

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boštjan JECL

**FIKSACIJA PRIPRAVKA NA OSNOVI BAKRA,
ETANOLAMINA, OKTANOJSKE KISLINE IN BORA
V IMPREGNIRANEM LESU**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2005

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boštjan JECL

**FIKSACIJA PRIPRAVKA NA OSNOVI BAKRA, ETANOLAMINA,
OKTANOJSKE KISLINE IN BORA V IMPREGNIRANEM LESU**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**FIXATION OF WOOD PRESERVATIVE COMPOSED OF COPPER,
ETHANOLAMINE, OCTANONIC ACID AND BORON IN
IMPREGNATED WOOD**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2005

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 prof.dr. Franca Pohlevna, za somentorja doc.dr. Miha Humarja in za recenzenta prof.dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Boštjan JECL

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Vs
 DK UDK 630*841.1
 KG zaščita lesa/bakrovi pripravki/koncentracija pripravkov/izpiranje bakra
 AV JECL, Boštjan
 SA POHLEVEN, Franc (mentor)/HUMAR, Miha (somentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
 KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
 ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
 LI 2005
 IN FIKSACIJA PRIPRAVKA NA OSNOVI BAKRA, ETANOLAMINA, OKTANOJSKE KISLINE IN BORA V IMPREGNIRANEM LESU
 TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
 OP VIII, 42 str., 10 pregl., 2 sl., 57 vir.
 IJ sl
 JI sl/en
 AI Največja slabost zaščitnih sredstev na osnovi bakra je, da se baker zelo slabo veže na lesne komponente. To omejuje uporabo impregniranega lesa na mestih, kjer je nevarnost izpiranja aktivnih komponent. Težave z izpiranjem so rešili z dodajanjem kromovih spojin, ki baker dobro fiksirajo v komponente lesa. Ker so kromove spojine zdravju in okolju škodljive, v zadnjem času intenzivno razvijajo okoljsko primernejše pripravke. Kot še posebej primeren fiksator se je izkazal etanolamin z dodatkom oktanojske kisline. Dokazano je, da etanolamin kemijsko reagira z lesom in bakrom ter izboljša njegovo vezavo v les, oktanojska kislina pa deluje hidrofobno. Zato smo raziskovali vpliv koncentracije novega pripravka, postopka zaščite in drevesne vrste na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. V ta namen smo vzorce 3 drevesnih vrst (bukev, smreka in bor) impregnirali z različnimi kombinacijami in koncentracijami zaščitnih pripravkov na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarne amonijeve spojine ter bora. Zaščita se je izvajala na 3 načine: s premazovanjem, potapljanjem in v impregnacijski komori. Izpiranje različno zaščitnih vzorcev je potekalo po modificirani standardni metodi SIST EN 1250/2. Delež bakra v izpirkih smo določili z atomsko absorpcijsko spektroskopijo. Ugotovili smo, da se je pri vzorcih, zaščitnih z nižjo koncentracijo ($C_{Cu} = 0,25 \%$), izpralo manj bakra kot pri vzorcih, ki so bili prepojeni z višjo koncentracijo ($C_{Cu} = 1 \%$) zaščitnega pripravka. V povprečju se je najmanj bakra izpralo iz smrekovih vzorcev, prepojenih z raztopino na osnovi bakra, etanolamina in oktanojske kisline. Najslabšo fiksacijo smo dosegli pri premazanih vzorcih.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
 DC UDC 630*841.1
 CX wood preservation/copper based preservatives/preservatives concentration/copper leaching
 AU JECL, Boštjan
 AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/HUMAR, Miha (co-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 2005
 TI FIXATION OF WOOD PRESERVATIVE COMPOSED OF COPPER, ETHANOLAMINE, OCTANOIC ACID AND BORON IN IMPREGNATED WOOD
 DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
 NO VIII, 42 p., 10 tab., 2 fig., 57 ref.
 LA sl
 AL sl/en
 AB The most important disadvantage of copper based preservatives is low copper fixation on wood components. This is an important drawback, when impregnated wood is used in conditions where leaching of active components is possible. Copper fixation used to be improved with addition of chromium compounds. Due to chromium health and environmental issues, intense researches on environmentally more friendly preservatives are going on. Combinations of ethanolamine and octanoic acid were found as suitable chromium substitutes. It has already been proven that ethanolamine reacts with wood and copper, resulting in improved Cu fixation. On the other hand, octanoic acid has hydrophobic mode of action. Therefore, the influence of concentration of newly developed preservative solutions, method of treatment and wood species on copper leaching were examined. To elucidate those questions, specimens made of spruce, pine and beach were impregnated with different aqueous solutions on the basis of copper, ethanolamine, octanoic acid, quaternary ammonium compounds and boron. Specimens were treated using 3 different procedures: brushing, dipping and vacuum treatment. Leaching was performed according to modified standard procedure SIST EN 1250/2. In comparison to the specimens impregnated with the solution of the highest concentration ($c_{Cu} = 1.0 \%$) less copper was leached from the ones impregnated with a lower concentration of preservative solution ($c_{Cu} = 0.25 \%$) On the average, the lowest percentage of Cu was leached from spruce specimens treated with aqueous solution of copper, ethanolamine and octanoic acid. Brushing of the specimens resulted in the highest leaching.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA	3
2.2 ZAŠČITA LESA	4
2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev	4
2.2.2 EU zakonodaja	5
2.3 KEMIČNA ZAŠČITA LESA	7
2.3.1 Razvrščanje kemičnih zaščitnih sredstev	7
2.3.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva	8
2.3.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva	11
2.3.2 Postopki zaščite lesa	13
2.4 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA	14
2.4.1 Baker kot element in njegovo delovanje	14
2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra	15
2.4.3 Vezava bakra v les	16
2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD	17
2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija AAS	17
3 MATERIALI IN METODE	19
3.1 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN VZORCEV	19
3.1.1 Priprava mešanic zaščitnih pripravkov	19
3.1.2 Priprava vzorcev	21
3.2 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA	21
3.2.1 Potapljanje	21
3.2.2 Vakuumski postopek	21

3.2.3	Premazovanje	22
3.2.4	Fiksacija pripravkov	22
3.2.5	Določanje navzema	22
3.3	IZPIRANJE BAKRA	23
3.4	KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA	23
4	REZULTATI	25
4.1	MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	25
4.2	DELEŽ IZPRANEGA BAKRA	29
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	32
5.1	RAZPRAVA	32
5.2	SKLEPI	35
6	POVZETEK	37
7	VIRI	38
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi ogroženosti lesa glede na izpostavitve lesa (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	3
Preglednica 2: Evropski razredi ogroženosti lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	4
Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov	19
Preglednica 4: Sestava zaščitnih pripravkov, množinsko razmerje sestavin in masna koncentracija posamezne sestavine v pripravku	20
Preglednica 5: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov po premazovanju lesenih vzorcev	26
Preglednica 6: Povprečni mokri navzemi po potapljanju vzorcev v zaščitne pripravke	27
Preglednica 7: Povprečni mokri navzem zaščitnega pripravka po vakuumiranju lesenih vzorcev	28
Preglednica 8: Delež izpranega bakra pri postopku impregnacije s premazovanjem	29
Preglednica 9: Delež izpranega bakra pri postopku impregnacije s potapljanjem	30
Preglednica 10: Delež izpranega bakra pri postopku impregnacije z vakumiranjem	31

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Povprečni navzem v odvisnosti od postopka impregnacije, drevesne vrste ter pripravka in njegove koncentracije	33
Slika 2: Delež izpranega bakra v odvisnosti od postopka impregnacije, drevesne vrste ter pripravka in njegove koncentracije	34

1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA

Zaščita lesa je dejavnost, ki obsega ukrepe za preprečevanje procesov razgradnje lesa. Njen namen je povečati odpornost in trajnost lesa ter razširiti njegovo uporabnost. Les kot konstrukcijski, gradbeni in dekorativni material, se od ostalih materialov razlikuje po svoji lepoti, toplini, naravnosti in vsestranski uporabnosti. Kot organska snov pa je podvržen vplivom biotskih in abiotskih procesov razkroja. Na izdelkih iz lesa želimo ta pojav zaustaviti z impregnacijo z zaščitnimi pripravki.

Ker pri nas prevladujejo manj odporne drevesne vrste (smreka, jelka in bukev), njihovo trajnost najbolj učinkovito podaljšamo s kemično zaščito. Najučinkovitejšo zaščito dosežemo predvsem z globinsko prepojitvijo lesa oziroma z impregnacijo. Ker kemična zaščitna sredstva lahko delujejo škodljivo na človeka in onesnažujejo okolje, si zadnja leta prizadevamo, da uporabljamo kemijsko zaščito le tam, kjer je to nujno potrebno in kjer lesa ne moremo zaščititi na drug okolju prijaznejši način. K temu je pripomogla okoljska osveščenost z vedno ostrejšimi zahtevami in standardi. To narekuje razvoj novih postopkov in naravi manj škodljivih zaščitnih sredstev, ki bodo delovala čimbolj selektivno na škodljivce in bodo ekološko razgradljiva.

Predmet intenzivnih raziskav zadnjih let je vezava bakrovih spojin v les brez dodatka kroma. Ena od možnih rešitev je uporaba vodne raztopine amoniaka. Zaradi ostrega vonja, draženja in neprimerne videza lesa, se pripravki na osnovi amoniaka niso uveljavili. Namesto amoniaka so se začeli uvajati amini. Še posebej dobro delujejo etanolamini, ki so danes že sestavina številnih komercialnih zaščitnih pripravkov za les (Cu-HDO, ACQ, Tanalith E...). Interakcij aminov in bakrovih spojin z lesom pa v celoti še ne poznamo. Znano je, da amini z lesom reagirajo in da se pripravki na osnovi bakra in etanolamina vežejo tako na lignin, kot tudi celulozo.

Namen naloge je bil raziskati vpliv koncentracije treh različnih zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina na izpiranje iz vzorcev treh drevesnih vrst. Domnevamo, da je

fiksacija zaščitnega pripravka močno odvisna tudi od postopka zaščite, zato smo uporabili postopek impregnacije, potapljanja in premazovanja.

2 PREGLED OBJAV

2.1 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA

Les kot organski material, je ves čas izpostavljen različnim biotičnim in abiotičnim dejavnikom, ki povzročajo njegovo propadanje. Abiotični so dejavniki nežive narave in delujejo mehansko, fizikalno in kemijsko. Najpomembnejši abiotični razgrajevalec je ogenj, saj uniči ogromne količine lesne mase. Biotični dejavniki so dejavniki žive narave. Mednje prištevamo bakterije, glive in insekte. Najpomembnejši biotični vzrok razgradnje lesa v našem podnebnem pasu so glive razkrojevalke lesa. V naravi je razkroj lesa nujno potreben, saj je del naravnega kroženja snovi. Za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehitel in nezaželen, zato ga želimo upočasniti.

Proces razgradnje lesa pa lahko upočasnimo z uporabo kemičnih in nekemičnih postopkov zaščite. Slednji imajo prednost zaradi dejstva, da lahko kemična zaščitna sredstva škodljivo delujejo na človeka in onesnažujejo okolje. Vrsto zaščitnega sredstva in način zaščite izberemo glede na mesto uporabe lesa in glede na drevesno vrsto. Glede na mesto uporabe ločimo pet evropskih razredov ogroženosti (SIST EN 335 – 1/2, 1992) (preglednica 1).

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

Razred ogroženosti	Izpostavitveni položaj	Vlaženje	Vsebnost vlage
I.	nad tlemi, pokrito	stalno suho	pod 20 %
II.	pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	občasno močenje	občasno nad 20 %
III.	nad tlemi, nepokrito	pogosto močenje	pogosto nad 20 %
IV.	v tleh ali vodi	stalno izpostavljen močenju	stalno nad 20 %
V.	v morski vodi	stalno izpostavljen močenju morske vode	stalno nad 20 %

Vsak izmed navedenih razredov zahteva tudi primerno stopnjo zaščite, glede na potencialne škodljivce, ki ogrožajo les v posameznem razredu ogroženosti (preglednica 2).

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

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

V četrtem razredu ogroženosti, kjer je lesni izdelek v stalnem stiku z zemljo ali vodo, je najbolj izpostavljen škodljivcem.

2.2 ZAŠČITA LESA

2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev

Zaščito lesa kot znanstveno disciplino poznamo šele dve stoletji. Vendar so se ljudje z zaščito lesa ukvarjali že veliko prej. Stare civilizacije so les namakale v morski ali osoljeni vodi in obžigale. V starem Egiptu pa so že začeli uporabljati arzen in različne anorganske soli (Na, Cl, S) za mumificiranje in zaščito predmetov, ki so jih prilagali umrlim. Tem so sledili Grki in Rimljani, ter ostale stare kulture.

Začetek industrijske zaščite lesa sega v 19. stoletje, ko so uvedli kotelske postopke in pričeli uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotno olje. Leta 1832 je Kyan uvedel postopek potapljanja lesa v živosrebrno raztopino. Leta 1838 je Moll patentiral uporabo katranskega olja. Istega leta je Bethell izumil kotelski postopek impregnacije lesa s katranskim oljem pod pritiskom (postopek polnih celic). Ta dogodek ga uvršča med začetnike industrijske zaščite lesa. Naslednje leto je Boucherie patentiral metodo, s katero je vodo v sveži beljavi lesa nadomestil z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (Humar, 2002). Velika slabost tega sredstva je bila fiksacija v les in izpirljivost bakra iz lesa. Leta 1902 je Rüpping patentiral metodo zaščite praznih celic s kreozotnim oljem. Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les pa predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Dokazal je, da se normalno topne bakrove soli z dodajanjem kroma

vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Zaradi rakotvornosti kromovih spojin naj bi jih v prihodnosti prepovedali (Zyskowski in Kamdem, 1989; Tang in Ruddick, 1994; Jiang in Ruddick, 1999; Zhang in Kamdem, 2000a; Humar in sod., 2003). Les, zaščiten s tem pripravkom, pa ni bil odporen proti insektom, predvsem termitom. Leta 1933 je indijski raziskovalec Sonti Kamesan odkril, da krom ne izboljša samo fiksacije bakra v les ampak tudi arzena. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo CCA pripravek. Arzen pa v tem pripravku ne igra le vloge insekticida, temveč tudi sekundarnega fungicida proti mnogim, na baker tolerantnim organizmom, kot so glive iz rodu *Poria*. Les po impregnaciji s CCA solmi postane rjavo zelene barve. CCA soli so učinkovite proti najpomembnejšim biološkim škodljivcem. Kasneje so zaradi strupenosti, arzen nadomestili z borom in ta pripravek poimenovali CCB. V praksi se je izkazalo, da so CCB soli posebno primerne za iglavce, kjer je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les, zaradi podaljšane difuzije borovih spojin.

Življenjska doba s CCA ali CCB zaščitenega lesa v stiku z zemljo je med 30 in 50 let, kar je odvisno od pogojev v tleh ter načina in kvalitete zaščite. Odpadni zaščiten les, ki ni več uporaben, zaradi vsebnosti strupenih težkih kovin, uvrščamo med nevarne odpadke. Sežiganje odpadnega lesa, zaščitenega z anorganskimi solmi, ni dovoljeno (Pasek in Mcintyre, 1993; Nurmi in Lindros, 1994; Humar in Pohleven, 2003).

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih letih zgodilo več sprememb kot v zadnjih dvestotih letih, predvsem na okoljski ozaveščenosti, ki je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov brez vsebnosti težkih in strupenih kovin ter topil. Na trgu je že nekaj let dostopen termično modificiran, v zadnjem času pa tudi acetiliran les. Tak les ima številne prednosti, žal pa zaenkrat večji razmah preprečuje relativno visoka cena (Preston, 2000).

2.2.2 EU zakonodaja

Ker lahko biocidi ogrožajo okolje in ljudi je področje zaščite lesa regulirano s številnimi evropskimi smernicami in direktivami. Direktiva o biocidih (Biocidal Products Directive – BPD, 1998) uvršča biocide v 23 razredov, med katerimi je tudi razred, ki pokriva zaščito

lesa (8. razred: Biocidi za konzerviranje lesa). Vanj so uvrščeni pripravki, ki jih uporabljamo za zaščito lesa pred nezaželenim obarvanjem, zaradi okužbe z glivami modrivkami in plesnimi, pred trohnenjem, pred insekti in pred gorenjem. Uporabljamo jih lahko kot preventivno, naknadno in kurativno zaščito lesa.

Za zaščito lesa BPD dovoljuje uporabo 81 učinkovin. Proizvajalci in svetovalci pa so se odločili, da osem biocidov prostovoljno umaknejo s seznama. Te učinkovine so: tributil kositrov oksid (TBTO), tributil kositrov naftenat (TBTN), deltametrin, cyfluthrin, fipronil, etanol, mlečna kislina in piridinijev klorid. Dejstvo je, da bo v prihodnosti na trgu dostopnih manj aktivnih učinkovin, kot jih je danes. Vsi zaščitni pripravki, ki vsebujejo biocide, ki jih BPD ne odobrava, bodo po 1. septembru 2006 umaknjeni s trga (BPD, 1998). Aktivne učinkovine, ki jih ni bilo na trgu pred 14. majem 2000, pa so uvrščene v skupino novih biocidov, katerih seznam ni javen. Zaradi EU direktive o organskih topilih (Solvent Emission Directive, 1999), se bo tudi zmanjšala uporaba organskih topil za zaščito lesa. Ta direktiva dopušča maksimalne navzeme topila pri zaščiti lesa 11 kg topila/m³, sicer moramo zagotoviti drag sistem za lovljenje par in recikliranje topil. To je eden izmed razlogov, da je večino organskih biocidov moč dobiti tudi v obliki vodnih emulzij.

V svetu se velika skrb posveča tudi vse večjemu odlaganju odpadnega zaščenega lesa na deponije. Odlaganje je najmanj primerna rešitev za reševanje te problematike, kajti količina biocidov v lesu je relativno majhna v primerjavi s celotnim volumenom lesa (Humar, 2004b). Evropske države so se v skladu z direktivo o odlaganju odpadkov (Landfield Directive, 1999) zavezale, da bodo omejile odlaganje biorazgradljivih odpadkov, še posebej lesa, kjer prihaja do anaerobnega razkroja polioz in tvorbe toplogrednega plina metana. Prav tako so se zavezale za prepoved prostega sežiganja zaščenega lesa, ki vsebuje visoke vsebnosti težkih kovin, arzena, kloriranih ogljikovodikov in policikličnih ogljikovodikov, kar je v skladu z direktivo o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive, 2000).

2.3 KEMIČNA ZAŠČITA LESA

Kemična impregnacija lesa je ukrep, s katerim v les pred njegovo uporabo vnesemo potrebno količino kemičnih snovi, ki ga varujejo pred lesnimi škodljivci. Ker je les hrana za številne lesne škodljivce, postane s kemično zaščito za škodljivce strupen ali vsaj odbijajoč (Kervina – Hamović, 1990).

S stališča napadenosti lesa s škodljivci delimo kemično zaščito na:

- preventivno kemično zaščito lesa (v les vnašamo zaščitna sredstva, ko ta še ni v uporabi in poškodovan),
- naknadno kemično zaščito lesa (ko želimo poprej impregniranemu lesu ali neimpregniranemu lesu podaljšati trajnost),
- represivno kemično zaščito lesa (zaščito lesa izvajamo, ko je les že napaden z lesnimi škodljivci).

Pred postopkom kemične zaščite lesa je potrebno izbrati pravilno kemično sredstvo in ustrezen postopek, s katerim sredstvo vnesemo v les. Tudi najboljše kemično sredstvo je brez učinka, če ni dovolj globoko in v zadostni količini preprijilo lesa.

2.3.1 Razvrščanje kemičnih zaščitnih sredstev

Glede na vrsto kemične spojine lahko zaščitna sredstva za les razdelimo na organska in anorganska. Po delovanju pa na insekticide, fungicide in sredstva s kombiniranim delovanjem (Kervina – Hamović, 1990).

Ker lahko kemična zaščitna sredstva delujejo škodljivo na človeka in onesnažujejo okolje, si zadnja leta prizadevamo, da uporabljamo kemično zaščito le tam, kjer je to nujno potrebno in kjer lesa ne moremo zaščititi na drug okolju prijaznejši način. K temu je pripomogla okoljska osveščenost z vedno ostrejšimi zahtevami in standardi, zaradi katerih kemična zaščitna sredstva zadnje čase doživljajo korenite spremembe, in nove uveljavitve glede delitev (Pohleven in Petrič, 1992):

- klasična kemična zaščitna sredstva,
- novejša kemična zaščitna sredstva,

- kemična sredstva v razvoju – v zadnjem času je večina raziskav usmerjenih v razvoj novih postopkov zaščite lesa in novih zaščitnih sredstev, ki so okolju prijaznejša in neškodljiva človeku.

2.3.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva

Med klasična kemična zaščitna sredstva prištevamo:

- kreozotno olje,
- bakrov sulfat,
- zaščitna sredstva na osnovi kroma,
- zaščitna sredstva na osnovi bora,
- kovinske naftenate,
- lindan in
- pentaklorofenol (PCP)

Kreozotno olje je kompleksen produkt, ki je bil pridobljen s suho destilacijo premogovega katrana. Danes ga pridobivajo tudi z destilacijo nafte. Zmesi vsebujejo veliko okolju škodljivih snovi (fenoli, antracen, piren, naftaleni, katranske kisline...). Zelo pogosto se je katransko olje uporabljalo za impregnacijo železniških pragov in drogov. Ima dobre fungicidne in insekticidne lastnosti, je netopen v vodi in se iz lesa praktično ne izpira. Pomanjkljivost kreozotnega olja je sproščanje strupenih hlapov med postopkom impregnacije, ter po uporabi predstavlja posebni odpadek. V Sloveniji je uporaba kreozotnega olja za zaščito lesa dovoljena, če je koncentracija benzo[a]pirenov nižja od 50 ppm.

Bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) ali modra galica se za zaščito lesa uporablja že od leta 1742. Je fungicid modre barve, izpirljiv in deluje nekoliko korozivno. Uporablja se kot samostojni fungicid ali pa v kombinaciji z drugimi solmi (kromove, arzenove, borove...) in je najbolj razširjeno sredstvo v agronomiji in lesarstvu. Deluje na nivoju membrane gliv, prav tako pa vpliva na encimatske procese gliv. Glive iz rodu *Poria* in *Antrodia* pa so nanj postale odporne. S testi na podganah je bilo ugotovljeno, da zaužite doze (LD_{50} (oralno,

podgane) do 500 mg/kg telesne teže povzročijo hujšanje, zaužite doze do 960 mg/kg pa že povzročijo resne okvare notranjih organov (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992).

Zaščitna sredstva na osnovi kroma: v to skupino spadajo sredstva iz sistemov baker – krom – arzen (CCA), baker – krom – bor (CCB), baker – krom – fosfor (CCP), baker – krom – fluoroborat (CCFB). V navedenih kombinacijah služi krom kot sredstvo za vezavo biocidnih substanc v lesu. Šestvalentni kromovi ioni pri izdelavi teh zaščitnih sredstev in postopkih impregnacije, so močno strupeni in pomenijo veliko nevarnost za človeka in okolje. V stiku z lesom pa se ti ioni hitro reducirajo v netoksično in nekancerogeno trivalentno obliko. Problem lahko zopet nastane pri mikrobiološki razgradnji lesa, ko krom preide v šestvalentno obliko (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morell, 1992; Eaton in Hale, 1993). Zaradi prisotnosti kroma je fiksacija zaščitnega sredstva v les zelo dobra in trenutno zanj še ni primerne nadomestila. Manj toksična zaščitna sredstva se slabše vežejo v les in se iz njega bolj izpirajo. Tako se poveča vnos škodljivih snovi v okolje.

Zaradi kancerogenosti so uporabo kromovih spojin za zaščito lesa močno omejili, na Danskem pa celo prepovedali. Pričakujemo, da bo tudi v drugih državah EU uporaba teh pripravkov strožje regulirana (Pohleven, 1998).

Zaščitna sredstva na osnovi bora so predvsem borova kislina in borati. Te snovi delujejo toksično na večino ksilofagnih insektov in gliv. So brez vonja, ne izparevajo in po impregnaciji ne spremenijo mehanskih lastnosti ter naravne barve lesa, povečajo pa protipožarno odpornost. Za doseganje dobre odpornosti proti ognju pa potrebujemo višje navzeme bora kot je potreben za zaščito lesa proti glivam in insektom (Envirotech Ventures International, 2002). Toksičnost borovih spojin je za sesalce minimalna in je primerljiva s toksičnostjo običajne kuhinjske soli. LD₅₀ je v povprečju 3500 mg/kg testnih živali. Njihova največja pomanjkljivost je slaba vezava in posledično velika izpirljivost iz lesa. Zato se lahko uporabljajo za zaščito izdelkov v pokritih prostorih, ki niso izpostavljeni izpiranju.

V zadnjih 15 letih se uporablja nov, dokaj preprost in učinkovit postopek zaščite lesa s trimetilboratom (ester borove kisline – TMB). Les je v komori s pod pritiskom izpostavljen

param trimetilborata. V lesu trimetilborat reagira z vodo. Pri tem nastane borova kislina, kot stranski produkt pa se sprošča metanol, ki ga lahko ponovno uporabimo za sintezo novega pripravka (1):



Prednost postopka je večja okoljska sprejemljivost. Obdelan les je po končanem postopku suh in primeren za takojšen transport in nadaljnjo obdelavo. To pomeni, da s tem postopkom skrajšamo čas impregnacije lesa (Thompson, 1991). Med samim potekom zaščite pa ni opaziti večjih dimenzijskih sprememb (Solo-Gabriele in sod., 2000). Žal pa se borove spojine, v kolikor ne zaščitimo lesa tudi s površinskimi premazi, iz njega izpirajo.

Kovinski naftenati so spojine kovin s ciklopentanskimi in cikloheksanskimi kisljinami. Delujejo kot fungicidi in termiticidi. Najpogosteje uporabljamo bakrov naftenat, ki les obarva modro–zeleno, cinkov naftenat, ki je brezbarven, rjavo pa les obarva železov naftenat. So vodoodbojna in za človeka manj toksična zaščitna sredstva. Slaba stran naftenatov je, da ne delujejo insekticidno, da obarvajo les ter so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992).

Lindan (gama–heksaklorocikloheksan, gama–HCH) je izrazit želodčni strup in respiratorni insekticid, ki deluje preko dihal. Uporablja se za preventivno in kurativno zaščito lesa pred insekti v kombinaciji s fungicidi. Dobro penetrira v les in je nekoliko koroziven. Zaradi njegove stabilnosti, kancerogenosti in vpliva na plodnost, je pri nas od leta 1988 prepovedan.

Pentaklorofenol (PCP) je kristalna sol, topna v mineralnih oljih in organskih topilih. Ima odlično fungicidno in delno insekticidno delovanje ter dobro sposobnost vezave v les. Je najučinkovitejše odkrito fungicidno sredstvo. Zaradi škodljivih vplivov na človeka ni primeren za notranjo uporabo. V Evropi so, zaradi kancerogenosti, njegovo uporabo močno omejili ali prepovedali. Pri nas je njegova uporaba prepovedana že od leta 1989.

2.3.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva

Pri razvoju novega zaščitnega sredstva je potrebno posebno pozornost posvetiti topilom. Okoljsko najprimernejše topilo je voda. Ker se mnogo aktivnih komponent zaščitnih sredstev ne raztaplja v vodi, se uporabljajo tudi druge rešitve. Z ekološkega vidika so naravna topila, kot so terpentinsko olje in alkoholi, bolj primerna od sintetičnih (Pohleven in Petrič, 1992).

Med novejša kemična zaščitna sredstva prištevamo:

- piretrine in piretroide,
- triazole,
- izotiazolone,
- bakrov kompleks Cu – HDO,
- alkilamonijeve spojine
- bakrov – 8 – oksikinolat,
- karbamati (IPBC = 3-jodo-2propinil butil karbamat),
- fluorofosfati (dinatrijev fluorofosfat, bakrov natrijev fluorofosfat)

Piretrini in piretroidi:

Piretrini so naravni biocidi, ki so zelo učinkoviti za širok spekter žuželk. So mešanica šestih estrov krizantemske ali piretrinske kisline. Ker so manj strupeni za sesalce, se poleg zaščite lesa uporabljajo tudi v kmetijstvu, hortikulturi in veterini. Njihova največja pomanjkljivost je nestabilnost v lesu. Poleg tega pa je njihovo pridobivanje bistveno dražje kot sinteza piretroidov. Pojavlja pa se nova alternativa pridobivanja piretrinov s pomočjo rastlinskih tkivnih kultur bolhača (*Tanacetum cinerariifolium*), ki bi naj bila cenejša, vendar je še v začetnih fazah aplikacije. Piretroidi so sintetični piretrini, za katere je značilna visoka stopnja kontaktne toksičnosti za vrsto ksilofagnih insektov in dobra obstojnost v lesu. So šibkega vonja in biološko razgradljivi. Najpogosteje uporabljena sintetična piretroida sta deltametrin in permetrin, ki ju najdemo v večini insekticidov, ki jih uporabljamo tudi doma (Biokil, Pips, Belles, Belocid...). Piretroidi so uspešno nadomestili prepovedani Lindan, saj so učinkoviti že v manjših koncentracijah, so manj toksični za

sesalce ter ne prihaja do bioakumulacije v organizmih, kot na primer pri Lindanu (Unger in sod., 2001). Zelo strupeni pa so za vodne organizme.

Triazoli so fungicidi, ki so v zaščitnih sredstvih za les zelo uspešno nadomestili prepovedan pentaklorofenol. V les dobro penetrirajo in se iz njega ne izpirajo. Topni so v vodi in organskih topilih ter kompatibilni z insekticidi iz skupine piretroidov. Toksikološki podatki kažejo, da je sredstvo ekološko sprejemljivejše kot pentaklorofenol. Problem triazolov je biorazgradljivost ter visoka škodljivost za vodne organizme. Za zaščito lesa se najpogosteje uporabljata vodotopni propiconazol ter v organskih topilih topen tebuconazol, ki sta stabilna in se ne izpirata iz lesa (Unger in sod., 2001).

Izotiazoloni predstavljajo obetavne aktivne spojine. Imajo dobre fungicidne in baktericidne lastnosti, nekateri izotiazoloni pa delujejo tudi insekticidno. So nizko toksični za sesalce in biološko razgradljivi, kar jih uvršča med okolju prijaznejše biocide za zaščito lesa.

Bakrov kompleks Cu – HDO uvrščamo med fungicide in je v alkalnem okolju topen v vodi, v kislem pa izpade kot netopna sol. V les se veže s kristalizacijo zaradi spremembe vrednosti pH impregniranega lesa. Zato ne potrebuje komponente za fiksacijo. Aktivne sestavine zaščitnega sistema so bakrov oksid (CuO) 61,5 %, borova kislina (H₃BO₃) 24,5 % in bakrov HDO 14 %. Cenovno je ta pripravek povsem primerljiv s klasičnimi pripravki in predstavlja alternativo klasičnim sredstvom na osnovi baker – krom (Unger in sod., 2001; Lebow, 2004).

Alkilamonijeve spojine (AAC) delimo v dve skupini zaščitnih snovi. V prvo spadajo primarni, sekundarni in terciarni amini. V drugo pa kvartarne amonijeve soli. Alkilamonijeve spojine so, zaradi prepovedi uporabe kromovih soli, začeli dodajati vodotopnim bakrovim spojinam (bakrov sulfat ali bakrov hidroksid) za boljšo fiksacijo v les. Prednost te kombinacije je, da lahko tako zaščiten les uporabljamo tudi v stiku z zemljo (drogovi), večino pa se uporablja za konstrukcijske izvedbe (ostrešja, ograje). Dandanes se AAC veliko uporabljajo, ker imajo nizko toksičnost za sesalce, delujejo fungicidno, baktericidno, termicidno in algicidno (Humar, 2004a).

Karbamati (IPBC = 3-jodo-2-propilbutil karbamat) delujejo fungicidno in insekticidno, ter se v lesu dobro fiksirajo. Uporabljajo se večinoma za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva. Nevarno je le izhajanje joda pri impregnaciji, saj nekoliko draži kožo in oči. Veljajo za enega okoljsko najprimernejših fungicidov (Humar, 2004a).

2.3.2 Postopki zaščite lesa

S postopki zaščite lesa želimo doseči čim boljšo penetracijo zaščitnega sredstva v les. Pri enostavnih postopkih je impregnacija slabša kot če uporabimo zahtevnejše postopke impregnacije (Kervina-Hamović, 1990). Postopki so naslednji:

- Premazovanje je najbolj preprost in znan postopek zaščite lesa. Zaščitno sredstvo prodre v les le nekaj milimetrov, odvisno od vrste pripravka in stanja lesa.
- Brizganje daje podobne rezultate kot premazovanje. Prednost je v tem, da z njim lahko vnesemo sredstvo v razpoke lesa, ga lažje izvajamo in je hitrejši. Večje pa so izgube sredstva in bolj onesnažuje okolje.
- Oblivanje je postopek, ki ga lahko izvajamo ročno ali pa v posebnih kanalih. Z oblivanjem dosežemo samo površinsko zaščito, kar ne zadošča za les, ki je namenjen zunanji uporabi.
- Potapljanje je dokaj dolgotrajen postopek, ki ga lahko izvajamo doma v preprostih sodih ali pa industrijsko v bazenih. Les potapljamo pod gladino zaščitnega sredstva.
- Osmozni postopek se uporablja za zaščito sveže hlodovine. Lesu odstranimo skorjo in prvo letnico, nato pa ga premažemo z zaščitno pasto anorganskih soli. Sredstvo prodira iz zunanosti v notranjost zaradi difuzije, z mesta večje na mesto manjše koncentracije.
- Boucherie postopek se je v preteklosti pogosto uporabljal za zaščito popolnoma svežega lesa (hlodovina). Neolupljenemu lesu so v beljavi zamenjali sokove z vodotopnim pripravkom.
- Kotelski postopki: princip vseh kotelskih postopkov je kombinacija vakuumu in nadtlaka, v določeni višini in trajanju. S temi postopki dosežemo globinsko prepojitev lesa. Najbolj znani so:
 - Bethellov postopek – celice so po impregnaciji polne - postopek polnih celic.

- Rüpingov postopek – z začetnim nadtlakom dosežemo izpodrivanje sredstva iz celic lesa. Po impregnaciji so celice prazne - postopek praznih celic.
- Lowryev postopek – podoben je Rüpingovemu postopku, le da ni začetnega nadtlaka. Les zalijemo in impregnacija poteka pri nadtlaku.
- Postopek dvojnega vakuuma – vakuum vzpostavimo dvakrat pri čemer dosežemo višji navzem.
- Oscilacijski postopek – temelji na izmenjavanju vakuuma in nadtlaka do 300 krat.
- Plinski postopek ali postopek s TMB (trimetilboratom)
- Superkritični postopek – kot medij uporabimo superkritični ogljikov dioksid. Les je po impregnaciji suh in ga lahko takoj obdelujemo.

2.4 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA

2.4.1 Baker kot element in njegovo delovanje

Baker je eden izmed sedmih bistvenih elementov, ki so potrebni za rast rastlin in gliv (Pohleven in sod., 1994). Pomemben je za delovanje metabolnih procesov gliv. Poznanih je vsaj trideset encimov v katerih nastopa. Baker je pogosto udeležen element v zemeljski skorji in je prehodni element s tremi možnimi oksidacijskimi števili: Cu(0), Cu(I), Cu(II). Oblika, v kateri bo element nastopal, je odvisna od mnogih faktorjev, kot so: pH, redoks potencial, vrste tal in sedimentov, trdota vode ter prisotnost organizmov (Flemming in Trevors, 1989).

Znano je, da višje koncentracije spojin bakra delujejo fungicidno (Gupta, 1979) in da mora biti za fungicidno delovanje bakrova aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot zaloga, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološko aktivno obliko. Kljub dolgi in množični uporabi bakrovih biocidov v fungicidne namene, njihovo delovanje na glive še ni v celoti znano (Richardson, 1997). Baker pa lahko pri višjih koncentracijah v živih celicah povzroča hude posledice, tako da z oksidacijo funkcionalnih skupin blokira delovanje encimov (Lukens, 1971) in s tem negativno vpliva na permeabilnost membrane celic (Hughes, 1999). Stopnja okvare je odvisna od organizma, oblike bakrove spojine in njene koncentracije ter različnih fizikalno

kemijskih vplivov. Pri večini zastrupitev se najprej poškodujejo celične membrane, kasneje pa v celico vdrejo še ostale strupene snovi iz okolice (Cooney in sod., 1989).

2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra

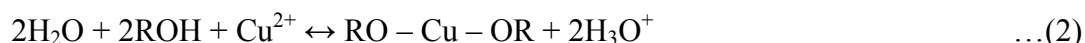
Pripravki, ki vsebujejo baker, se že več kot 150 let uporabljajo v zaščiti lesa. Letno se v ta namen po svetu porabi več kot 25.000 ton bakrovih snovi (Hughes, 1999; Preston, 2000). Za bakrove spojine velja, da se njihova poraba ne zmanjšuje, ampak celo narašča, za kar je več razlogov:

- bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah strupeni za glive, bakterije in alge, na višje rastline pa ne delujejo strupeno. V nizkih koncentracijah je baker celo nujno potreben za njihov pravičen razvoj (Gupta, 1979),
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in relativno varna v primerjavi z ostalimi biocidi (Richardson, 1997),
- prepoved oziroma omejitev uporabe nekaterih klasičnih zaščitnih sredstev za les, zaradi strupenosti ali njihove okoljske neprimernosti (pentaklorofenol, DDT, Lindan) (Pohleven, 1998),
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezana večja potreba po zaščitnem lesu (Richardson, 1997).

Še vedno največja slabost zaščitnih sredstev na osnovi bakra je njihovo izpiranje iz lesa. Zaradi nezaželenosti kromovih spojin se iščejo nadomestila za izboljšanje vezave bakra v les, ne da bi s tem zmanjšali okoljsko primernost pripravka. Ena od možnih rešitev je uporaba vodne raztopine amoniaka (Pohleven in sod., 1994; Dagarin in sod., 1996). Zaradi ostrega vonja, draženja in neprimerne videza lesa, se pripravki na osnovi amoniaka niso uveljavili. Namesto amoniaka so se začeli uvajati amini (Tang in Ruddick, 1994; Zhang in Kamdem, 2000a). Amini pa bi naj po impregnaciji iz lesa izpareli, pri čemer naj bi se v lesu tvorile slabo topne bakrove spojine. Zadnje ugotovitve pa kažejo, da omenjena sredstva z lesom tudi reagirajo, še posebej etanolamin, ki ga že uporabljamo v nekaterih komercialnih zaščitnih pripravkih. Večina bakra naj bi se pri tem sistemu vezala na lignin, nekaj naj bi ga reagiralo z ekstraktivi in hemicelulozami, najmanj pa s celulozo (Humar in sod., 2003).

2.4.3 Vezava bakra v les

Baker zelo pogosto uporabljamo kot bakrov(II) sulfat ali bakrov(II) oksid. Oba se zelo slabo vežeta na lesne komponente, ker z njimi ne reagirata. Pri tem pride le do adsorpcije, zato se hitro izpereta. Za izboljšanje vezave dodajamo pripravkom krom ali pa amine (Hughes, 1999), ki omogočajo, da pride do reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami na komponentah lesa, kot prikazuje enačba (2):



Posledica te reakcije je znižanje pH vrednosti raztopine oziroma njeno zakisanje med postopkom impregnacije lesa (Hughes, 1999). Od pH vrednosti raztopine in koncentracije bakra pa je odvisna količina adsorbiranega bakra. Če je koncentracija bakra v raztopini nizka, je pH vrednost raztopine bliže nevtralnim vrednostim, raztopina postane manj kislina in del bakra se med impregnacijo ne adsorbira, temveč obori v obliki bakrovega hidroksida. K temu pripomore tudi les, ki je rahlo kisel in ima veliko pufersko kapaciteto (Albert in sod., 1999).

Znano je, da se ob prisotnosti kroma v zaščitnem sredstvu zelo dobro izboljša vezava bakrovih pripravkov v les. Postopek vezave ali fiksacije zaščitnega sredstva v les je razdeljen na tri časovna območja (Eaton in Hale, 1993):

- prva reakcijska cona je zelo kratkotrajna,
- druga reakcijska cona lahko včasih izostane oziroma je lahko zelo kratka pri čemer se lahko ves krom obori ali se veže z ligninom,
- v tretji reakcijski coni pa v glavnem poteka redukcija kromovih ionov na celuloznih molekulah.

V primerjavi s krom bakrovimi pripravki, je zelo malo znanega o vezavi in reakciji amina, bakra in lesa. Kemijsko so amini derivati amoniaka in nastanejo z zamenjavo enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali. Ker so zaščitni pripravki za les z bakrom in amini razmeroma novi, so preučevanja osredotočena predvsem na fiksacijo pripravka v les

(Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 1999). Pri tem zaščitnem pripravku so možne tri oblike fiksacije v les (Jin in Archer, 1991):

- 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 se amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972).

Zadnja razlaga se nanaša na zaščitna sredstva na osnovi močno hlapnega amoniaka, kar pa ne velja za manj hlapne amine, ki imajo višje vrelišče. Raziskave zaščitnih sredstev na osnovi amoniaka so pokazale, da ves ne izpari iz lesa in da ga nekaj reagira z lesom (Ruddick in Xie, 1995). Del, ki ostane pa je koordiniran na baker (Pohleven in sod., 1994; Humar, 2002).

Pomembno vlogo pri vezavi bakrovih zaščitnih pripravkov na osnovi aminov pa ima pH vrednost raztopine. Od nje je odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Višja pH vrednost pripravka povečuje absorpcijo bakra ter vpliva na enakomernejšo porazdelitev zaščitnega sredstva po celični steni (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000b). Pri nižjih pH vrednostih so bile pri hemicelulozi identificirane kislinske skupine kot primarna mesta za ionsko izmenjavo, medtem ko velja lignin za pomembno mesto ionske izmenjave pri višji pH vrednosti (Pizzi, 1982; Cooper, 1991)

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). Najpomembnejša prednost te metode je hitro in enostavno merjenje, ki nam omogoča primerljivost rezultatov. Velika občutljivost pa nam omogoča določanje vseh elementov v območju 185,0 do 852,0 nm absorpcijskih črt. Kljub dobrim lastnostim AAS, jo danes vse bolj izpodriva emisijska atomska spektroskopija s sklopljeno plazmo (ICP–AAS).

Pri AAS izkoriščamo lastnost atomov, da njegovi elektroni na zunanjih orbitalah pri določenih pogojih prehajajo v višje energijske nivoje. Atomi absorbirajo elektromagnetno valovanje (svetlobo določene valovne dolžine), ki ima energijo potrebno za prehod elektrona na višji nivo. Svetlobi se pri prehodu skozi medij pri takem pogoju zmanjša intenziteta, kar zaznamo kot rezultat.

Zvezo med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe prikazuje Beerov zakon (3):

$$A = \log(P_0 / P) = a \times b \times c \quad \dots(3)$$

P_0intenziteta vpadne svetlobe

Pintenziteta izhodne svetlobe

aabsorptivnost

bdolžina poti

ckoncentracija medija

Aabsorbanca

Ta pogoj velja le za nižje koncentracije. Pri višjih pa 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
- gorilnik
- fotopomnoževalka
- računalnik kot dekodeer

3 MATERIALI IN METODE

Za preizkušanje vezave bakrovih pripravkov v les smo uporabili mešanice zaščitnih pripravkov, sestavljenih iz bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, oktanojske kisline ter borove spojine (topbor) v različnih koncentracijah. S tremi različnimi postopki smo zaščitili vzorce (postopek polnih celic, potapljanje, premazovanje) izdelane iz bukovine, smrekovine in borovine. Po enomesečnem kondicioniranju smo vzorce izpirali v skladu z modificirano standardno metodo SIST EN 1250/2 (ECS, 1994). V izpirkih smo nato z atomsko absorpcijsko spektroskopijo določili koncentracijo bakra ter tako ugotavljali njegovo fiksacijo.

3.1 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN VZORCEV

3.1.1 Priprava mešanic zaščitnih pripravkov

Na podlagi predhodnih raziskav (Artiček, 2004; Gorše, 2005) smo pripravili tri različne zaščitne pripravke. Odločili smo se za pripravke, ki nam omogočijo največ informacij o vezavi bakra v les. Uporabljene sestavine v pripravkih so predstavljene v preglednici 3.

Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov

Sestavine	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa (g / mol)	Oznaka
Bakrov(II) sulfat	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	MERCK	PA	249,0	CuS
Etanolamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,1	EA
Kvartarna amonijeve 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

* alkil dimetil benzil amonijev klorid (QUAT)

Masne koncentracije posameznih sestavin smo določili glede na končno 1 % koncentracijo bakra. Pripravili smo po 4000 ml posameznega zaščitnega pripravka. Izračunano maso

posamezne sestavine za določen zaščitni pripravek smo z analitsko tehtnico zatehtali v čašo in prilili destilirano vodo. Pripravili smo tri različne kombinacije zaščitnih pripravkov z 1 % koncentracijo bakra (preglednica 4). Zaradi boljšega mešanja sestavin smo še posebej določili vrstni red dodajanja posameznih učinkovin:

- $\text{CuS6EAQBO} = \text{EA} + \text{DV} + \text{Q} + \text{DV} + \text{CuS} + \text{O} + \text{B} + \text{DV}$
- $\text{CuS6EAO} = \text{EA} + \text{DV} + \text{CuS} + \text{O} + \text{DV}$
- $\text{CuS6EA} = \text{EA} + \text{DV} + \text{CuS} + \text{DV}$

Preglednica 4: Sestava zaščitnih pripravkov, množinsko razmerje sestavin in masna koncentracija posamezne sestavine v pripravku

Kombinacije raztopin	Sestavina	Množinsko razmerje*	Masna koncentracija (g / L)
CuS6EAQBO	bakrov(II) sulfat		39,3
	etanolamin	6 : 1	57,7
	QUAT	1 %**	10
	topbor	1 : 1	8,1
	oktanojska kislina	1 : 1	22,7
CuS6EAO	bakrov(II) sulfat		39,3
	etanolamin	6 : 1	57,7
	oktanojska kislina	1 : 1	22,7
CUS6EA	bakrov(II) sulfat		39,3
	etanolamin	6 : 1	57,7

* množinsko razmerje med navedeno komponento in Cu oziroma $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

** raztopina je vsebovala 1 % spojine QUAT

Na koncu smo vse tri kombinacije zaščitnih pripravkov postavili na magnetni mešalnik in mešali toliko časa, da so se sestavine dobro premešale ter raztopile. Zaščitne pripravke nižjih koncentracij ($c_{\text{Cu}} = 0,25 \%$), smo pripravili z redčenjem.

Pri pripravi zaščitnih pripravkov za impregnacijo smo uporabili naslednje pripomočke:

- pipeta za doziranje (50 μl BRAND, W. Germany, 100 μl p.),
- rokavice,
- žlička,
- kapalka (1 ml, PLASTIBAND),
- čaše (200 in 2500 ml)
- tehtnica (natančnost $\pm 0,01\text{g}$, Sartorius, Železniki) in
- magnetno mešalo (IKA colorsquid).

3.1.2 Priprava vzorcev

Vzorci za izpiranje smo naredili po zahtevah standarda SIST EN 113 (1996). Vzorci so bili zdravi, brez grč in razpok, madežev, smolnih kanalov, trohnobe, mehanskih poškodb ali drugih vidnih napak. Za testiranje smo pripravili vzorce velikosti $(50 \pm 0,5) \text{ mm} \times (25 \pm 0,5) \text{ mm} \times (15 \pm 0,5) \text{ mm}$ iz beljave lesa bukovine, borovine in smrekovine s potekom letnic pod kotom 45° na osnovno ploskev. Vlažnost vzorcev je bila med seboj primerljiva. Pred postopkom impregnacije smo jih obrusili. Skupno smo pripravili 540 vzorcev, 180 vzorcev na posamezno drevesno vrsto. Vse vzorce smo oštevilčili in oblikovali serije glede na drevesno vrsto:

- vzorci iz beljave bukovine (številke vzorcev od 1 – 180),
- vzorci iz beljave smrekovine (številke vzorcev od 201 – 380),
- vzorci iz beljave borovine (številke vzorcev od 401 – 580).

3.2 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA

3.2.1 Potapljanje

Čaše, ki smo jih uporabljali za impregnacijo, smo predhodno označili, glede na uporabljen zaščitni pripravek (preglednica 4) in njegovo koncentracijo. Pred impregnacijo smo vzorce stehali na 0,0001 g natančno. Za potapljanje smo potrebovali 18 čaš, v katere smo zložili 60 vzorcev iz bukovine, smrekovine in borovine. Za vsak zaščitni pripravek določene koncentracije smo pripravili po tri čaše z desetimi vzorci. V posamezno čašo smo vstavili vzorce le ene drevesne vrste. Vzorce v čašah smo obtežili in prelili s 400 ml pripravka. Les smo potapljali 24 ur. Po končanem potapljanju smo vzorcem gravimetrično določili mokri navzem.

3.2.2 Vakuumski postopek

Impregnacija je potekala po postopku polnih celic v vakuumsko/tlačni komori proizvajalca Kambič. Postopek priprave, tehtanje in vstavljanje vzorcev ter količina uporabljenega pripravka je primerljiva s potapljanjem. V komoro smo vstavili po šest čaš hkrati, jo zaprli in vzpostavili podtlak 0,7 bara. Pri višjem podtlaku bi lahko prišlo do vrenja zaščitnega pripravka. Vakuum smo vzdrževali 30 minut, nakar smo pritisk v komori izenačili z

zunanjim, vzorce pa pustili potopljene še nadaljnjih 90 minut. Skupni čas impregnacije vzorcev je znašal dve uri. Po končanem postopku smo vzorce ponovno stekali in izračunali količino navzetega impregnacijskega sredstva.

3.2.3 Premazovanje

Za premazovanje smo pripravili 200 ml posameznega zaščitnega pripravka. Premazovanje je potekalo tako, da smo vsak vzorec stekali, nato s čopičem premazali tangencialne in radialne površine (čela so ostala nezaščitena), ter ponovno stekali. Z enim zaščitnim pripravkom določene koncentracije smo premazali 30 (3×10) vzorcev različnih drevesnih vrst. Premazani vzorci so se sušili en dan, zatem smo pa postopek ponovili. Mokri navzem smo izračunali tako, da smo sešteli navzema po vsakem premazovanju.

3.2.4 Fiksacija pripravkov

Po končani impregnaciji so sledili štirje tedni fiksacije pripravkov v les. Vzorce smo sušili pri sobni temperaturi in normalni zračni vlažnosti. Med sušenjem smo imeli prva dva tedna vzorce pokrite, da ne bi prišlo do prehitre osušitve in s tem slabše fiksacije pripravka v les. Proti koncu drugega tedna smo jih začeli postopno odkrivati, v zadnjih dveh tednih pa so se vzorci sušili v odprtih komorah.

3.2.5 Določanje navzema

Navzem je količina zaščitnega pripravka, ki jo les vpije pri postopku impregnacije in ga izražamo v enotah, ki so odvisne od oblike lesnega izdelka. Poznamo mokri in suhi navzem. Mokri navzem izraža celotno količino vpitega zaščitnega pripravka skupaj s topilom, pri suhem navzemu pa izražamo navzem suhih snovi, ko topilo odpari. Mokri navzem smo določili gravimetrično (4).

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

$r^{(V)}$... celotni navzem zaščitnega pripravka na volumen lesa v kg/m^3

m_1 ... masa vzorca pred impregniranjem v kg

m_2 ... masa vzorca po impregniranju v kg

V ... volumen vzorca v m³

Vzorcem smo določili tudi vsebnost navzetega bakra v posameznem vzorcu. Izračunali smo jo iz razlike mas vzorcev pred impregnacijo in po njej. Pri tem smo upoštevali različne koncentracije pripravka (5).

$$\text{Navzem Cu v vzorcu} = (m_2 - m_1) \times (c_{\text{Cu}} / 100) \quad [\text{g}] \quad \dots(5)$$

m₁ ... masa vzorca pred impregniranjem v g

m₂ ... masa vzorca po impregniranju v g

c_{Cu} ... koncentracija Cu v pripravku v %

3.3 IZPIRANJE BAKRA

Izpiranje bakra smo izvedli po prirejeni standardni laboratorijski metodi SIST EN 1250/2 (ECS, 1994). Posušnim impregniranim vzorcem smo pred izpiranjem zaščitili čela z raztaljenim parafinom. Zaradi boljše zaščite smo raztaljeni parafin nanесли dvakrat. Med desetimi vzorci smo jih naključno izbrali šest, ter jih zložili v dve čaši, po tri vzorce v vsako in jih obtežili. Vzorce v čašah smo prelili s 300 ml destilirane vode ter jih postavili na električni stresalnik (ISKRA STR – 30, TJ). Stresali smo jih s frekvenco 55 nihajev na minuto. Destilirano vodo smo menjavali vsak dan, sedem dni zapored. Izprano vodo smo zbirali v plastenkah, na koncu pa od vsakega zbranega izpirka odvzeli 50 ml vzorca za kemijsko analizo. Vzorce smo do analize hranili v zamrzovalni skrinji pri temperaturi -20 °C.

3.4 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 2 ppm (območje meritev). Kemijsko analizo bakra z AAS metodo smo opravili v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije. Podatke pridobljene z AAS smo pomnožili s faktorjem redčenja in dobili

celotno količino izpranega bakra, ki smo ga primerjali s celotnim navzemom bakra v vzorcih.

4 REZULTATI

4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Po impregnaciji smo vzorcem gravimetrično določili mokri navzem, ki nam pove koliko zaščitnega pripravka je prodrlo v les. Kot smo pričakovali, je bil navzem v največji meri odvisen od postopka impregnacije, vrste in koncentracije zaščitnega pripravka in vrste lesa. Najvišje povprečne navzeme smo dosegli pri vzorcih, ki smo jih impregnirali s pomočjo vakuumu (588 kg/m^3), sledilo je potapljanje (404 kg/m^3), najnižje navzeme pa smo dobili pri premazovanju (57 kg/m^3).

Iz podatkov lahko vidimo, da so bili povprečni navzemi pri premazovanju, ne glede na kombinacijo raztopin in koncentracijo, največji pri vzorcih iz borovine (55 kg/m^3), z izjemo vzorcev bukovine (57 kg/m^3) impregniranih z zaščitnim pripravkom CuS6EAQBO in 0,25 % koncentracijo bakra, ki so nepričakovano dosegli najvišjo vrednost. Prav tako smo pri vzorcih, ki smo jih premazovali z bolj koncentriranimi pripravki, opazili višje navzeme, kot pri tistih, ki smo jih obdelali s pripravki nižjih koncentracij. Kakorkoli, pri premazovanju je zelo velik vpliv osebe ki premazuje, zato ti podatki niso vedno popolnoma primerljivi (preglednica 5).

Preglednica 5: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov po premazovanju lesenih vzorcev

Drevesna vrsta	Kombinacija raztopin	Koncentracija bakra (%)	Povprečje m_1 (g)	Povprečje m_2 (g)	Povprečni navzem (kg/m^3)
BUKEV	CuS6EAQBO	1	13,05	13,44	37
	CuS6EAO	1	12,83	13,23	36
	CuS6EA	1	12,89	13,24	30
	CuS6EAQBO	0,25	12,62	13,10	57
	CuS6EAO	0,25	12,77	13,05	28
	CuS6EA	0,25	13,00	13,25	27
SMREKA	CuS6EAQBO	1	8,37	8,88	49
	CuS6EAO	1	8,94	9,34	38
	CuS6EA	1	8,52	8,98	40
	CuS6EAQBO	0,25	9,06	9,37	33
	CuS6EAO	0,25	8,85	9,18	36
	CuS6EA	0,25	8,95	9,21	29
BOR	CuS6EAQBO	1	11,57	12,15	55
	CuS6EAO	1	11,41	11,95	50
	CuS6EA	1	11,45	11,96	48
	CuS6EAQBO	0,25	11,49	11,95	44
	CuS6EAO	0,25	11,43	11,86	40
	CuS6EA	0,25	11,33	11,70	40

Pri potapljanju so povprečni navzemi bistveno večji kot pri premazovanju, saj so bili vzorci izpostavljeni celodnevnu prodiranju zaščitnega pripravka. Povprečni navzemi so bili največji pri bukovini (404 kg/m^3). Tudi pri potapljanju smo opazili višje povprečne navzeme pri vzorcih, prepojenih z bolj koncentriranimi pripravki, z izjemo vzorcev bukovine, impregniranih z zaščitnim pripravkom CuS6EA. Med tremi različnimi zaščitnimi pripravki dveh različnih koncentracij smo največji navzem dosegli pri vzorcih bukovine, potopljenih v raztopini CuS6EAQBO, pri smrekovini in borovini pa je v les najboljše prodril pripravek CuS6EA (preglednica 6).

Preglednica 6: Povprečni mokri navzemi po potapljanju vzorcev v zaščitne pripravke

Drevesna vrsta	Kombinacija raztopin	Koncentracija bakra (%)	Povprečje m_1 (g)	Povprečje m_2 (g)	Povprečni navzem (kg/m^3)
BUKEV	CuS6EAQBO	1	12,81	20,39	404
	CuS6EAO	1	12,68	18,60	316
	CuS6EA	1	13,01	18,49	292
	CuS6EAQBO	0,25	12,96	20,12	382
	CuS6EAO	0,25	12,71	18,39	303
	CuS6EA	0,25	12,70	18,41	304
SMREKA	CuS6EAQBO	1	8,92	13,92	267
	CuS6EAO	1	9,00	13,78	255
	CuS6EA	1	9,13	14,17	269
	CuS6EAQBO	0,25	9,29	13,10	203
	CuS6EAO	0,25	9,00	12,90	208
	CuS6EA	0,25	9,05	12,99	210
BOR	CuS6EAQBO	1	11,37	16,73	286
	CuS6EAO	1	11,27	16,63	286
	CuS6EA	1	11,52	17,05	295
	CuS6EAQBO	0,25	11,31	16,02	251
	CuS6EAO	0,25	11,40	16,10	251
	CuS6EA	0,25	11,56	16,42	259

Pri vakuumskem postopku impregnacije smo dosegli najvišje povprečne navzeme, kar je tudi razumljivo saj smo uporabili podtlak za boljše prodiranje zaščitnih pripravkov. Tako kot pri premazovanju in potapljanju je tudi pri tem postopku razvidno, da pri vseh drevesnih vrstah zaščitni pripravki z višjo koncentracijo aktivnih snovi dosegajo večje povprečne navzeme, kot zaščitni pripravki z nižjo koncentracijo. Edina izjema so vzorci smrekovine, impregnirani z zaščitnim pripravkom CuS6EAQBO. Največje povprečne navzeme smo določili pri vzorcih iz borovine (588 kg/m^3), najmanjše pa pri smrekovih vzorcih (508 kg/m^3). Ti rezultati so pričakovani, saj je znano, da je beljava borovine dobro permabilna. Največji povprečni navzem pri bukovini in borovini smo dosegli z vzorci, impregniranimi s CuS6EAQBO z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin. V smrekove

vzorci pa je najbolje prodrli pripravek CuS6EA višje koncentracije ($c_{Cu} = 1,0 \%$) (preglednica 7).

Preglednica 7: Povprečni mokri navzem zaščitnega pripravka po vakuumiranju lesenih vzorcev

Drevesna vrsta	Kombinacija raztopin	Koncentracija bakra (%)	Povprečje m_1 (g)	Povprečje m_2 (g)	Povprečni navzem (kg/m^3)
BUKEV	CuS6EAQBO	1	12,90	23,56	568
	CuS6EAO	1	12,82	23,24	555
	CuS6EA	1	12,93	23,15	545
	CuS6EAQBO	0,25	12,94	23,24	555
	CuS6EAO	0,25	12,83	23,04	544
	CuS6EA	0,25	12,83	22,92	538
SMREKA	CuS6EAQBO	1	9,07	18,60	508
	CuS6EAO	1	9,07	18,93	526
	CuS6EA	1	9,25	19,14	528
	CuS6EAQBO	0,25	8,67	18,48	523
	CuS6EAO	0,25	8,95	18,75	523
	CuS6EA	0,25	9,21	18,26	483
BOR	CuS6EAQBO	1	11,39	22,41	588
	CuS6EAO	1	11,49	22,31	577
	CuS6EA	1	11,32	22,20	580
	CuS6EAQBO	0,25	11,47	22,20	572
	CuS6EAO	0,25	11,39	21,94	563
	CuS6EA	0,25	11,50	22,03	562

4.2 DELEŽ IZPRANEGA BAKRA

Delež izpranega bakra v izpirku smo analizirali z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS). Deleži izpranega bakra se gibajo med 1,9 in 16,3 %.

V preglednici 8 so zbrani podatki o deležu izpranega bakra pri impregnaciji s postopkom premazovanja. Iz vzorcev, premazanih s pripravki nižjih koncentracij ($c_{Cu} = 0,25$ %), se je izpral manjši delež bakra, kot iz vzorcev premazanih s pripravki, ki so vsebovali višje koncentracije aktivnih učinkovin ($c_{Cu} = 1,0$ %). Najnižje deleže izpranega bakra smo izmerili pri smrekovini (povprečno 6 %). Ne glede na drevesno vrsto in koncentracijo se je najmanj bakra izpralo iz vzorcev, premazanih z zaščitnimi pripravki CuS6EAO, ki so poleg bakra in etanolamina vsebovali še oktanojsko kislino.

Preglednica 8: Delež izpranega bakra pri postopku impregnacije s premazovanjem

Drevesna vrsta	Kombinacija raztopin	Koncentracija bakra (%)	Delež izpranega Cu (%)
BUKEV	CuS6EAQBO	0,25	12,4
		1	16,3
	CuS6EAO	0,25	8,0
		1	16,0
	CuS6EA	0,25	13,9
		1	14,8
SMREKA	CuS6EAQBO	0,25	3,1
		1	9,0
	CuS6EAO	0,25	2,1
		1	4,6
	CuS6EA	0,25	7,6
		1	9,4
BOR	CuS6EAQBO	0,25	14,3
		1	14,3
	CuS6EAO	0,25	9,7
		1	11,1
	CuS6EA	0,25	7,2
		1	10,9

Tudi pri potapljanju se je smrekovina obnesla najboljše. Iz smrekovih vzorcev se je v povprečju izpralo le 3,8 % bakra. Tudi pri potapljanju vzorcev smo boljše fiksacijo določili pri vzorcih, prepojenih z nižjo koncentracijo aktivnih učinkovin ($c_{Cu} = 0,25$ %). Najnižje povprečne deleže izpranega bakra po potapljanju smo določili pri vzorcih, obdelanih s pripravkom CuS6EA nižje koncentracije. Po potapljanju v pripravke višjih koncentracij

($c_{Cu} = 1,0 \%$), se je Cu najboljše fiksiral v primeru, ko je bila smrekovina prepojena s CuS6EAO (preglednica 9).

Preglednica 9: Delež izpranega bakra pri postopku impregnacije s potapljanjem

Drevesna vrsta	Kombinacija raztopin	Koncentracija bakra (%)	Delež izpranega Cu (%)
BUKEV	CuS6EAQBO	0,25	8,4
		1	9,5
	CuS6EAO	0,25	5,2
		1	7,1
CuS6EA	0,25	5,3	
	1	8,8	
SMREKA	CuS6EAQBO	0,25	3,5
		1	6,8
	CuS6EAO	0,25	2,7
		1	3,4
CuS6EA	0,25	1,9	
	1	4,6	
BOR	CuS6EAQBO	0,25	7,4
		1	8,2
	CuS6EAO	0,25	5,6
		1	4,8
CuS6EA	0,25	5,6	
	1	5,7	

Tako kot pri premazovanju in potapljanju se je tudi pri vakuumsko impregviranih vzorcih najmanj bakra izpralo iz smrekovih vzorcev (povprečno 3,8 %), kakor tudi pri vzorcih, impregviranih s pripravki z nižjimi koncentracijami aktivnih učinkovin. Ne glede na drevesno vrsto so povprečni deleži izpranega bakra najnižji pri vzorcih, impregviranih s CuS6EAO pri nižji ($c_{Cu} = 0,25$ %) in CuS6EA pri višji koncentraciji ($c_{Cu} = 1,0$ %) (preglednica 10).

Preglednica 10: Delež izpranega bakra pri postopku impregnacije z vakuumiranjem

Drevesna vrsta	Kombinacija raztopin	Koncentracija bakra (%)	Delež izpranega Cu (%)
BUKEV	CuS6EAQBO	0,25	6,3
		1	13,7
	CuS6EAO	0,25	4,5
		1	14,1
CuS6EA	0,25	4,0	
	1	12,2	
SMREKA	CuS6EAQBO	0,25	3,3
		1	4,9
	CuS6EAO	0,25	2,8
		1	4,2
	CuS6EA	0,25	2,4
		1	5,2
BOR	CuS6EAQBO	0,25	5,1
		1	8,5
	CuS6EAO	0,25	4,0
		1	7,5
	CuS6EA	0,25	5,3
		1	7,8

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

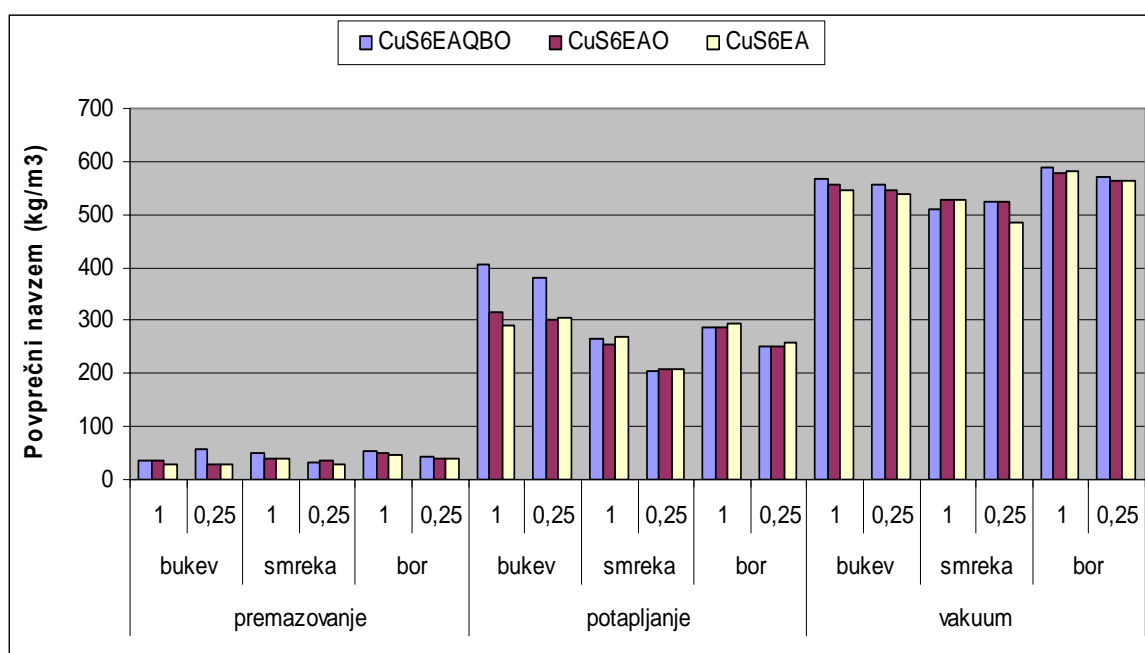
5.1 RAZPRAVA

Bakrovi pripravki se za zaščito lesa uporabljajo že zelo dolgo. Ob dobrih fungicidnih lastnostih pa predstavlja izpiranje bakra iz impregniranega lesa velik problem. To omejuje uporabo lesnih izdelkov na mestih, kjer je nevarnost izpiranja aktivnih bakrovih komponent. Težave z izpirljivostjo so rešili z dodajanjem kromovih spojin, katere vežejo baker na komponente lesa. Kot primerno nadomestilo se je izkazal etanolamin z dodatkom oktanojske kisline. Pri tem pripravku je fiksacija bakrovih spojin v les skoraj primerljiva s fiksacijo klasičnih pripravkov na osnovi Cu in Cr (Humar in sod.,2003; Feltrin, 2003).

Etanolamin kot tudi oktanojska kislina zmanjšujeta izpiranje bakra iz lesa. Etanolamin kemijsko reagira s komponentami lesa in bakrom ter poveča njegovo vezavo v les. Oktanojska kislina pa deluje hidrofobno in še dodatno zmanjša izpiranje. V zaščitne pripravke smo dodali še druge sekundarne biocide, kot sta bor in kvartarne amonijeve spojine. Na ta način smo želeli povečati učinkovitost kemičnega pripravka, predvsem na insekte in na baker tolerantne izolate lesnih gliv.

Zaščitni pripravki različnih kombinacij na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarne amonijeve spojine in bora so se med seboj dobro mešali in niso tvorili usedlin. Za učinkovitost mešanja je bil pomemben vrstni red, po katerem smo mešali in razmerja posameznih sestavin (poglavje 3.1.1). Usedlin v pripravku nismo opazili niti po postopku impregnacije, oziroma po nekajmesečnem skladiščenju, kar nakazuje stabilnost naših zaščitnih pripravkov.

Primerjava povprečnih mokrih navzemov med različnimi postopki impregnacije je pokazala, da so bili navzemi pri vakuumskem postopku največji, kar je pričakovano. Pri enostavnih postopkih, kot sta premazovanje in potapljanje ni bil uporabljen vakuum, ki bi pospešil prodiranje zaščitnih pripravkov v les (slika 1).

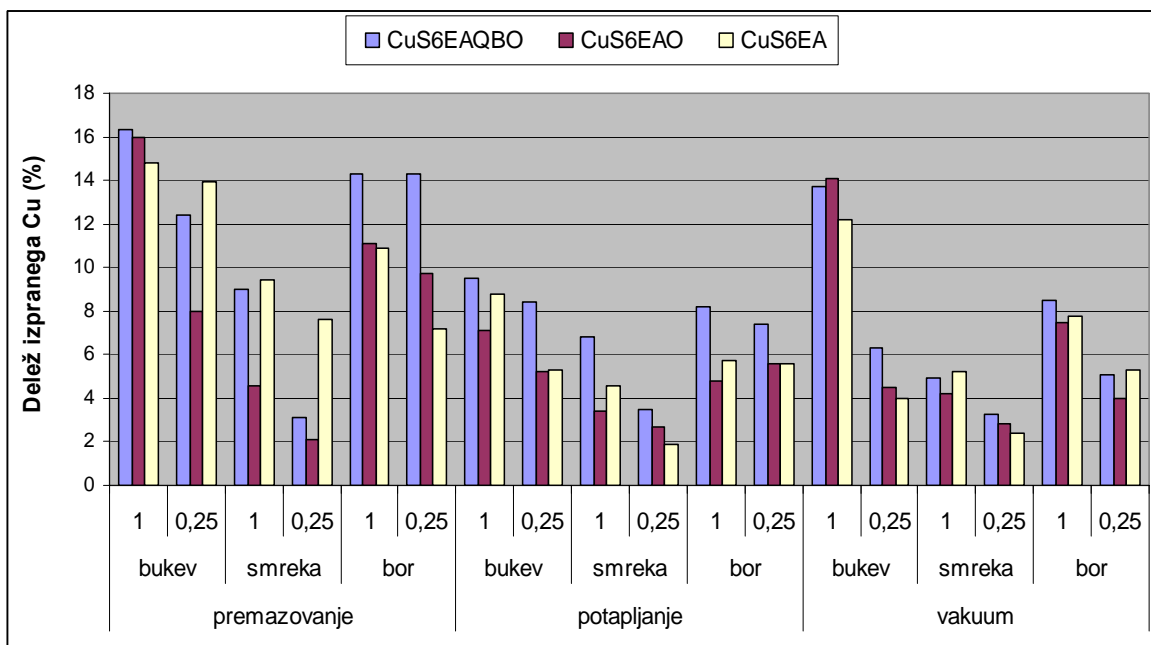


Slika 1: Povprečni navzem v odvisnosti od postopka impregnacije, drevesne vrste ter pripravka in njegove koncentracije

Največ informacij o vplivu drevesne vrste, sestave in koncentracije zaščitnega pripravka na mokri navzem smo dobili pri potapljanju lesnih vzorcev. Pri vakuumiranju na impregnacijo vpliva tlak, ki velikokrat izniči razlike. Na navzeme pri premazovanju pa subjektivno vpliva oseba, ki nanaša zaščitno sredstvo, zato so rezultati lahko nerealni. Rezultati so pokazali, da smo največje navzeme pri potapljanju dosegli pri bukovih vzorcih. Možen vzrok za najvišje navzeme je velik delež celičnih sten. Pri bukovini znaša kar 45 %, borovini 32 % in pri smrekovini pa le 28 % volumna. Večji delež celičnih sten, nudi več možnosti za difuzijo zaščitnih pripravkov. Ravno difuzija je najpomembnejši mehanizem prodiranja kapljev in pri potapljanju (Stamm, 1967). V kolikor primerjamo navzeme dosežene pri potapljanju z ostalima postopkoma impregnacije, vidimo, da se rezultati razlikujejo. Pri vakuumiranju je bolj pomemben delež celičnih lumnov, zato sta se smreka in bor obnesla bolje kot bukev. Pomembne podatke smo dobili tudi pri primerjavi navzemov pri bolj ali manj koncentriranih zaščitnih pripravkih. Proti pričakovanju so pripravki višjih koncentracij bolj prodrli v vzorce pri vseh zaščitnih pripravkih, postopkih impregnacije in drevesnih vrstah. Večje navzeme pri višji koncentraciji je verjetno povzročil etanolamin. Z večanjem deleža etanolamina se površinska napetost zaščitnega

pripravka zmanjša, zato lažje prodira v les (Cooper, 1998). Poleg tega etanolamin topi smolo, kar izboljša prodiranje učinkovin v iglavce (Humar in sod., 2005). Prisotnost oktanojske kisline v kombinaciji raztopin na osnovi CuS6EA zmanjša mokri navzem. Po drugi strani pa kvartarna amonijeva spojina izboljšuje prodiranje pripravkov v bukovino, na prodiranje v iglavce pa ne vpliva bistveno. Gorše (2005) navaja, da prisotnost QUAT-a v zaščitnih pripravkih bistveno ne vpliva na mokri navzem. Če pa delež povečamo preko 1 % pa lahko vpliva tudi negativno (slika 1).

Pri analizi izpirka z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS) smo ugotovili, da se je iz vzorcev, impregniranih z vakuumom in potapljanjem, izpral za polovico manjši delež bakra kot pri premazovanju. Rezultat je pričakovan, saj je bila pri premazanih vzorcih večina biocida na površini, med tem ko je pri impregniranih in potopljenih vzorcih zaščitno sredstvo prodrlo globlje, zato je bilo tudi manj podvrženo izpiranju. Zelo obetavno je majhno izpiranje bakra iz potopljenih vzorcev, ker je potapljanje tehnološko nezahtevno in zato primerno tudi za širše porabnike (slika 2).



Slika 2: Delež izpranega bakra v odvisnosti od postopka impregnacije, drevesne vrste ter pripravka in njegove koncentracije

Primerjava med drevesnimi vrstami je pokazala, da se je najmanj bakra izpralo pri smrekovini, največ pa pri bukovini. Znano je, da se največ bakra veže na lignin in s tem tudi težje izpira. V iglavcih (~ 30 %) ga je več kot v listavcih (~ 23 %), prav tako ga je več v stenah kasnega lesa kot ranega. Izpiranje lahko poveča tudi previsoka koncentracija etanolamina, ki depolimerizira lignin in s tem zveča izpiranje bakra iz lesa (Petrič in sod., 2000). Verjetno je to razlog, da se je iz vzorcev, impregniranih z nižjo koncentracijo izpralo manj bakra kot iz vzorcev impregniranih z višjo koncentracijo. Tu je bil večji delež etanolamina in se je zato lignin bolj razgradil. Na slabšo fiksacijo Cu v vzorcih, zaščitnih s pripravki višjih koncentracij, pa lahko vpliva tudi število reakcijskih mest na katera se lahko veže kompleks bakra in etanolamina. Menimo, da je pri vzorcih, impregniranih z raztopinami višjih koncentracij, teh mest lahko že premalo, zato del aktivnih učinkovin ostane v obliki kristalov v celičnih lumnih, kjer so bolj podvrženi izpiranju.

Primerjava zaščitnih pripravkov je pokazala, da so povprečni deleži izpranega bakra najnižji pri kombinaciji raztopin CuS6EAO, najvišji pa pri CuS6EAQBO, kar dokazuje, da oktanojska kislina zmanjšuje izpiranje bakra, bor in QUAT pa ga povečujeta.

Na izpiranje bakra iz lesa pa vpliva tudi pH vrednost pripravka, saj so pripravki rahlo bazični, medtem ko je les rahlo kisel (Humar, 2002). Zaradi te razlike pride do vezave bakra z lesom, pa tudi do obarjanja. Večja kot je nasičenost raztopine, hitreje pride do obarjanja.

5.2 SKLEPI

Zaščitni pripravki različnih kombinacij na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarne amonijeve spojine in bora se med seboj dobro mešajo in ne tvorijo usedlin ob upoštevanju določenega vrstnega reda dodajanja in mešanja sestavin, prav tako pa tudi razmerja posameznih sestavin.

Najvišje povprečne mokre navzeme smo dosegli z vakuumskim postopkom, najmanjše pa pri premazovanju. Največji navzem smo določili pri bukovih vzorcih.

Pripravki z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin so bolj prodrli v les, kot tisti z nižjo. Vzrok temu je večji delež etanolamina, ki zmanjša površinsko napetost zaščitnega pripravka in topi smolo, zato ti pripravki bolje prodrejo v les. Ugotovili smo, da prisotnost oktanojske kisline v kombinaciji (na osnovi) CuS6EA, zmanjša mokri navzem pri iglavcih.

Na fiksacijo bakra pa negativno vpliva prost etanolamin, ki lahko depolimerizira lignin in s tem povečuje izpiranje bakra iz lesa.

Iz premazanih vzorcev se je, zaradi slabšega prodiranja aktivnih učinkovin, izpralo več bakra, kot iz vakuumsko impregniranih ali potopljenih vzorcev. Najmanj bakra se je izpralo iz smrekovih vzorcev, največ pa iz bukovih. Poleg postopka zaščite in drevesne vrste, na izpiranje močno vpliva tudi koncentracija pripravka. Iz vzorcev, impregniranih z raztopinami nižje koncentracije aktivnih učinkovin se je izpralo manj bakra, kot iz vzorcev zaščitnih z raztopinami višjih koncentracij.

6 POVZETEK

Bakrove spojine se za zaščito lesa uporabljajo že skoraj 200 let in so še vedno eden najpogostejših biocidov za zaščito lesa. Njihova slabost je izpiranje bakra iz lesa. Vezavo bakra v les izboljša prisotnost kromovih spojin. Vendar pa je oblika kroma(VI) zelo kancerogena in se zaradi okoljske ozaveščenosti iščejo alternativne možnosti. Kot nadomestek se v zaščito uvaja etanolamin in karboksilne kisline.

V diplomski nalogi smo ugotavljali fiksacijo bakra v les. Za zaščito testnih vzorcev v poskusu, smo uporabili mešanice zaščitnih pripravkov iz bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, oktanojske kisline ter borove spojine v različnih koncentracijah. Z različnimi postopki smo zaščitili vzorce (postopek polnih celic, potapljanje, premazovanje) izdelane iz bukovine, smrekovine in borovine. Vzorcem smo določili mokre navzeme. Ugotovili smo, da največ zaščitnega pripravka prodre v les pri vakuumskem postopku. Pripravek z višjo koncentracijo aktivnih snovi ima večji mokri navzem, ker etanolamin znižuje površinsko napetost zaščitnega pripravka.

V skladu z modificirano standardno metodo SIST EN 1250/2 (ECS, 1994) pa smo po enomesečnem kondicioniranju izpirali vzorce. V izpirkih smo nato z atomsko absorpcijsko spektroskopijo določili koncentracijo bakra. Rezultati so pokazali, da se je pri nižji koncentraciji zaščitnih pripravkov izpralo manj bakra kot pri višji koncentraciji. Pri potapljanju in vakuumiranju se baker bolje fiksira kot pri premazovanju. V povprečju se je najmanj bakra izpralo iz smrekovine, potapljane v zaščitni pripravek CuS6EAO.

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
- Artiček A. 2004. Fungicidne lastnosti in izpiranje bakra iz lesa zaščenega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina. Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 44 str.
- Biocidal Products Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L. 123, 1-63
- Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gadd G.M. 1989. Effects of organotins and organoleds on yeasts. New Phytologist, 61, 2: 214-237
- Cooper P.A. 1991. Cation exchange adsorption of copper in wood. Wood Protection, 1, 1: 9-14
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre Science, 30, 4: 382-395
- Dagarin F., Petrič M., Pohleven F., Šentjurc M. 1996. IRG/WP 96-30110: ERP investigations of interactions between ammoniacal Cu(II) octonate and wood. V: Section 3. Wood protecting chemicals. 27th Annual Meeting, Guadeloupe, 19-24 May 1996. Stockholm, IRG Secretariat: 11 str.
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood - decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.
- ECS, SIST EN 1250/2. 1994. Wood preservatives - A accelerated ageing of treated wood prior to biological testing - Leaching procedure: 16 str.
- Envirotech Ventures International. 2002. Environmental advantages of using borates. <http://www.envirotech-wp.com/enviroment.htm>
- Feltrin M. 2003. Vpliv aminov in karboksilnih kislin na fiksacijo bakra v zaščenem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 53 str.
- Flemming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. Water, air and soil pollution, 44: 143-158

- 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.
- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry: A144/Aug 87–A488/Aug 87
- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. Thesis, London, Imperial College of science, Tehnology and Medicine: 313 str.
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2002: 149 str.
- Humar M. 2004a. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. Kemija v šoli, 16, 3: 21-26
- Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes- jutri. Les, 56, 6: 184-188
- Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega s CCA ali CCB pripravki zaščitenelega lesa z lesnimi glivami. Les, 55, 4: 48-53
- Humar M., Pohleven F., Šentjurc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Etolamine Wood Preservatives. *Holzforschung*, 57, 2: 127–134
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2005. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. *Holz als Roh und Werkstoff*, v tisku
- 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 spectroscopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 99-20160: 13 str.
- Jin L., Archer K. 1991. Interaction between copper based preservatives and wood. American Wood Preservative Association Proceedings, 87: 169–183

- Jin L., Nicholas D.D., Schultz T.P. 1990. Dimensional stabilization and decay resistance of wood treated with brown-rotted lignin and copper sulfate. International Research Group for Wood Preservation. IRG / WP 90-3608: 12 str.
- Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF - Oddelek za lesarstvo: 126 str.
- Landfield Directive (99/31/EC). 1999. Official Journal of the European Communities L 182, 1-19
- 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. 8th edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Lukens R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.
- Nurmi A.J., Lindros L. 1994. Recycling of treated timber by copper smelter. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50030-94: 6 str.
- Pasek E.A., McIntyre C.R. 1993. Treatment and recycle of CCA hazardous waste. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50007-93: 20 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
- Pizzi A. 1982. The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. II Fixation of the Cu/Cr system on wood. *Journal of Polymer Science. Chemistry ed.*, 20, 11: 707-724
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries - summary of the answers to the questionnaire - the last correction in February 1998. Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. *Nova revija*, 43, 3: 94-98
- Pohleven F., Šentjurc M., Dagarin F. 1994. Investigation of amonical cooper(II) octanoate in aqueous solutions and its determination in impregnated wood. *Holzfoetschung*, 48, 5: 371-374
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. *Forest products journal*, 50, 9: 12-19

- Richardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122
- Ruddick J.N.R., Xie C. 1995. Influence of the enhanced nitrogen in ammonical copper treated wood on decay by brown and white fungi. *Material und Organismen*, 29, 3, 93–104
- 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 EN 335–1/2. 1992. Durability of wood and derived materials–definition of hazard classes of biological attack–part 1 and 2: 13 str.
- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Fort Worth, Saunders college publishing: 507 str.
- Solo-Gabriele H., Kormienko M., Gary K., Townsend T., Stook K., Tolaymat T. 2000. Alternative chemicals and improved disposal-end management practices for CCA-treated wood. Final draft: str. 16
- Solvent Emissions Directive (99/13/EC). 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13, 1-26
- Stamm A.J. 1967. Movement of fluids in wood - Part II, Diffusion, *Wood science and technology*, 1: 205-230
- Tang H., Ruddick J.N.R. 1994. Evaluating the potential of Amine chemicals for use as Wood Protecting Agents. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRGA/WP, 94-30049: 1-1
- Thompson R. 1991. The chemistry of wood preservation. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 315 str.
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. *Holzforschung*, 25, 3: 143–152
- Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. Conservation of Wood Artifacts. Berlin, Springer: 165–265
- Walker J.C.F., Butterfiel B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. Primary wood Processing; Principles and practice, London, Chapman & Hall: 121–151
- Zabel R.A., Morrell J.J. 1992. Wood microbiology-decay and its prevention. New York, Academic press: 476 str.
- Zhang J., Kamden D.P. 2000a. EPR analyses of copper–amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54, 4: 343–348

Zhang J., Kamden D.P. 2000b. Interactions of copper–amine with southern pine. Retention and Migration. *Wood and Fibre Science*, 32, 4: 332–339

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

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Francu Pohlevnu za zanimivo temo in nasvete v zvezi z diplomskim delom, somentorju asist. dr. Mihi Humarju za vso pomoč pri izvajanju testiranj in nastanku diplomskega dela, recenzentu doc. dr. Marku Petriču za opravljeno strokovno recenzijo ter ostalim delavcem na Katedri za Patologijo in zaščito lesa, ki so kakor koli pomagali pri mojem delu.

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

Posebej pa se zahvaljujem svojim staršem za podporo in potrpežljivost v vseh letih študija.