki CuE in CuS

4.6 VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVEGA LESA NA IZPIRANJE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA CuS

Analiza izpirkov je pokazala, da se je največji delež bakrovih učinkovin izpral pri vzorcih z najširšimi branikami, kjer se ga je izpralo slabih 40 % (slika 14) (preglednica 8). Razlika v izpranih koncentracijah sredstva, med vzorci z najožjimi in najširšimi branikami, ni velika in znaša največ 6 odstotnih točk.

Preglednica 8: Vpliv širine branik in koncentracije zaščitnega pripravka CuS na izpiranje bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa

Zaščitno sredstvo	Koncentracija Cu (%)	Širina branike	Povprečni delež izpranega Cu (%)
CuS	0,125	0 - 2 mm	32,6 %
		2 - 4 mm	34,5 %
		4 - 6 mm	36,3 %
		6 - 8 mm	35,5 %
		8 in več mm	38,1 %
	0,25	0 - 2 mm	34,9 %
		2 - 4 mm	36,5 %
		4 - 6 mm	37,5 %
		6 - 8 mm	37,4 %
		8 in več mm	42,6 %
	0,5	0 - 2 mm	36,3 %
		2 - 4 mm	38,5 %
		4 - 6 mm	38,5 %
		6 - 8 mm	39,4 %
		8 in več mm	41,5 %

Iz smrekovine prepojene s pripravkom CuS najvišje koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$), se je v povprečju izpralo 38,8 % navzetih bakrovih učinkovin. Podobno, kot smo že opisali, se je največ bakrovih učinkovin izpralo iz smrekovine z najširšimi branikami (41,5 %) in najmanj iz lesa z najožjimi branikami (36,3%). Pri vzorcih impregniranih s pripravkom

CuS srednje koncentracije ($c_{Cu} = 0,25 \%$), se je izpralo v povprečju 37,8 % navzetih bakrovih učinkovin.

Pri teh skupini vzorcev se je največ bakrovih učinkovin izpralo iz smrekovine z najširšimi branikami (42,6 %) in najmanj pri smrekovini z najožjimi branikami (34,9 %). Pri smrekovem lesu impregmiranem z najnižjo koncentracijo pripravka CuS ($c_{Cu} = 0,125 \%$) pa smo opazili, da se je v povprečju izpralo 35,4 % navzetih bakrovih učinkovin; največ iz smrekovine z najširšimi branikami (38,1 %) in najmanj iz smrekovine z najožjimi branikami (32,6 %).

4.7 VPLIV ŠIRINE BRANIK SMREKOVEGA LESA NA IZPIRANJE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA CuE

Kot je znano se baker-etanolaminski pripravki zelo dobro vežejo na les smrekovine. Na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov vpliva ustrezno razmerje med bakrom in etanolaminom, za katerega je značilno, da nižje kot je razmerje boljša je vezava. Pri izpiranju, ki je trajalo približno teden dni, se je izpralo več sredstva iz lesa s širšimi branikami, kot pa iz vzorcev z ozkimi branikami. Iz slike 15 je razvidno, da je koncentracija CuE pri $c_{Cu} = 0,25 \%$ optimalna, saj je izpiranje CuE v tem primeru najmanj intenzivno. Vendar vezava pripravkov v les ni edini kriterij. Nič ne pomaga če se zaščitni pripravek dobro veže v les, navzem pa je prenizek, da bi mu nudil zadostno zaščito pred škodljivci.

Iz smrekovine prepojene s pripravkom CuE najvišje koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$), se je v povprečju izpralo 3,0 % navzetih bakrovih učinkovin. Podobno, kot pri vzorcih impregmiranih s pripravkom CuS se je največ bakrovih učinkovin izpralo iz smrekovine z najširšimi branikami (3,4 %) in najmanj iz lesa z najožjimi branikami (2,7 %). Pri vzorcih prepojenih s pripravkom Silvanolin srednje koncentracije ($c_{Cu} = 0,25 \%$), se je izpralo v povprečju 3 % navzetih bakrovih učinkovin. Pri tej skupini vzorcev se je največ bakrovih učinkovin izpralo iz smrekovine z najširšimi branikami (4,3 %) in najmanj pri smrekovini z najožjimi branikami (2,1 %). Impregnacija lesa z najnižjo koncentracijo pripravka CuE

($c_{Cu} = 0,125$ %) se odraža v naslednjih rezultatih. V povprečju se je izpralo 3,3 % navzetih bakrovih učinkovin. Največ iz smrekovine z najširšimi branikami (4,0 %) in najmanj iz smrekovine z najožjimi branikami (2,7 %) (preglednica 9).

Preglednica 9: Vpliv širine branik in koncentracije zaščitnega pripravka CuE na izpiranje bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa

Zaščitno sredstvo	Koncentracija Cu (%)	Širina branike	Povprečni delež izpranega Cu (%)
CuE	0,125	0 - 2 mm	2,7 %
		2 - 4 mm	2,9 %
		4 - 6 mm	3,3 %
		6 - 8 mm	3,5 %
		8 in več mm	4,0 %
	0,25	0 - 2 mm	2,1 %
		2 - 4 mm	2,6 %
		4 - 6 mm	2,8 %
		6 - 8 mm	3,4 %
		8 in več mm	4,3 %
	0,5	0 - 2 mm	2,7 %
		2 - 4 mm	2,9 %
		4 - 6 mm	3,0 %
		6 - 8 mm	2,9 %
		8 in več mm	3,4 %

5 SKLEPI

Širina branik ima velik vpliv na mokri navzem izbranih vodnih raztopin. Širše ko so branike, višji mokri navzem smo opazili.

Sestava zaščitnih pripravkov je imela velik vpliv na vezavo bakrovih učinkovin v les. Iz lesa impregniranega z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (CuS), se je izpralo približno deset krat več učinkovin, kot iz smrekovine, ki je bila impregnirana z vodno raztopino bakrovih učinkovin z dodanim etanolaminom in karboksilnimi kislinami.

Koncentracija aktivnih učinkovin je imela statistično značilen vpliv na vezavo pripravka CuS, medtem ko na vezavo komercialnega baker-etanolaminskega pripravka Silvanolin (CuE) ni imela statistično značilnega vpliva. Pri smrekovem lesu prepojenem s pripravki CuS, se je večji delež bakrovih učinkovin izpral iz vzorcev impregniranih z višjo koncentracijo.

Na izpiranje bakra vpliva tudi širina branike. Iz smrekovine s širokimi branikami se je izpralo več bakrovih učinkovin, kot iz smrekovega lesa z ozkimi branikami. Uporabnikom bi lahko svetovali, naj se izogibajo lesa s pretirano širokimi branikami (juvenilni les). Za mehansko manj obremenjene konstrukcije bi kljub temu, s stališča zaščite, lahko uporabljali les smreke s širšimi branikami.

6 POVZETEK

Pripravki za zaščito lesa na osnovi bakrovih spojin se uporabljajo že zelo dolgo in so še vedno eden najpogostejših biocidov za zaščito lesa. Znano je, da bakrove soli z lesom kemijsko ne reagirajo, ampak naj bi se le absorbirale v les. Vezavo teh učinkovin izboljša prisotnost kromovih spojin. Ker so kromovo spojine zdravju in okolju škodljive, se iščejo alternativne možnosti za fiksacijo bakra v les. Kot nadomestilo so se uveljavili amini in karboksilne kisline, ki so za okolje in zdravje ljudi bolj sprejemljive.

V diplomski nalogi smo ugotavljali vpliv širine branik smrekovine na vezavo bakrovih pripravkov za les. Pripravili smo dva različna pripravka in sicer vodno raztopino bakrovega(II) sulfata in komercialni baker etanolaminski pripravek Silvanolin. In sicer s tremi koncentracijami: $c_{Cu}=0,125\%$, $c_{Cu}=0,25\%$ in $c_{Cu}=0,5\%$. Vzorce smrekovine smo impregnirali po kotelskem postopku (postopek polnih celic) ter gravimetrično določili navzem.

Impregnirane vzorce smo izpirali po standardni metodi SIST ENV 1250/2. Vzorcem smo pred izpiranjem zaščitili čela s tekočim parafinom, nato pa smo jih štiri dni zapored stresali na stresalniku in v tem obdobju šestkrat zamenjali vodo. Po izpiranju smo v izpirkih z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) določili koncentracijo bakra in na podlagi mokrega navzema in izpranega bakra sklepali na vezavo v les.

Rezultati so pokazali, da je na vezavo v les vplivala sestava, koncentracija pripravkov in širina branik smrekovega lesa. Vezava bakrovih učinkovin je bila tesno povezana s širino branik. Iz impregnirane smrekovine s širokimi branikami se je izpral večji delež bakrovih učinkovin, kot iz vzorednih vzorcev z ozkimi branikami.

7 VIRI

- Albert, L., Nemeth, I., Halasz, G., Koloszar, J., Varga, S.Z., Takacs, L., 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus silvatica* L.) wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57:75-76
- Biocidal Products Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities, L. 123: 1-63
- Brus R. 2004. Drevesne vrste na slovenskem. Ljubljana, Mladinska knjiga: str. 28-29
- Cao, J., Kamdem, D.P., 2004. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated Southern yellow pine (*Pinus* spp.). *Holzforschung*, 58: 32-38
- Chen, J.P., Wu, S., 2004. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 334-342
- 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
- Čufar K. 2003. Opisi lesnih vrst. Gradivo s predavanj Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 6 str.
- Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Oddelek za lesarstvo Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- Gupta U. 1979. Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley & Sons: 215 str.
- Huges A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis, London, Imperial College of Science, Technology and Medicine: 313 str.
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2002: 149 str.

- Humar M. 2004. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. *Kemija v šoli*, 16, 3: 21-26
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes – jutri. *Les*, 56, 6: 184-188
- Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega z CCA ali CCB pripravki zaščitenelega lesa z lesnimi glivami. *Les*, 55, 4: 48-53
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. *Les*, 57, 3: 57-62
- Humar M., Pohleven F. 2006, Sredstvo za zaščito lesa: patent števil. 21885. Ljubljana, Urad RS za intelektualno lastnino.
- Humar, M., Žlindra, D., Pohleven, F., 2006, Influence of water properties on leaching of copper-based preservatives from treated wood, *Wood research*, 51: 69-76
- Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332: 91-112
- Landfill Directive (99/31/EC). 1999. Official Journal of the European Communities L 182: 1-19
- Kervina Hamovič L. 1990, Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 26-81
- Lukens R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.
- Richardson B.A., 1993. Wood Preservation. Second edition. London E & FN Spon: 226 str
- Petrič M., Murphy R.J., Morris I., 2000. Microdistribution of some copper and zinc containing waterborne and organic solvent wood preservatives in spruce wood cell walls. *Holzforschung*, 54, 1: 23-26
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščitenelega lesa pred škodljivci. *Nova revija*, 43, 3: 94-98
- Richardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122

Solvent Emissions Directive (99/13/EC). 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13: 1-26

Thompson R. 1991. The chemistry of wood preservation. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 315 str.

Humar M., Pohleven F., Kalan P., Amartey S. 2002. Translokacija bakra iz zaščitenega lesa, izpostavljenega glivam razkrojevalkam lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 67: 161-173

Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanol-aminskih pripravkov iz lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 80: 111-118

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

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Mihi Humarju za izbrano temo in pomoč v zvezi z diplomskim delom, recenzentu prof. 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 tudi delavcem v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije za pomoč pri opravljanju kemijske analize bakra.

Posebej pa bi se rad zahvalil vsem za podporo in potrpežljivost v mojih letih študija.