

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Darko KARLO

**FIKSACIJA PRIPRAVKOV NA OSNOVI BAKRA IN  
ETANOLAMINA V LESU PRI RAZLIČNIH  
TEMPERATURAH**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2006

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Darko KARLO

**FIKSACIJA PRIPRAVKOV NA OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA V LESU PRI  
RAZLIČNIH TEMPERATURAH**

DIPLOMSKO DELO  
Visokošolski strokovni študij

**FIXATION OF COPPER-ETHANOLAMINE BASED WOOD PRESERVATIVES  
INTO WOOD AT DIFFERENT TEMPERATURES**

GRADUATION THESIS  
Higher professional studies

Ljubljana, 2006

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

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

Mentor: doc.dr. Miha Humar

Recenzent: prof.dr Marko Petrič

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Darko KARLO

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs  
DK UDK 630\*841.1  
KG zaščita lesa/bakrovi pripravki/izpiranje/vezava/temperatura  
AV KARLO, Darko  
SA HUMAR, Miha (mentor)/ PETRIČ, Marko (recenzent)  
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34  
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo  
LI 2006  
IN FIKSACIJA PRIPRAVKOV NA OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA V LESU  
PRI RAZLIČNIH TEMPERATURAH  
TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)  
OP VIII, 33 str., 11 pregl., 1 sl., 56 vir.  
IJ sl  
JI sl/en  
AI Bakrovi zaščitni pripravki so učinkoviti in zelo razširjeni fungicidi. Njihova poglobljena slabost je slaba vezava v les. Ta lastnost omejuje uporabo zaščitnega lesa tam, kjer lahko prihaja do izpiranja aktivnih komponent iz lesa. Fiksacijo bakrovih učinkovin lahko močno izboljšamo z dodajanjem aminov in karboksilnih kislin. Raziskovali smo vpliv povišane temperature na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Smrekove vzorce smo, s postopkom polnih celic impregnirali s tremi različnimi kombinacijami in koncentracijami zaščitnih pripravkov na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarnih amonijevih spojin in bora. Po gravimetrično določenem mokrem navzemu smo impregnirane vzorce sušili pri različnih temperaturah in sicer: 25 °C, 50 °C, 75 °C in 103 °C. Izpiranje smrekovih vzorcev je potekalo v skladu z nekoliko modificirano standardno metodo SIST EN 1250/2. Delež izpranega bakra v izpirkih smo določili z atomsko absorpcijsko spektroskopijo. Ugotovili smo, da povišana temperatura sušenja negativno vpliva na vezavo zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina v les. Najmanj bakra se je izpralo pri naravno sušenih vzorcih (25 °C), največ pa pri impregniranih, sušenih pri 103 °C, ne glede na sestavo zaščitnega pripravka s katerim smo prepojili les. Verjetno je pri povišanih temperaturah sušenja prišlo do razgradnje lignina, na katerega se je vezalo največ bakra; to se je poznalo v večjem deležu izpranega bakra.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs  
DC UDC 630\*841.1  
CX wood preservation/copper based preservatives/ leaching/fixation/temperature  
AU Darko KARLO  
AA HUMAR, Miha (supervisor)/ PETRIČ, Marko (reviewer)  
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34  
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology  
PY 2006  
TI FIXATION OF COPPER-ETHANOLAMINE BASED WOOD PRESERVATIVES INTO WOOD AT DIFFERENT TEMPERATURES  
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)  
NO VIII, 33 p., 11 tab., 1 fig., 56 ref.  
LA sl  
AL sl/en  
AB Copper based preservatives are very effective and frequently used fungicides. However, their most important disadvantage is low fixation in wood, decreasing possibilities of use of copper impregnated timber, particularly where leaching of active ingredients appears. Fixation of copper can be significantly improved in combination with amines and carboxylic acids. We wanted to elucidate how increased temperature during fixation influenced copper leaching. Therefore, specimens made of Norway spruce were impregnated with 3 different preservatives of 3 various concentrations. Preservative solutions consisted of copper, ethanolamine, octanoic acid, quaternary ammonium compound and boron. After a full cell vacuum treatment, retentions of preservative were determined gravimetrically. Specimens were dried at 25 °C, 50 °C, 75 °C and 103 °C. Leaching of the specimens was performed according to the modified standard method SIST EN 1250/2. Percentage of leached copper in leachates was determined using atomic absorption spectroscopy. The results showed that the highest copper fixation was determined at specimens dried at low temperatures (25 °C), and the lowest one at 103 °C despite of preservative solution used. We believe that higher temperatures caused depolymerisation of lignin due to the presence of ethanolamine, and therefore more prominent copper leaching

## KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA .....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION .....	IV
KAZALO VSEBINE .....	V
KAZALO PREGLEDNIC .....	VI
KAZALO SLIK .....	VII
<b>1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA .....</b>	<b>1</b>
1.2 LES JE LEP, POSKRIBIMO DA TAK TUDI OSTANE .....	1
<b>2 PREGLED OBJAV .....</b>	<b>3</b>
2.1 TRAJNOST IN ODPORNOST LESA .....	3
2.2 ZAŠČITA LESA NEKOČ IN DANES .....	5
2.2.1 <b>Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev .....</b>	<b>5</b>
2.3 KEMIČNA ZAŠČITNA SREDSTVA .....	6
2.3.1 <b>Vrste zaščitnih sredstev .....</b>	<b>7</b>
2.3.1.1 Klasična zaščitna sredstva .....	7
2.3.1.2 Novejša zaščitna sredstva .....	9
2.3.2 <b>Zakonodaja na področju zaščite lesa .....</b>	<b>10</b>
2.4 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA .....	12
2.4.1 <b>Element baker in njegovo delovanje .....</b>	<b>12</b>
2.4.2 <b>Zaščitni pripravki na osnovi bakra .....</b>	<b>12</b>
2.4.3 <b>Vezava bakra v les s pomočjo aminov .....</b>	<b>13</b>
2.4.4 <b>Amini .....</b>	<b>14</b>
2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD .....	16
2.5.1 <b>Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS) .....</b>	<b>16</b>
<b>3 MATERIALI IN METODE .....</b>	<b>18</b>
3.1 MEŠANICA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV .....	18
3.1.1 <b>Priprava mešanice zaščitnih pripravkov .....</b>	<b>18</b>
3.1.2 <b>Vzorci in njihova priprava .....</b>	<b>19</b>
3.2 IMPREGNACIJA IN NAVZEM .....	20
3.2.1 <b>Vakuumski postopek impregnacije .....</b>	<b>20</b>
3.2.2 <b>Določanje navzema .....</b>	<b>20</b>
3.2.3 <b>Fiksacija pripravkov .....</b>	<b>21</b>
3.3 IZPIRANJE BAKRA .....	21
3.4 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA .....	21
<b>4 REZULTATI IN RAZPRAVA .....</b>	<b>23</b>
4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV .....	23
4.2 IZPIRANJE BAKRA IZ LESA V ODVISNOSTI OD TEMPERATURE FIKSACIJE .....	23
<b>5 SKLEPI .....</b>	<b>28</b>
<b>6 POVZETEK .....</b>	<b>29</b>
<b>7 VIRI .....</b>	<b>30</b>
<b>ZAHVALA</b>	

## KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve glede na izpostavitvev lesa.....	3
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje .....	4
Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov .....	18
Preglednica 4: Sestavine in vrstni red dodajanja posameznih sestavin .....	18
Preglednica 5: Sestava zaščitnih pripravkov.....	19
Preglednica 6: Redčenje bakrovih zaščitnih pripravkov.....	19
Preglednica 7: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov .....	23
Preglednica 8: Delež izpranega bakra iz impregniranih vzorcev, sušenih pri 25 °C.....	24
Preglednica 9: Delež izpranega bakra iz vzorcev, sušenih pri 50 °C.....	25
Preglednica 10: Delež izpranega bakra iz vzorcev, sušenih pri 75 °C .....	26
Preglednica 11: Delež izpranega bakra pri temperaturi sušenja 103 °C.....	27

## KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Strukturna formula etanolamina (EA) .....	15



# 1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA

## 1.2 LES JE LEP, POSKRIBIMO, DA TAK TUDI OSTANE

Les je proizvod narave, zato je ta surovina obnovljiva in ob pravilnem gospodarjenju z gozdovi, skorajda neomejena. To mu daje veliko prednost pred drugimi materiali, še več, lahko ga obravnavamo skoraj kot živo bitje, ki daje občutek toplote, naravnosti, zdravja, poleg tega pa je še vsestransko uporaben.

Les je lep, poskrbimo, da tak tudi ostane; se glasi reklamni slogan nekega slovenskega podjetja za proizvodnjo zaščitnih premazov za les. S tega slogana se že vidi problematika tega materiala z vidika gradbeništva. Les je vsakodnevno izpostavljen organizmom, ki ga uporabljajo kot vir hrane ali za domovanje. Na drugi strani les uničujejo tudi abiotski dejavniki (temperatura-ogenj, vlaga-izpiranje, UV sevanje). Ker ima večina drevesnih vrst sorazmerno slabo odporen les, je zaščita v naših krajih zelo pomembna.

Uporaba kemične zaščite lesa za podaljšanje trajnosti lesa je ustaljena metoda. Najučinkovitejšo zaščito daje globinska prepojitev lesa z zaščitnim sredstvom. Vendar se tukaj pojavi okoljski problem. Znano je, da zaščitna sredstva škodujejo tudi človeku ter obremenjujejo okolje. Zato se zadnja leta pospešeno razvijajo učinkovine, ki bi delovale kar se da selektivno in bi čim manj obremenjevale okolje. Zaradi pritiska javnosti in vedno strožje-ostrejšje okoljske zakonodaje se z masovne uporabe zaščitnih sredstev družba danes nagiba k racionalnejši porabi kemikalij, primernejši izbiri lesa za določene namene, ter nekemični-konstruktivski zaščiti lesa in človeku prijaznim postopkom zaščite lesa (modifikacija). Kemijska zaščita lesa se uporablja le še v namene, kjer trohnenja nismo uspeli preprečiti z drugimi, okolju prijaznejšimi rešitvami.

Številne klasične zaščitne pripravke bodo zato v bližnji prihodnosti nadomestile nove rešitve. Trenutno potekajo številne raziskave, s katerimi skušajo izboljšati vezavo bakrovih biocidov v les, brez dodatka kromovih spojin. Ena od rešitev je nadomestitev kromovih spojin z etanolaminom ter karboksilnimi spojinami. Na Katedri za patologijo in zaščito lesa so razvili pripravek na osnovi bakrovih učinkovin, etanolamina in oktanojske kisline, kjer je vezava bakra v les že primerljiva z vezavo v klasičnih pripravkih na osnovi bakra in kroma. Namen

diplomske naloge je bilo ugotoviti kako povišane temperature sušenja vplivajo na učinkovitost vezave bakrovih učinkovin v impregniran les. Pričakovali smo, da bo sušenje pri povišanih temperaturah izboljšalo vezavo v les podobno kot pri lesu, impregniranem s klasičnimi bakrovimi pripravki.

## 2 PREGLED OBJAV

### 2.1 TRAJNOST IN ODPORNOST LESA

Les je naraven material, ki je podvržen dejavnikom razkroja žive (biotični) in nežive (abiotični) narave. Abiotični dejavniki so: veter, voda, UV žarki, kemikalije, plini in najpomembnejši in najučinkovitejši destruktor-ogenj. Ogenj vsako leto uniči ogromne površine gozda. Biotični dejavniki so organizmi, ki se prehranjujejo z lesom ali pa ga posredno potrebujejo za preživetje. Te organizme lahko razčlenimo v tri glavne skupine: insekti, bakterije in glive. V našem podnebnem pasu največ lesa uničijo glive. Razkroj je v naravi normalen in nujno potreben proces, ker se tako zagotovi naravno kroženje snovi. Z vidika industrijske uporabe pa je nezaželen pojav. Da bi se temu procesu na najboljši način izognili, je dobro poznati posamezne lesne škodljivce ter procese razgradnje.

Razkroj lahko omejimo s kemično ali nekemično zaščito lesa. Nekemični ukrepi imajo vedno prednost pred kemičnimi. Ocena kako ogrožen je les, je najboljše razvidna in definirana z evropsko lestvico ogroženosti lesa (SIST EN 335-1/2, 1992).

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

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

Iz preglednice 1 razvidni razredi in stopnja ogroženosti so nam smernice za določitev tveganja napada potencialnih škodljivcev (preglednica 2). Ko poznamo škodljivce, ki se pri določenih pogojih pojavijo, se enostavneje in bolj smotrno določi uporaba ustreznih kemičnih zaščitnih sredstev.

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

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

Iz preglednice 2 se lepo razbere, da je les prvega razreda najmanj ogrožen in ga skoraj ni potrebno kemično zaščititi. Četrty razred pa je najbolj ogrožen, oziroma izpostavljen lesnim škodljivcem, in ga je potrebno ustrezno zaščititi in mu na ta način podaljšati trajnost. Za zaščito lesa v četrtem in petem razredu izpostavitve moramo uporabiti najučinkovitejše zaščitne pripravke in najkvalitetnejše postopke zaščite.

## 2.2 ZAŠČITA LESA NEKOČ IN DANES

### 2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev

Zapiski starih Egipčanov kažejo na to, da so se že takrat ukvarjali z zaščito lesa. Poznali so več metod kot so: obžiganje, namakanje v slani vodi, uporabljali so tudi arzen in različne anorganske soli.

Zaradi vedno večjega razvoja industrije, predvsem potrebe po železniških pragovih in primanjkljaja odpornih drevesnih vrst, se je pričela razvijati industrijska zaščita lesa. Kot začetek štejemo leto 1838, ko je Bethell razvil metodo globinske impregnacije s kreozotnim oljem za zaščito železniških pragov (Humar in Pohleven, 2003, Kervina-Hamović, 1990). Po tem odkritju so bili razviti postopki in pripravki. Že v 19. stoletju so se za zaščito lesa pričeli uporabljati tudi pripravki na osnovi bakra. Prvi komercialno pomembnejši je bil ACZOL, ki je bil razvit že leta 1907. Sestavljen je bil iz fenola, bakra, cinka in amoniaka. Amoniak je imel vlogo topila in ko je le-to izhlapelo, so v lesu ostali netopni bakrovi in slabo topni cinkovi kompleksi (Hughes, 1999). Velik napredek v fiksaciji je pomenilo leto 1913, ko je Bruning odkril, da kromove spojine močno izboljšajo fiksacijo bakrovih spojin. Prvi znani pripravek na osnovi bakrovega sulfata in natrijevega dikromata je leta 1926 patentiral Gilbert Gunn. Les, impregniran s tem pripravkom, je imel odlične fungicidne lastnosti, ni pa bil odporen na termite, kar je omejevalo uporabo v angleških kolonijah (Humar in Pohleven, 2003). Indijski raziskovalec Sonti Kamesan je razvil vodotopni pripravek na osnovi kromovih, bakrovih in arzenovih spojin (CCA). Ta pripravek se je odlično obnesel, saj je rešil problem termitov, poleg tega pa je še izboljšal vezavo bakra in kroma. Še danes so nekoliko optimirane oblike dostopne na trgu zaščitnih sredstev (Richardson, 1997). Kreozotno olje in CCA sta bili uveljavljeni zaščitni sredstva, vendar se ju danes opušča. Glavni razlog tega je velika vsebnost težkih kovin v impregniranem lesu, ki škodijo zdravju in predstavljajo velik problem pri odpadnem lesu. Vendar se CCA, kljub škodljivemu učinku, v nekaterih EU državah še vedno lahko uporablja za zaščito telekomunikacijskih drog, infrastrukture in lesa v stiku z morskovo vodo (Humar in Pohleven, 2003). Naslednji napredek je bila zamenjava arzena z borom. Ta pripravek so poimenovali CCB. Vezava bakra v tej kombinaciji ni tako učinkovita, zato je izpiranje nekoliko večje kot pri CCA. V skandinavskih deželah so zato arzen nadomestili s fosforjem (Jermer, 2004). Omeniti je potrebno tudi bakrov kinolinolat. Edino za ta zaščitni pripravek je ameriški FDA (Food and Drug Administration) dovolil,

zaščito izdelkov v stiku s hrano (Richardson, 1997). Slaba topnost omejuje uporabo tega biocida v večjem obsegu. Z lesom ne reagira, ko topilo izhlapi, pa v lesu ostane v netopni obliki (Richardson, 1997).

Kot alternativa klasičnim zaščitnim sredstvom na osnovi bakra in kroma se je v Nemčiji uveljavil pripravek s kratico Cu-HDO. Za to sredstvo je značilno, da je nad pH 7 topno v vodi, ko pa pH pade, izpade kot netopna sol (Hughes, 1999).

V preteklosti se je za izboljšanje vezave bakra v les uporabljal tudi amoniak. Zaradi dražečega vonja se ta sistem ni uveljavil. Zamenjali so ga amini. Najpogosteje se uporabljajo etanolamin ali trietanolamin. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti pa so bakru in etanolaminu dodani bor in kvartarne amonijeve spojine, ki imajo tudi funkcijo sekundarnega fungicida in ščitijo les pred na baker tolerantnimi glivnimi izolati. V ZDA so take pripravke poimenovali ACQ (Zhang in Kamdem, 2000b). V Sloveniji pa se prodaja pod imenom Kuproflorin.

### 2.3 KEMIČNA ZAŠČITNA SREDSTVA

Zaščita je pomembna zato, da preprečimo propad lesa, oziroma da ne izgubi vseh tistih lastnosti, zaradi katerih ga uporabljamo (lep videz, mehanske lastnosti, občutek toplote, ...). Propad lahko preprečimo tako, da napravimo les kot vir hrane lesnim škodljivcem nezanimiv bodisi tako, da je strupen ali pa, da je kot vir hrane neprepoznaven (Kervina–Hamović, 1990). Na voljo imamo več načinov zaščite lesa:

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

Vsak od predhodnih zaščitnih načinov se lahko izvede s postopkom, primernim za posamezno uporabo izdelka.

Postopki zaščite lesa:

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

### 2.3.1 Vrste zaščitnih sredstev

Glede na vrsto kemične spojine lahko zaščitna sredstva za les razdelimo na organska in anorganska. Glede na delovanje pa na insekticide, fungicide in sredstva s kombiniranim delovanjem (Kervina – Hamović, 1999).

#### 2.3.1.1 Klasična zaščitna sredstva

V skupino klasičnih zaščitnih sredstev uvrščamo:

**Kreozotno olje** (pridobi se z destilacijo nafte, vsebuje veliko strupenih snovi, za impregnacijo drogov in železniških pragov, je dober fungicid in insekticid, praktično se ne izpira – dobra vezava, predstavlja poseben odpadek in med impregnacijo sprošča strupene pline),

**bakrov sulfat ali modra galica** (je fungicid, se slabo veže, povzroča korozijo, najdemo ga kot samostojni fungicid ali pa v kombinaciji s kromovimi, arzenovimi ali borovimi solmi, zaužite doze do 960 mg/kg povzročijo resne okvare notranjih organov),

**sredstva na osnovi kroma** (baker-krom-arzen (CCA), baker-krom-bor (CCB), baker-krom-fosfor (CCP), baker-krom-fluor-bor (CCFB), krom služi kot vezivno sredstvo, šestvalni kromovi ioni so pri impregnaciji strupeni, v stiku z lesom reducirajo in postanejo nestrupeni. Tekom mikrobiološke razgradnje lahko zopet preidejo v prvotno strupeno obliko (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morell, 1992; Eaton in Hale, 1993), se dobro veže v les, močno omejen v EU),

**sredstva na osnovi bora** (strupena za večino ksilofagnih gliv in insektov, brez vonja, ne izparevajo, ne spreminjajo barve in mehanskih lastnosti, izboljšajo protipožarne lastnosti lesa, žal se iz lesa izpirajo),

**kovinski naftenati** (fungicidi in termiticidi, so vodo-odbojni, za človeka manj toksični, ne delujejo insekticidno, obarvajo les, nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992)).



### 2.3.1.2 Novejša zaščitna sredstva

Novejša zaščitna sredstva so sredstva, ki so izdelana po takih merilih, da delujejo kar se da specifično (insekticidno in/ali fungicidno), da so dobro vezana in predvsem tudi, da so zdravju in okolju nenevarna. Zato se pri teh sredstvih večinoma kot topilo uporablja voda. Vsa sredstva se žal v vodi ne topijo, zato se v tem primeru uporabljajo druga naravna topila, kot so terpetinsko olje in alkoholi, ki so primernejši od sintetičnih topil (Pohleven in Petrič, 1992).

V skupino novejših zaščitnih sredstev spadajo:

**Piretrini in piretroidi** (PIRETRINI: delujejo na širok spekter žuželk, zaradi nizke toksičnosti se uporabljajo tudi v kmetijstvu in veterini, so nestabilni v lesu, pridobivanje je dražje kot sinteza piretroidov, PIRETROIDI: za vse je značilna visoka stopnja kontaktne toksičnosti za večino ksilofagnih insektov, dobra obstojnost v lesu, so biorazgradljivi, šibkega vonja, tipična predstavnik sta deltametrin in permetrin, manj toksični za sesalce, za vodne organizme so zelo strupeni (Unger in sod., 2001)),

**triazoli** (fungicidi, nadomestili prepovedan pentaklorofenol, dobro penetrirajo v les, se ne izpirajo, topni v vodi in organskih topilih, kompatibilni s piretroidi, ekološko sprejemljivejši kot pentaklorofenol, so biorazgradljivi in nevarni za vodne organizme, v uporabi vodotopni propiconazol in v organskih topilih topen tebuconazol, se ne izpirata iz lesa (Unger in sod., 2001)),

**izotiazoloni** (so dobri fungicidi in baktericidi, nekateri delujejo tudi insekticidno, so nizkotoksični za sesalce, biološko razgradljivi in med okolju bolj prijaznimi zaščitnimi sredstvi),

**bakrov kompleks** (Cu – HDO, fungicid je v alkalnem okolju topen v vodi, v kislem pa netopna sol, veže se s kristalizacijo zaradi spremembe pH, ne potrebuje komponent za vezavo, cenovno je primerljiv s klasičnimi pripravki in je alternativa klasičnim zaščitnim sredstvom na osnovi baker – krom (Unger in sod., 2001; Lebow, 2004)),

**alkilamonijeve spojine** (AAC, zaradi prepovedi uporabe kromovih soli so jih pričeli dodajati k vodotopnim bakrovim spojinam za boljše fiksacijo, v kombinaciji s Cu je dovoljena tudi uporaba v zemlji, veliko se uporabljajo za konstrukcije (ostrejša ograje), nizkotoksični za sesalce, delujejo fungicidno, baktericidno, termicidno in algicidno (Humar, 2004a)),

**karbamati** (IPBC, fungicidi in insekticidi, se dobro vežejo v les, za zaščito vrtnega in stavbnega pohištva, slabost je izhajanje joda pri impregnaciji (draži kožo in oči), so eden okolju najprijaznejših fungicidov (Humar, 2004a)).

### 2.3.2 Zakonodaja na področju zaščite lesa

Ob vstopu v EU smo na področju zaščite lesa v Sloveniji prevzeli direktive, ki regulirajo uporabo zaščitnih sredstev. Za področje lesa je najpomembnejša direktiva o biocidih, na kratko BPD (Biocidal Products Directive) (BPD 98/8/EC). V tej direktivi so biocidi razvrščeni v 23 razredov. Za zaščito lesa je pomemben razred 8 (Pripravki za konzerviranje lesa). V ta razred so razvrščeni insekticidi in fungicidi. Direktiva natančno definira tudi namen uporabe. Sredstva lahko služijo za preventivno zaščito, naknadno ali kurativno zaščito lesa.

Vse smernice še niso v celoti dodelane, vendar bodo vsi biocidi, ki niso na seznamu dovoljenih, umaknjeni s trga najkasneje do 1. septembra 2006. V skladu z direktivo BDP bo verjetno za zaščito lesa dovoljenih največ 81 biocidov, za osem učinkovin pa so se proizvajalci zaradi pritiska javnosti že odločili, da jih bodo prostovoljno umaknili s trga. Ti biocidi so: tributil kositrov oksid (TBTO), tributil kositrov naftenat (TBTN), deltametrin, cyfluthrin, fipronil, etanol, mlečna kislina in piridin-klorid. Sicer pa seznam še ni dokončen in lahko pričakujemo, da bo komisija izločila še kak biocid (BPD 98/8/EC, Hughes in sod., 2004). Učinkovine, ki so prišle na trg po 14. maju 2000, so uvrščene v skupino novejših biocidov, seznam teh pa ni javen.

V zvezi s temi smernicami je povezan tudi razvoj novih biocidov. Registracija nove učinkovine je zelo zahtevna, saj mora proizvajalec v vlogi priložiti tehnološko in okoljsko dokumentacijo. Pridobivanje te dokumentacije je praviloma drago in stane v povprečju štiri milijone EUR (Connell, 2004). Zato so se proizvajalci raje usmerili k optimizaciji obstoječih proizvodov. Nova sredstva pa bodo verjetno razvijala le še večja podjetja, kar bo pa zmanjšalo število novih zaščitnih učinkovin.

Za zaščito v prihodnosti bo pomembna tudi standardizacija. Standardi, predvsem s področja gradbeništva so namreč zastareli. Namenjeni so bili razvoju zaščitnih sredstev, ki so danes večinoma že prepovedana, zato ne ustrezajo več zahtevam sodobne tehnologije. Direktiva o konstrukcijskih proizvodih (Construction Products Directive (98/106/EC)) si prizadeva, da bi to področje uredila in standarde na področju gradbeništva harmonizirala.

EU direktiva o organskih topilih (Solvent Emission Directive 1999/13/EC) omejuje porabo organskih topil. Ta direktiva dopušča maksimalne navzeme hlapnih topil do 11 kg/m<sup>3</sup>. V primeru večjega navzema pa je potrebno zagotoviti drage sisteme lovljenja par in recikliranje topil. Ta direktiva je povzročila, da je večino organskih biocidov na trgu moč dobiti tudi v obliki vodnih emulzij.

Poleg tega ne smemo pozabiti na les po koncu življenjske dobe. Odslužen les predstavlja poseben problem, saj ga uvrščamo med posebne odpadke, zato ga ne smemo prosto odlagati ali sežigati. Ponujata se nam dve možnosti ravnanja. Ena je, da les sežigamo, to področje obravnava direktiva o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive 2000/76EC). Še posebej skrbno je treba ravnati s pepelom, saj vsebuje veliko težkih kovin. Druga možnost pa je, da les odlagamo na odlagališča. Ta rešitev je najmanj primerna, saj je volumen lesa glede na količino biocidov relativno velik, kapacitete skladišč pa so omejene. Tudi javnost nasprotuje odpiranju takih odlagališč. Poleg tega so države članice EU sklenile, da bodo omejile odlaganje biorazgradljivih odpadkov, še posebej lesa, kjer med anaerobnim razkrojem polioz prihaja do tvorbe toplogrednega plina metana (Humar, 2004a).

## 2.4 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA

### 2.4.1 Element baker in njegovo delovanje

Baker je v naravi pogost element. Povprečna koncentracija v tleh je 70 ppm. V naravi se pojavlja v različnih oblikah. Baker je eden izmed sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za rast gliv in rastlin (Gupta, 1979). Oblika, v kateri nastopa baker, je odvisna od mnogih faktorjev, kot so: vrednost pH, redoks potencial, vrsta tal oziroma sedimentov, trdota vode in prisotnost organizmov (Flemming in Trevors, 1989).

Kljub dvesto letni uporabi bakra, njegovo delovanje na glive še ni popolnoma raziskano (Richardson, 1997). Baker v višji koncentraciji deluje fungicidno (Gupta, 1979). Da pa je ta potencial izkoriščen, mora biti raztopljen v vodi, saj drugače ni strupen in deluje le kot rezervoar, iz katerega se sprošča v biološko aktivno obliko (Humar in Pohleven, 2005). Fungicidnost oziroma stopnja poškodbe pa je odvisna od oblike bakra, v kateri se pojavi, njene koncentracije, organizma, ki je napaden in različnih fizikalno kemijskih vplivov (Humar in Pohleven, 2005). Simptomi delovanja so zelo različni in odvisni od prej naštetih dejavnikov. Pri večini zastrupitev se najprej poškoduje membrana. Ko membrana ni več selektivno prepustna, lahko v celico vdrejo druge snovi, ki tako lahko motijo delovanje celice (Cooney in sod., 1989). Posredni vpliv bakra pa je tudi ta, da povzroča nastanek prostih radikalov, ki sprožijo verižno reakcijo depolimerizacije makromolekul (Greco in sod., 1990). V manjši količini ti radikali ne predstavljajo problema, saj jih celica z encimi (antioksidanti) nevtralizira. Baker pa povzroči, da je teh oksidantov preveč, da bi jih antioksidanti izničili.

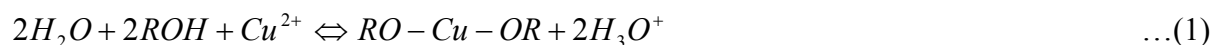
### 2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra

Zaščitna sredstva na osnovi bakra ščitijo les pred glivami in morskim škodljivcem. Zelo učinkovito preprečujejo školjkam usidranje na podvodne dele ladij in na konstrukcije iz lesa. Poraba zaščitnih sredstev na osnovi bakra je porasla na več kot sto tisoč ton letno (Hughes, 1999; Preston, 2000). Količina porabe pa dandanes še narašča. Zato obstaja več razlogov:

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

### 2.4.3 Vezava bakra v les s pomočjo aminov

Baker najpogosteje uporabljamo kot bakrov(II) sulfat ali bakrov(II) oksid. Kljub dobremu fungicidnemu učinkovanju se pojavi problem vezave v les. Oba se namreč zelo hitro izpirata iz lesa, ker z njim ne reagirata. Da bi to slabost odpravili, so pred časom bakru dodajali krom. Vendar je krom z okoljevarstvenega vidika manj primeren. Zato so slednjega zamenjali z amini in/ali amoniakom (Häger in sod., 2001). Zaradi dražečega učinka na oči in sluznice ter neprijetnega vonja se slednji niso uveljavili. Danes pa se namesto kroma vedno bolj uporabljajo amini, ki omogočajo, da pride do reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa (Hughes, 1999). Pri tem lahko poteče reakcija, navedena v spodnji enačbi (1).



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

Z uporabo amina se v les vnese dušik, ki je nujno potreben za rast gliv, tako pa lahko z uporabo etanolamina celo negativno vplivamo na odpornost impregniranega lesa.

#### 2.4.4 Amini

Amini so kemijsko gledano derivati amoniaka in nastanejo ob zamenjavi enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 1999).

Številni avtorji navajajo (Dagarin F in sod., 1996), da amini izhlapijo iz lesa, pri čemer pa se v lesu tvorijo slabo topne bakrove spojine. Novejše raziskave pa so pokazale, da nekaj teh sredstev reagira tudi z lesom. Kompleksi etanolamina in bakra se vežejo na lignin, nekaj pa jih reagira tudi z ekstraktivi in hemicelulozami, le malo pa tudi s celulozo (Humar in sod., 2003).

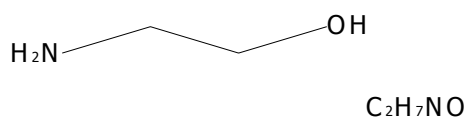
Prisotnosti aminov močno izboljša fiksacijo bakra v les. V literaturi smo zasledili tri možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev:

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

Zadnja razlaga velja za zaščitna sredstva na osnovi amoniaka in ni pomembna za manj hlapne amine. Večina aminov ima višje vrelišče in zato iz lesa povsem ne izhlapijo.

Na vezavo zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov močno vpliva pH. Od tega parametra je odvisno, kako hitra je reakcija med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Absorpcija je ob višji vrednosti pH pripravka večja kot pri nižjih (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000b).

Eden izmed najobetavnejših aminov za izboljšanje vezave Cu v les je etanolamin. To je brezbarvna tekočina, ki je zelo viskozna ( $\rho_{EA}=1,016$  kg/l) in bazična. Etanolamin je zelo higroskopičen in se zelo dobro meša z vodo. O kancerogenosti etanolamina ni podatkov, kljub temu sodi med zdravju škodljive snovi ( $LD_{50}$  1720 mg/kg) (slika 1) (Allen in sod., 1992; Lewis, 1992).



**Slika 1:** Strukturna formula etanolamina (EA)

## 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 v višje energetske nivoje. Atomi absorbirajo elektromagnetno valovanje (svetlobo določene valovne dolžine), ki ima energijo, potrebno za prehod elektrona na višji nivo. Svetlobi se pri prehodu skozi medij pri takem pogoju zmanjša intenziteta, kar zaznamo kot signal.

Zvezo med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe prikazuje Beerov zakon (enačba 2).

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

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



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

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

### 3 MATERIALI IN METODE

Vzorci smo izdelali iz lesa smrekovine (*Picea abies*). Dimenzije (1.5 cm × 2.5 cm × 5.0 cm) in kvaliteta vzorcev je ustrezala zahtevam standarda SIST EN 113 (1996).

#### 3.1 MEŠANICA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

##### 3.1.1 Priprava mešanice zaščitnih pripravkov

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

**Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov**

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

\* alkil dimetil benzil amonijev klorid (QUAT)

Sestava posameznih pripravkov je razvidna iz preglednice 4. Raztopine smo pripravili tako, da smo v 2 l čaše zatehtali ustrezno količino sestavin v točno določenem zaporedju:

**Preglednica 4: Sestavine in vrstni red dodajanja posameznih sestavin**

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

**Preglednica 5: Sestava zaščitnih pripravkov**

Zaščitni pripravek	CuS	EA	O	B	QUAT	DV	$\Sigma$
CuE	29,47 g	43,27 g				1427,26 g	1500 g
CuEO	29,47 g	43,27 g	6,07 g			1421,19 g	1500 g
CuEOQ	29,47 g	43,27 g	6,07 g	17,02 g	7,5 g	1404,17 g	1500 g

Ko smo dodali vse sestavine, smo čaše postavili na magnetni mešalnik, da so se vse sestavine raztopile. Z redčenjem smo iz izhodiščne raztopine s koncentracijo bakrovih pripravkov 0,5 % pripravili še dve raztopini s koncentracijo 0,25% in 0,05 % kot je razvidno iz preglednice 6.

**Preglednica 6: Redčenje bakrovih zaščitnih pripravkov**

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

Pri pripravi zaščitnih pripravkov za impregnacijo smo potrebovali naslednje pripomočke:

- pipeta za doziranje (50  $\mu$ l in 100  $\mu$ l BRAND);
- lateks rokavice;
- žlička;
- kapalka (1 ml, PLASTIBAND);
- čaše (200 in 2500 ml);
- tehtnica (natančnost  $\pm$  0,01 g, Sartorius, Železniki) in
- magnetno mešalo z magneti (IKA colorsquid).

### 3.1.2 Vzorci in njihova priprava

Vzorci so bili narejeni po zahtevi standarda SIST EN 113 (1996). Po standardu so vzorci morali biti zdravi, brez grč in razpok, madežev, smolnih žepkov, trohnobe, mehanskih poškodb ali kakih drugih napak. Vzorci so bili izdelani iz naravno posušene smrekovine dimenzij 5 cm  $\times$  2,5 cm  $\times$  1,5 cm ( $\pm$  0,05 cm). Letnice so potekale pod kotom 45° na osnovno ploskev. Za poskus smo pripravili 220 vzorcev, ki so imeli skobljane površine in brušene robove.

## 3.2 IMPREGNACIJA IN NAVZEM

### 3.2.1 Vakuumski postopek impregnacije

Vzorci smo pred impregnacijo stehali. Potem smo vzorce po šest kosov zložili v 500 ml čašo in jih prelili z zaščitnim sredstvom. Vsakič smo uporabili po devet čaš, vsaka pa je bila označena glede na uporabljen zaščitni pripravek in koncentracijo. Za impregnacijo vzorcev v vakuumsko/tlačni komori smo uporabili postopek polnih celic. V komoro smo vstavili vseh devet čaš hkrati. Nato smo vzpostavili podtlak 0,5 bar. Po 20 minutah smo podtlak zvišali na 0,8 bara in ga vzdrževali še pet minut. Vakuum se je vzpostavljalo postopoma, saj lahko pri prehitro vzpostavljenem podtlaku pride do kipenja zaščitnega sredstva. Po vakuumiranju se je izenačil tlak z zunanjim, nato smo dvignili tlak na 5 barov. Po 10 minutah smo tlak v komori izenačili z zunanjim, vzorce pa pustili namakati v pripravku še 80 minut. Čas impregniranja je tako znašal dve uri. Po impregnaciji smo vzorce stehali in jim gravimetrično določili navzem.

### 3.2.2 Določanje navzema

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki jo les vpije pri postopku impregnacije in ga izražamo v enotah, ki jih določa oblika lesnega izdelka. Poznamo dve vrsti navzemov: suhi in mokri navzem. Suhi navzem se določa potem, ko je topilo izhlapelo. Mokri navzem pa se določa takoj po impregnaciji in predstavlja celotno količino navzetega zaščitnega pripravka. Gravimetrično določimo mokri navzem v skladu z enačbo 3:

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

- $r^{(v)}$  mokri navzem zaščitnega pripravka na volumen lesa  
 $m_1$  masa vzorca pred impregniranjem (kg)  
 $m_2$  masa vzorca po impregniranju (kg)  
 $V$  volumen vzorca ( $m^3$ )

### 3.2.3 Fiksacija pripravkov

Po impregnaciji smo vzorce sušili. Namen diplomske naloge je bil določiti vpliv temperature na kvaliteto vezave bakrovih-etanolaminskih pripravkov v les. Pred izpiranjem so se vzorci sušili pri štirih različnih temperaturah, 100 °C, 75 °C, 50 °C in 25 °C. Naravno sušenje (25 °C) je potekalo najdlje štiri tedne in je tako simuliralo proces naravnega sušenja. Prvi teden smo vzorce sušili v zaprtih, drugi in tretji v polpokritih, četrti teden pa v odprtih komorah. Sušenje pri temperaturi 50 °C je potekalo 48 ur, saj se je moralo zagotoviti, da je izparel večji del vode. Vzorce smo pri temperaturah 75 °C in 100 °C sušili le 24 ur. V tem času je izhlapel večji del vode.

## 3.3 IZPIRANJE BAKRA

Izpiranje bakra je potekalo v skladu z nekoliko modificirano standardno metodo SIST EN 1250/2 (1994). Čela suhih vzorcev smo zaščitili z raztaljenim parafinom, vsako ploskev dvakrat. S tem smo preprečili pretirano izpiranje zaščitnih pripravkov s čel. Delež čel je bil namreč pri vzorcih neprimerno višji kot pa pri velikih izdelkih. Po tri vzorce smo zložili v čaše, jih obežili in prelili s 300 mL destilirane vode. Pripravljene čaše smo postavili na stresalnik (STR – 30, TJ) in jih zibali pri frekvenci 60 min<sup>-1</sup>. Izpiranje je trajalo devet dni. Vodo smo dnevno menjavali, z izjemo sobote in nedelje. Zaradi primerljivosti rezultatov smo izpiranje vedno pričeli v ponedeljek. Zbrano vodo smo na koncu stehali in odvzeli 50 mL vzorca za kemijsko analizo. Vzorce vode smo nato shranili v zamrzovalniku pri –20 °C.

## 3.4 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA

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

količine izpranega bakra in navzetega bakra smo izračunali, kolikšen delež bakra se je izpral iz lesa.

Poleg bakra smo v izbranih izpirkih določili še količino topnega anorganskega in organskega ogljika. Meritev smo opravili s pomočjo analizatorja za skupni organski ogljik *Shimadzu TOC 5000 A* v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Vzorci smo impregnirali s modificiranim kotelskim postopkom polnih celic. Ker smo pri vseh pripravkih in koncentracijah za impregnacijo uporabili zunanjo silo (vakuum in nadtlak) večjih razlik v navzemu zaščitnih pripravkov nismo opazili. Vzorci so tekom impregnacije v povprečju vpili od 415 do 492 kg/m<sup>3</sup> zaščitnih pripravkov. Do razlik med posameznimi pripravki je prihajalo zaradi majhnih razlik v anatomski zgradbi, mikrolokaciji vzorcev v čaši in ne zaradi razlik v fizikalno kemijski lastnosti pripravkov. O podobnih rezultatih poročata tudi Jecl (2005) in Gorše (2005).

**Preglednica 7: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov**

Zaščitno sredstvo	Koncentracija	Povprečje m1 (g)	Povprečje m2 (g)	Povprečni mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> )
CuE	0,50	9,02	17,72	464
	0,25	8,50	16,34	418
	0,05	9,00	17,28	442
				Povprečni navzem 441
CuEO	0,50	9,26	18,49	492
	0,25	8,68	16,46	415
	0,05	8,90	17,72	470
				Povprečni navzem 459
CuEOQ	0,50	8,61	17,02	449
	0,25	8,85	17,14	442
	0,05	8,46	16,89	449
				Povprečni navzem 447

### 4.2 IZPIRANJE BAKRA IZ LESA V ODVISNOSTI OD TEMPERATURE FIKSACIJE

Delež izpranega bakra smo določali s pomočjo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS). Rezultati so pokazali, da se deleži izpranega bakra gibljejo v območju od 1,46 % do 20,38 %. Vpliv posamezne temperature je predstavljen v naslednjih odstavkih.

Sušenje vzorcev pri standardnih pogojih 25 °C nam je služilo kot kontrola. Iz vzorcev, prepojenih z osnovnim pripravkom CuE, ki je bil sestavljen le iz bakrove spojine in

etanolamina, se je v povprečju izpralo med 1,56 % in 5,13 % bakra, odvisno od koncentracije. Najmanj bakra se je izpralo iz vzorcev, impregniranih s pripravkom srednje koncentracije (1,56 %), največ pa iz smrekovine, prepojene s pripravkom najnižje koncentracije (5,13 %). Verjetni razlog za to se skriva v več vzrokih:

Vezava bakra v les je odvisna od vrednosti pH raztopine. Bolj ko je raztopina bazična, boljša je vezava. Raztopine z višjo koncentracijo učinkovin so bolj bazične, zato je vezava v les boljša. Optimalno vezavo pripravkov smo dobili pri srednji koncentraciji zaščitnih učinkovin. Količina bakra v pripravku z najvišjo koncentracijo je bila previsoka, število funkcionalnih skupin v lesu pa premajhno za učinkovito vezavo (Jecl, 2005).

Podobno, kot sta podala že Feltrin (2003) in Jecl (2005), je dodatek oktanojske kisline močno zmanjšal izpiranje bakra iz lesa. Najbolj je bila razlika opazna pri najvišji koncentraciji. Menimo, da je glavni mehanizem delovanja oktanojske kisline njena vodoodbojnost (Jecl, 2005). Poleg tega je verjetno, da so med bakrom, etanolaminom in oktanojsko kislino nastale nove, slabše topne spojine.

Dodatek kvartarne amonijeve spojine in bora ni bistveno poslabšal vezave v les. Edino opazno poslabšanje smo določili pri CuEOQ srednje koncentracije, pri kateri se je iz lesa izpralo 2,52 % bakra, kar je za 1 odstotno točko več kot iz lesa, impregniranega s CuE iste koncentracije (Preglednica 8).

**Preglednica 8: Delež izpranega bakra iz impregniranih vzorcev, sušenih pri 25 °C**

Pripravek	Koncentracija bakra v pripravku	Povprečni delež izpranega Cu(%)
CuE	0,50	2,95
	0,25	1,56
	0,05	5,13
CuEO	0,50	2,47
	0,25	1,92
	0,05	3,38
CuEOQ	0,50	2,25
	0,25	2,52
	0,05	3,61



Sušenje vzorcev pri 50 °C je v večini primerov negativno vplivala na fiksacijo baker - etanolaminskih pripravkov na smrekov les. Edini vzorci, kjer smo v primerjavi z naravnimi pogoji dosegli boljšo vezavo bakra v les, so vzorci, impregnirani s pripravkom CuEO srednje koncentracije. Pri omenjenih vzorcih, sušenih pri naravnih pogojih, smo določili, da se je izpralo iz vzorcev 1,92 % bakra, iz vzorcev, sušenih pri 50 °C pa 1,46 % bakra. Podobno razliko smo opazili tudi pri pripravku CuE najvišje koncentracije. Najvišji delež izpranega bakra iz vzorcev, sušenih pri temperaturi 50 °C smo določili pri sredstvu CuEOQ najvišje koncentracije (7,62 %) (Preglednica 9). Kakorkoli, tudi pri vzorcih, fiksiranih pri temperaturi 50 °C smo določili podoben vpliv koncentracije in sestave pripravkov na vezavo bakra, kot pri vzorcih, sušenih pri 25 °C.

**Preglednica 9: Delež izpranega bakra iz vzorcev, sušenih pri 50 °C**

Pripravek	Koncentracija	Povprečni delež izpranega Cu(%)
CuE	0,50	4,77
	0,25	2,79
	0,05	3,49
CuEO	0,50	4,42
	0,25	1,46
	0,05	7,42
CuEOQ	0,50	7,62
	0,25	3,45
	0,05	4,85

Najmanj bakra se je izpralo iz pripravkov srednjih koncentracij. Razlogi za to so že opisani v prejšnjih odstavkih. Podobno kot pri vzorcih, sušenih po standardnem postopku, smo tudi pri vzorcih, sušenih pri 50 °C opazili, da je oktanojska kislina izboljšala vezavo bakra v les (Preglednica 9), z izjemo pripravka najnižje koncentracije. Po drugi strani pa je dodajanje kvartarne amonijeve spojine in bora močno poslabšalo vezavo v les. Razlogov za to še ne znamo v celoti pojasniti.

Zvišanje temperature sušenja vzorcev na 75 °C je podobno kot pri temperaturi sušenja 50 °C, negativno vplivala na fiksacijo baker–etanolaminskih pripravkov v smrekov les. Pri vseh smrekovih vzorcih, ne glede na koncentracijo ali pripravek, se je v primerjavi z vzorci,

posušenimi pri naravnih pogojih in temperaturi 50 °C, količina izpranega bakra in s tem vezava močno poslabšala. Najnižji delež izpranega bakra pri vzorcih, posušenih pri temperaturi 75 °C, smo določili pri pripravku CuE srednje koncentracije, kjer smo določili, da se je izpralo kar 4,51 % bakra. Najvišji delež izpranega bakra iz vzorcev, sušenih pri temperaturi 75 °C, smo določili pri sredstvu CuEOQ najvišje koncentracije (14,92 %) (Preglednica 10).

**Preglednica 10: Delež izpranega bakra iz vzorcev, sušenih pri 75 °C**

Pripravek	Koncentracija	Povprečni delež izpranega Cu(%)
CuE	0,50	6,01
	0,25	4,51
	0,05	8,89
CuEO	0,50	7,46
	0,25	4,79
	0,05	12,20
CuEOQ	0,50	5,85
	0,25	6,60
	0,05	14,92

Najmanj bakra se je tudi pri vzorcih, sušenih pri 75 °C, izpralo iz pripravkov srednje koncentracije. Izjema je le pripravek CuEOQ najvišje koncentracije, kjer je delež izpranega bakra znašal 5,85 %.

Najslabšo vezavo smo opazili pri vzorcih, sušenih pri najvišji temperaturi 103 °C. Iz vzorcev se je izpralo v povprečju med 8,93 % in 20,38 % bakra. Najmanj bakra se je izpralo iz vzorcev, impregniranih s pripravkom CuEO srednje koncentracije, največ pa iz vzorcev, ki so bili prepojeni z istimi pripravki najnižje koncentracije. Menimo, da je glavni vzrok za opaženo dejstvo v tem, da je prišlo med sušenjem pri 103 °C in tudi že pri nižjih temperaturah do razgradnje lignina zaradi prisotnosti etanolamina. Domnevo potrjuje dejstvo, da se etanolamin uporablja tudi v proizvodnji celuloze kot učinkovit delignifikator (Claus s sod., 2004). Večina bakra je vezana na lignin. Med segrevanjem se ob prisotnosti etanolamina lignin razgradi v manjše topne enote, na katere se potem veže baker. Ker so te enote manjše, se baker lahko izpere iz lesa v večji meri kot sicer. To opazovanje se še dodatno podpira z

analizo topnega organskega ogljika v izbranih izpirkih. V izpirkih iz vzorcev, impregniranih s CuEO najnižje koncentracije, sušenih pri 103 °C, smo določili 99 ppm topnega ogljika, z razliko od vzorednih vzorcev, sušenih pri temperaturi 25 °C, kjer smo določili le 33 ppm topnega ogljika.

Te vrednosti nakazujejo, da je med sušenjem pri 103 °C, zaradi delovanja etanolamina zagotovo prišlo do depolimerizacije lesnih polioz, kar se odraža v večjem deležu bakra v izpirkih. Kakorkoli, to so bile preliminarne meritve opravljene le na nekaj izpirkih. Za večjo gotovost bo potrebno izvesti še več meritev in ustrezno načrtovati nov eksperiment.

**Preglednica 11: Delež izpranega bakra pri temperaturi sušenja 103 °C**

Pripravek	Koncentracija	Povprečni delež izpranega Cu(%)
CuE	0,50	14,83
	0,25	14,67
	0,05	14,85
CuEO	0,50	15,21
	0,25	8,93
	0,05	20,38
CuEOQ	0,50	12,68
	0,25	9,10
	0,05	18,79

## 5 SKLEPI

Zaščitni pripravki v različnih kombinacijah na osnovi bakra, etanolamina, bora, oktanojske kisline in QUAT-a se med seboj dobro mešajo, ob upoštevanju pravilnega vrstnega reda mešanja. Preko daljšega časovnega obdobja so stabilni in uporabni za zaščito lesa.

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

Prisotnost etanolamina in oktanojske kisline je pozitivno vplivala na vezavo bakrovih učinkovin, medtem ko je dodajanje borovih in kvartarnih amonijevih spojin vezavo nekoliko poslabšalo.

V impregviranih vzorcih, sušenih pri višjih temperaturah (75 °C in 103 °C) je bila vezava bakrovih učinkovin bistveno slabša, kot pri impregviranih vzorcih, sušenih pri nižjih temperaturah (25 °C in 50 °C). Verjeten razlog takim rezultatom je hitrejša depolimerizacija lesnih polioz, na katere se veže kompleks bakra in etanolamina (lignin, hemiceluloza, ekstraktivne snovi, ...). Glavni vzrok za depolimerizacijo je verjetno prost etanolamin.

Najučinkovitejšo vezavo smo dosegli pri pripravkih srednje koncentracije ( $c_{Cu}=0,25\%$ ). Pri bolj koncentriranih pripravkih je verjetno število reakcijskih mest premajhno, medtem ko je pri manj koncentriranih pripravkih vezava slabša zaradi nižje vrednosti pH pripravka.

## 6 POVZETEK

Les kot gradbeni material je dandanes zelo pomemben. Ima veliko možnosti uporabe, a ga omejuje njegova obstojnost. Obstojnost lesa lahko učinkovito podaljšamo z ustreznimi konstrukcijskimi rešitvami ali s kemično zaščito lesa. Eden najpomembnejših biocidov za zaščito lesa je baker. Bakrove učinkovine se brez dodatkov žal močno izpirajo iz lesa. Sprva so mu zato dodajali kromove spojine, danes pa smo jih zamenjali z amini in karboksilnimi kislinami, ki so manj škodljivi človeku in naravi.

V eksperimentu smo želeli osvetliti, kako povišana temperatura vpliva na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Pripravili smo tri različne pripravke na osnovi bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, top bora in oktanojske kisline. Smrekove vzorce smo impregnirali z vakuumskim postopkom (postopek polnih celic) ter gravimetrično določili mokri navzem.

Vzorce prepojene z zaščitnimi sredstvi smo nato sušili pri različnih temperaturah (naravno sušenje pri temperaturi 25 °C, 50 °C, 75 °C in 103 °C.). Suhim vzorcem smo zatesnili čela in jih devet dni izpirali na stresalniku.

Z rezultatov je razvidno, da se je najmanj bakra izpralo iz vzorcev, ki so bili posušeni pri sobni temperaturi 25 °C, največ pa pri tistih, sušenih pri 103 °C. Na podlagi literaturnih podatkov smo sklepali, da visoka temperatura vpliva negativno na fiksacijo bakra, saj prisotnost prostega etanolamina pospeši razgradnjo lesnih polioz, na katere se vežejo bakrove učinkovine.

## 7 VIRI

- Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar J., Varga S.Z., Takacs L. 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus sylvatica* L.) wood. Holz als Roh und Werkstoff, 57, 2: 75-76
- Allen R., Braybrook L., Glenham S., Skull A., Smith Z., Wood G. 1992. Chemical safety data sheets. Vol. 5: Flammable Chemicals. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 33-96
- Acemioglu B., Alma M.H. 2004. Sorption of copper (II) ions by pine sawdust. Holz als Roh und Werkstoff, 62: 268-272
- Biocidal Products Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L. 123, 1-63
- Claus I., Kordsachia O., Schroder N., et al. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp Holzforschung. 58. (6): 573-580 2004
- Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gradd G.M. 1989. Effects of organonitrogens and organoleads on yeasts. New Phytologist, 61, 2: 214-237
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre Science, 30, 4: 382-395
- Connell M. 2004. Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj, IRG/WP 3328: 8 str.
- Cao J., Kamdem D.P. 2004. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated southern yellow pine (*Pinus spp.*). Holzforschung: 58, 32-33
- Construction Products Directive (98/8/EC).1989: <http://europa.eu.int/comm/enterprise/construction/intrmal/cpd/cpd.htm>
- Dagarin F., Petrič M., Pohleven F., Šentjurc M. 1996. EPR investigations of interactions between ammoniacal Cu(II) octanoate and wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IGR / WP, 96-30110: 7 str.
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood – decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.
- Fleming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. Water, air and soil pollution, 44: 143-158
- Feltrin M. 2003. Vpliv aminov in karboksilnih kislin na fiksacijo bakra v zaščitenem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 53 str.
- Gupta U. 1979. Copper in the Environment. Part 1 New York, John Wiley and Sons: 215 str.

- Gorše M. 2005. Vpliv alkilamonijevega klorida na vezavo in učinkovitost bakrovih pripravkov. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 56 str.
- Greco M.A., Hrab D.J., Magner W., Kosman D.J. 1990. Cu, Zn super oksid dismutase and cooper deprivation and toxicity in *Saccharomyces cerevasiae*. *Jurnal of Bacteriology*, 37. 5: 317-325
- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservatives systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatmens. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry: A144/Aug 87-A488/Aug 87
- Häger B., Jonson G.C., Thornton J.D. 2001. The Condition, after 31 Years Exposure, of Pine Stakes Treated with Ammoniacal Cooper – Based Preservatives. *Holzforchung*, 53, 5: 299-310
- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. Thesis, London, Imperial College of science, Tehnology and Medicine: 313 str.
- Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega s CCA ali CCB pripravki zaščitenega lesa z lesnimi glivami. *Les*, 55, 4: 48-53
- Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes- -jutri. *Les*, 56, 6: 184 – 188
- Humar M. 2004a. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. *Kemija v šoli*, 16, 3: 21-26
- 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., Pohleven F. 2004. Fungicidne lastnosti 50 let starega odpadnega zaščitenega lesa. *Les*, 56, 10: 317-320
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. *Les*, 57, 3: 57-62
- Humar M., Pohleven F. 2004. Efficacy of CCA and Thanalit E treated pine fence to fungal decay after ten years in service. *Wood Research*, 49, 1: 13-20
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2005. Influence of wood species, treatment metohd and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. *Holz als Roh und Werkstoff*, v tisku
- Humar M., Pohleven F., Šentjerc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Etolamine/ Wood Preservatives. *Holzfoschung*, 57, 2: 127-134

- Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332: 91-112
- Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A spektroskopic investigation of cooper athylendiamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 99-20160: 13 str.
- Jin L. Nicholas D.D., Schultz T.P. 1990. Dimensional stabilization and decay resistance of wood treated with brown-rotted lignin and copper sulfate. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 90-3608: 12 str.
- Jecl B. 2005. Fiksacija pripravka na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in bora v impregniranem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 43 str.
- Jermer J., Ekvall A., von Bahr B., Tullin C. 2004. Waste wood management in Sweden – an update. Final Workshop COST Action E22 "Environmental Optimisation of Wood Protetcion" Lisbona – Portugal: 7 str.
- Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF – Oddelek za lesarstvo: 126 str.
- Cao J., Kamdem D.P, 2004. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA treated Southerm yellow pine (*Pinus spp.*). *Holzforchung*, 58: 32-38
- Lebow S. 2004. Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Reasidential Construction. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory Madison, Wisconsin. Prepared for Proceedings of the Environmental Impacts of Preservative – Treated Wood Conference Orlando, Florida. February 8-10, 2004: 4 str.
- Lewis R.J. 1992 Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3, New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European contries – summary of the ansver to the questionnaire – the last correction in February 1998. Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992 . Ekološke perspektive zaščitenege lesa pred škodljivci. *Nova revija*, 43, 3: 94-98
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the indutry tomorrow. *Forest products journal*, 50, 9: 12-19
- Richardson H.W. 1997. Handbook of cooper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122
- Ruddick J.N.R., Xie C. 1995. Influence of the enhanced nitrogen in ammonical copper treated wood on decay by brown and white rot fungi. *Material und Organismen*, 29, 2: 93-104



- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Ford Worth, Saunders college publishing: 507 str.
- Solvent Emission Directive (99/13/EC) 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13: 1-26
- SIST EN 113. 1996. Wood Preservatives – Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes – Determination of the toxic values: 31 str.
- SIST-TS-ENV 1250-2. Wood preservatives – Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber – Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water Brussels: 16 str.
- SIST EN 335-1/2. 1992. Durability of wood and derived materials-definition of hazard classes of biological attack-part 1 and 2: 13 str.
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. The Role of Hydrogen Bonding in Pit Aspiration. *Holzforchung*, 25, 3: 143-152
- Tascioglu C., Cooper P., Ung T. 2005. Rate and extent of adsorption of ACQ preservative components in wood. *Holzforchung*, 59: 574-580
- Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001 *Conservation of Wood Artifacts*. Berlin, Springer: 165-265
- Walker J.C.F., Butterfield B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. *Primary wood Processing; Principles and practice*. London, Chapman & Hall: 121-151
- Zabel R.A., Morrell J.J. 1992. *Wood microbiology-decay and its prevention*. New York, Academic press: 476 str.
- Zhang J., Kamdem D.P. 2000b. Interactions of copper-amine with southern pine. *Retention and Migration*. *Wood and Fibre Science*, 32, 4: 332-339
- Zhang J., Kamdem D.P. 2000a. EPR analyses of copper-amine treated southern pine. *Holzforchung*, 54, 4: 343-348

## **ZAHVALA**

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

Zahvaljujem se tudi vsem delavcem v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije za pomoč pri opravljanju kemijske analize bakra, ter vsem delavcem Biotehniške fakultete oddelka za lesarstvo, ki so mi v kakršni koli obliki pomagali pri delu.

Posebej pa se zahvaljujem svoji družini za podporo in pomoč skozi vsa leta študija.