

**UNIVERZA V LJUBLJANI**  
**BIOTEHNIŠKA FAKULTETA**  
**ODDELEK ZA LESARSTVO**

Jure NAGODE

**VPLIV VLAŽNOSTI LESA NA IMPREGNABILNOST IN VEZAVO  
ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV NA OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA**

**DIPLOMSKO DELO**  
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF WOOD MOISTURE CONTENT ON  
IMPREGNABILITY AND FIXATION OF COPPER AND  
ETHANOLAMINE BASED PRESERVATIVES**

**GRADUATION THESIS**  
Higher professional studies

Ljubljana, 2007

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 v Laboratorijih za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil doc.dr. Miho Humarja in za recenzenta prof.dr. Franca Pohlevna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Marko PETRIČ  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, oddelek za lesarstvo

Član: doc. dr. Miha HUMAR  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, oddelek za lesarstvo

Član: prof. dr. Franc POHLEVEN  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, oddelek za lesarstvo

Datum zagovora: 23.02.2007

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Jure NAGODE

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
- DK UDK 630\*841
- KG zaščita/izpiranje/vezava/vlažnost/navzem/baker/etanolamin
- AV NAGODE, Jure
- SA HUMAR, Miha (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- LI 2007
- IN VPLIV VLAŽNOSTI LESA NA IMPREGNABILNOST IN VEZAVO ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV NA OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA
- TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
- OP VII, 51 str., 19 pregl., 4 sl., 48 vir
- LJ sl
- JI sl/en
- AI Bakrovi zaščitni pripravki zelo razširjeni fungicidi. So zelo učinkoviti, vendar je njihova poglavitna pomanjkljivost slaba vezava v les. Ta lastnost omejuje uporabo zaščitenega lesa tam, kjer lahko prihaja do izpiranja aktivnih komponent iz lesa. Fiksacijo bakrovih učinkovin lahko izboljšamo z dodajanjem aminov in karboksilnih kislin. V naši diplomski nalogi smo raziskovali vpliv vlažnosti lesa na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov. Smrekove vzorce smo po postopku polnih celic impregnirali s 4 različnimi kombinacijami in 3 koncentracijami zaščitnih pripravkov na osnovi bakra (bakrovega(II) sulfata ali bakrovega(II) oksida), etanolamina in oktanojske kisline. Po gravimetrično določenem mokrem navzemu smo impregnirane vzorce sušili pri sobni temperaturi. Izpiranje bakrovih učinkovin iz 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 začetna povišana vlažnost vzorcev pozitivno vpliva na vezavo zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina v les. Najmanj bakra se je izpralo pri vzorcih, ki so imeli celične stene nasičene z vodo ( $u = 30\%$ ), največ pa pri vzorcih z vlažnostjo med od 0 do 10 %. Tudi sestava pripravkov je vplivala na izpiranje. Pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata so se v les vezali bolje kot pripravki, kjer smo uporabili bakrov(II) oksid.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630\*841
- CX wood preservation/leaching/fixation/moisture content/retention/copper/ethanolamine
- AU NAGODE, Jure
- AA HUMAR, Miha (supervisor)/FRANC, Pohleven (reviewer)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2007
- TI INFLUENCE OF WOOD MOISTURE CONTENT ON IMPREGNABILITY AND FIXATION OF COPPER AND ETHANOLAMINE BASED PRESERVATIVES
- DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
- NO VII, 51 p., 19 tab., 4 fig., 48 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB Copper based preservatives are very effective and frequently used fungicides. However, their most important disadvantages are low fixation in wood, usage possibilities 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 the initial humidity of wood influenced copper leaching. Therefore, specimens made of Norway spruce were impregnated with 4 different preservatives of 3 various concentrations. Preservative solutions consisted of copper (copper(II) sulphate or copper(II) oxide), ethanolamine and octanoic acid. After a full cell vacuum treatment, retentions of preservative were determined gravimetrically. Specimens were dried at room temperature. 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 show that the increased humidity of specimens positively influences the copper fixation. The lowest copper leaching was determined point at samples having cell walls saturated with water ( $u = 30\%$ ), and the highest at samples with wood moisture content from 0 to 10 %. The composition of preservatives influenced the leaching of copper to. Copper(II) sulphate based preservatives had a better fixation in wood than copper oxide ones.

<b>KAZALO VSEBINE</b>	<b>Str.</b>
<b>KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....</b>	<b>III</b>
<b>KEY WORDS DOCUMENTATION.....</b>	<b>IV</b>
<b>KAZALO VSEBINE.....</b>	<b>V</b>
<b>KAZALO PREGLEDNIC .....</b>	<b>VI</b>
<b>KAZALO SLIK.....</b>	<b>VII</b>
<b>1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA .....</b>	<b>1</b>
<b>2 PREGLED OBJAV.....</b>	<b>3</b>
2.1 TRAJNOST IN ODPORNOST LESA .....	3
2.2 ZAŠČITA LESA NEKOČ IN DANES .....	5
<b>2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev .....</b>	<b>5</b>
2.3 KEMIČNA ZAŠČITNA SREDSTVA .....	7
<b>2.3.1 Postopki preventivne zaščite lesa.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3.2 Zaščitna sredstva za les .....</b>	<b>8</b>
2.3.2.1 Klasična zaščitna sredstva.....	8
2.3.2.2 Novejša zaščitna sredstva .....	9
2.4 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA.....	10
<b>2.4.1 Baker in njegovo biološko delovanje.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4.3 Vezava bakra v les z amini.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4.4 Amini in vezava bakrovih učinkovin v les .....</b>	<b>12</b>
<b>2.4.5 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3.2 Zakonodaja na področju zaščite lesa .....</b>	<b>14</b>
2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD.....	16
<b>2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS) .....</b>	<b>16</b>
<b>3 MATERIALI IN METODE.....</b>	<b>18</b>
3.1 MATERIALI.....	18
3.2 METODE.....	20
3.2.1 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN LESNIH VZORCEV.....	20
3.2.1.1 Priprava mešanice zaščitnih pripravkov .....	20
3.2.1.2 Izdelava vzorcev .....	20
3.2.1.3 Uravnovešanje vzorcev .....	20
3.3 IMPREGNACIJA, NAVZEM IN FIKSACIJA VZORCEV .....	21
3.4 IZPIRANJE BAKRA.....	22
3.5 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA .....	22
<b>4 REZULTATI IN RAZPRAVA .....</b>	<b>23</b>
4.1 VLAŽNOST SMREKOVIH VZORCEV PRED IMPREGNACIJO .....	23
4.2 pH VREDNOSTI ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV .....	23
4.3 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV .....	24
4.4 VPLIV KONCENTRACIJE ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ SMREKOVIH VZORCEV .....	26
4.5 VPLIV SESTAVE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA NA IZPIRANJE.....	27
4.6 IZPIRANJE BAKRA IZ LESA V ODVISNOSTI OD VLAŽNOSTI LESA.....	28
<b>5 SKLEPI.....</b>	<b>33</b>
<b>6 POVZETEK .....</b>	<b>34</b>
<b>7 VIRI.....</b>	<b>35</b>
<b>ZAHVALA</b>	

<b>KAZALO PREGLEDNIC</b>	<b>Str.</b>
Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa (SIST EN 335 – 1/2, 1992) .....	3
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335 – 1/2, 1992) .....	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: Relativna zračna vlažnost zraka v komorah v odvisnosti od uporabljene nasičene raztopine soli .....	20
Preglednica 8: Lesna vlažnost v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti .....	23
Preglednica 9: pH vrednosti zaščitnih pripravkov najvišje koncentracije ( $c_{Cu} = 0,5 \%$ ).....	23
Preglednica 10: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih uravnovešenih pri 0 % zračni vlažnosti .....	24
Preglednica 11: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih uravnovešenih pri 30 % zračni vlažnosti .....	25
Preglednica 12: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih uravnovešenih pri 60 % zračni vlažnosti .....	25
Preglednica 13: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih uravnovešenih pri 100 % zračni vlažnosti .....	26
Preglednica 14: Povprečje izpranega Cu glede na koncentracijo .....	27
Preglednica 15: Povprečje izpranega Cu glede na sestavo zaščitnega sredstva .....	27
Preglednica 16: Povprečni deleži izpranega bakra iz smrekovih vzorcev uravnovešenih pri 100 % relativni zračni vlažnosti .....	28
Preglednica 17: Povprečni deleži izpranega bakra iz smrekovih vzorcev uravnovešenih pri 60 % relativni zračni vlažnosti .....	29
Preglednica 18: Povprečni deleži izpranega bakra iz smrekovih vzorcev uravnovešenih pri 30 % relativni zračni vlažnosti .....	29
Preglednica 19: Povprečni deleži izpranega bakra iz smrekovih vzorcev uravnovešenih pri 0 % relativni zračni vlažnosti .....	30

## KAZALO SLIK

Str.

Slika 1: Strukturna formula etanolamina (EA) .....	13
Slika 2: Povezava med mokrim navzemom in izpiranjem bakrovih učinkovin iz smrekovih vzorcev impregniranih s pripravki najnižje koncentracije ( $c_{Cu} = 0,1 \%$ ) .....	31
Slika 3: Povezava med mokrim navzemom in izpiranjem bakrovih učinkovin iz smrekovih vzorcev impregniranih s pripravki najvišje koncentracije ( $c_{Cu} = 1 \%$ ) .....	31
Slika 4: Povezava med mokrim navzemom in izpiranjem bakrovih učinkovin iz smrekovih vzorcev impregniranih s pripravki srednje koncentracije ( $c_{Cu} = 0,5 \%$ ) .....	32

## 1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih dvajsetih letih zgodilo več sprememb kot prej v dvesto letih. Eden glavnih razlogov za spremembe je okoljska osveščenost. Ker je les edini cenovno dostopen obnovljiv gradbeni material, se bo njegova uporaba v gradbeništvu povečevala, s tem pa se bo povečal tudi pomen zaščite lesa. Številne študije, ki so jih izvedli strokovnjaki dokazujejo, da je zaščiten les z okoljskega vidika eden najbolj primernih gradbenih materialov (Hillier in Murphy, 2000). Na podlagi teh dejstev lahko sklepamo, da je prihodnost zaščite lesa perspektivna (Humar, 2004a).

Les kot naravni material je izpostavljen biotskim (glive, insekti, bakterije) in abiotskim (temperatura, vlaga, UV sevanje) procesom razkroja. Žal je les večine slovenskih drevesnih vrst manj odporen in zato vgrajen na bolj izpostavljenih mestih, zato relativno hitro propade. Izdelki, ki so v stiku z zemljo, bodo svojemu namenu služili le nekaj let. Trajnost teh izdelkov lahko podaljšamo s kemično zaščito lesa.

Uporaba kemične zaščite lesa za podaljšanje trajnosti lesa je ustaljena metoda. Najučinkovitejšo zaščito lesa omogoča globinska prepojitev z zaščitnim sredstvom. Vendar pa predstavljajo biocidi v zaščitnih pripravkih okoljski problem. Znano je, da lahko zaščitna sredstva škodujejo 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 okoljske zakonodaje, in človeku prijaznim postopkom zaščite lesa, kot sta primernejša izbira lesa za določene namene ter nekemični konstrukcijski zaščiti lesa. Se z masovne uporabe zaščitnih sredstev družba danes nagiba k racionalnejši rabi kemikalij, primernejši izbiri lesa za določene namene, ter nekemični-konstrukcijski zaščiti lesa. 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 nadomestili sodobnejši. Trenutno potekajo številne raziskave, s katerimi skušajo izboljšati vezavo bakrovih biocidov v les brez dodatka kromovih spojin. Ena od rešitev je nadomestitev kroma 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 s klasičnimi pripravki na osnovi bakra in kroma. Namen diplomske naloge je bilo ugotoviti vpliv vlažnosti lesa na učinkovitost vezave bakrovih učinkovin v impregniran les.

## 2 PREGLED OBJAV

### 2.1 TRAJNOST IN ODPORNOST LESA

Les je naravni material, ki je podvržen dejavnikom razkroja žive (biotični) in nežive (abiotični) narave. Abiotični dejavniki so: veter, voda, UV žarki, kemikalije, plini in najhitrejši destruktor ogenj. Vsako leto požari uničijo ogromne površine gozda. Biotični dejavniki so organizmi, ki se prehranjujejo z lesom ali pa ga posredno potrebujejo za preživetje. Ti organizmi spadajo v tri glavne sistematske skupine: insekti, bakterije in glive. V našem podnebnem pasu največ lesa uničijo glive. Razkroj je v naravi normalen in nujno potreben proces, ker zagotavljajo naravno kroženje snovi. Z vidika uporabe lesa pa je nezaželen pojav. Da bi se temu procesu na najboljši način izognili, je potrebno 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 lesni izdelek, je najbolj razvidna in definirana z razredi izpostavitve lesa, ki so podani v evropskem standardu (SIST EN 335-1/2, 1992). (preglednica 1)

Razredi izpostavitve in stopnja ogroženost nam predstavljajo smernice za določitev tveganja napada potencialnih škodljivcev (preglednica 2). Ko poznamo možno ogroženost lesnega izdelka s škodljivci, se enostavneje in bolj smotrno določi uporaba ustreznih kemičnih zaščitnih sredstev. (preglednica 1)

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

Razr. Izpost.:	Izpost. 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, ne pokrito	Pogosto močenje	Pogosto nad 20 %
IV.	V tleh ali v vodi	Stalno izpostavljen močenju	Stalno nad 20 %
V.	V morski vodi	Stalno izpostavljen močenju v morski vodi	Stalno nad 20 %

Iz preglednice 2 se lepo razbere, da so lesni izdelki prvega razreda najmanj ogroženi in jih dejansko ni potrebno kemično zaščititi. Četrty in peti razred pa sta najbolj ogrožena, oziroma izpostavljena škodljivcem, in je lesne izdelke potrebno ustrezno zaščititi ter jim na ta način podaljšati trajnost. Zato za zaščito izdelkov v četrtem in petem razredu izpostavitve moramo uporabiti najučinkovitejše zaščitne pripravke in najkvalitetnejše postopke zaščite.

**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	+	-	+	-

## 2.2 ZAŠČITA LESA NEKOČ IN DANES

### 2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev

Ohranjeni leseni predmeti starih Egipčanov kažejo na to, da so se že pred več tisočletji ukvarjali z zaščito lesa. Poznali so več metod kot so: obžiganje, namakanje v slani vodi, uporabljali so tudi arzen in druge 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 še številni drugi postopki zaščite in pripravki za impregnacijo. 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 v nekaterih državah pripravki na tej osnovi še vedno 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 odsluženem lesu. Vendar se je CCA, kljub škodljivemu učinku, v nekaterih EU državah še do pred kratkim lahko uporabljala za zaščito telekomunikacijskih drog, infrastrukture in lesa v stiku z morskovo vodo (Humar in Pohleven, 2003). Najprej so iz zdravstvenih razlogov zamenjali arzen z borom. Ta pripravek so poimenovali CCB. Vezava bakra v tej kombinaciji ni tako učinkovita, zato je njegovo 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 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 sicer ne reagira, ko topilo izhlapi, pa v lesu ostane v netopni obliki in je na tak način fiksira (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 se bakru in etanolaminu dodaja bor in kvartarne amonijeve spojine, ki imajo 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 je na tržišču dostopen pod komercialnim imenom Kuproflorin.

## 2.3 KEMIČNA ZAŠČITNA SREDSTVA

Zaščita lesa je potrebna zato, da preprečimo propad lesa, oziroma da ne izgubi vseh tistih lastnosti, ki so pomembne za njegovo uporabo (lep videz, mehanske lastnosti, občutek toplote...). Razkroj lahko preprečimo tako, da napravimo les, kot vir hrane, lesnim škodljivcem neprimeren bodisi tako, da je strupen ali pa da je za njih neprepoznaven (Kervina–Hamović, 1990).

Glede na namen zaščite:

- preventivna zaščita (les še ni poškodovan oziroma inficiran),
- naknadna zaščita (že zaščiten izdelek ponovno zaščitimo ali pa nezaščitene izdelke kasneje zaščitimo in jim tako podaljšamo trajnost),
- kurativna ali represivna zaščita lesa (ko je uporaben lesni izdelek že napaden s škodljivci).

Lesne izdelke zaščitimo glede na njegovo stanje

### 2.3.1 Postopki preventivne zaščite lesa

Preventivna zaščita lesa pomeni zaščito lesa ali končnih lesnih izdelkov pred njihovo uporabo. Če je preventivna zaščita dobro opravljena, ni potrebne tako pogoste naknadne zaščite, ter popolnoma odpade kurativna ali represivna zaščita.

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).

### 2.3.2 Zaščitna sredstva za les

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

#### 2.3.2.1 Klasična zaščitna sredstva

V skupino klasičnih zaščitnih sredstev uvrščamo:

**Kreozotno olje** pridobivajo se z destilacijo katrana, vsebuje veliko strupenih snovi. Primeren je za impregnacijo drogov in železniških pragov. Je dober fungicid in insekticid, praktično se ne izpira – dobra vezava, na koncu življenjske dobe s kreozotom zaščiten les predstavlja poseben odpadek, med impregnacijo se sproščajo strupeni plini,

**Bakrov(II) sulfat ali modra galica** je fungicid. Slabo se veže v les. Med uporabo se iz lesa izloča v obliki kapljic. 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). Dobro se veže v les, uporaba v EU omejena, trenutno celo prepovedana,

**Sredstva na osnovi bora** so učinkovita za večino ksilofagnih gliv in insektov. So brez vonja, ne izparevajo, ne spreminjajo barve in mehanskih lastnosti, izboljšajo protipožarne lastnosti lesa, žal se iz lesa izpirajo in lahko pospešijo rast nekaterih plesni,

**Kovinski naftenati delujejo** (fungicidno in termiticidno, so vodo-odbojni, za človeka manj toksični, vendar obarvajo les in so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992). Danes je njihova uporaba v EU prepovedana.

### 2.3.2.2 Novejša zaščitna sredstva

Novejša zaščitna sredstva delujejo specifično oziroma ciljno (insekticidno in/ali fungicidno), in so zdravju in okolju manj nevarna. Pri novejših pripravkih se večinoma kot topilo uporablja voda. Vsa sredstva se žal v vodi ne topijo, zato se v tem primeru uporabljajo manj škodljiva 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: so naravni biocidi in delujejo na širok spekter žuželk. Zaradi nizke toksičnosti se uporabljajo tudi v kmetijstvu in veterini. So nestabilni in pridobivanje je dražje kot je sinteza umetnih PIRETROIDOV. Za vse je značilna visoka stopnja kontaktne insekticidnosti za večino ksilofagnih insektov. Dobro so obstojni 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 sta 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 in so nizkotoksični za sesalce, Biološko so razgradljivi in med okolju bolj prijaznimi aktivnimi učinkovinami.

**Bakrov kompleks** Cu – HDO. Deluje kot fungicid in je v alkalnem okolju topen v vodi, v kislem pa netopna sol. Veže se s kristalizacijo zaradi spremembe pH in zato 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 za boljšo fiksacijo pričeli dodajati k vodotopnim bakrovim spojinam. V kombinaciji z bakrovimi spojinami je dovoljena tudi uporaba v zemlji. Veliko se uporabljajo tudi za zaščito konstrukcij (ostrešja ograde), 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).

## 2.4 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA

### 2.4.1 Baker in njegovo biološko delovanje

Baker je v naravi pogost element. V naravi se pojavlja v različnih oblikah. 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). Povprečna koncentracija v tleh je 70 ppm. Baker je eden izmed sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za rast gliv in rastlin (Gupta, 1979).

Kljub skoraj dvestoletni uporabi bakra, v zaščiti njegovo delovanje na glive še ni popolnoma raziskano (Richardson, 1997). Baker v višji koncentraciji deluje fungicidno (Gupta, 1979). Da pa je aktiven, mora biti raztopljen v vodi, saj drugače ni učinkovit in deluje le kot zaloga, iz katerega se sprošča v biološko aktivno obliko (Humar in Pohleven, 2005). Fungicidnost oziroma stopnja učinkovitosti je odvisna od oblike bakra, v kateri nastopa, njegove koncentracije, ciljnega organizma in različnih fizikalno kemijskih vplivov (Humar in Pohleven, 2005). Simptomi delovanja so zelo različni in odvisni od prej omenjenih dejavnikov. Pri večini zastrupitev se najprej poškoduje membrana. Ko membrana ni več selektivno prepustna, lahko v celico vdrejo druge snovi, ki motijo fiziološke procese 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 prostih radikalov toliko, da jih antioksidanti ne morejo vseh nevtralizirati.

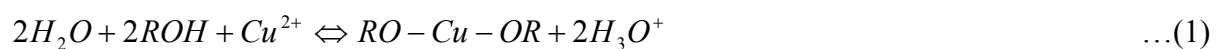
## 2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra

Zaščitna sredstva na osnovi bakra ščitijo les pred glivami in morskim škodljivcem. Zelo učinkovito preprečujejo morskim organizmom usidranje na podvodne dele ladij in na konstrukcije iz lesa. Poraba zaščitnih sredstev na osnovi bakra je v zadnjem času porasla na več kot sto tisoč ton letno (Hughes, 1999; Preston, 2000). Količina porabe pa dandanes še narašča. Za to 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 (pentaklorofenol, DDT, Lindan, kreozotno olje, organo-kositrovi pripravki) (Pohleven, 1998), in hiter razvoj dežel tretjega sveta ter s tem povezano povečanje potrebe po zaščitenem lesu iz leta v leto povečujejo uporabo bakra (Richardson, 1997).

## 2.4.3 Vezava bakra v les z amini

Baker najpogosteje uporabljamo kot bakrov(II) sulfat, bakrov(II) hidroksid, bakrov(II) karbonat in bakrov(II) oksid. Kljub dobremu fungicidnemu delovanju se pojavi problem izpiranje iz lesa. Bakrove učinkovine se namreč zelo slabo vežejo v les, ker ne reagirajo s komponentami lesa. Da bi to slabost odpravili, so 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 amine, ki omogočajo reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa (Hughes, 1999). Pri tem lahko poteče reakcija, navedena v enačbi (1).



Posledica te reakcije je znižanje pH vrednosti raztopine, oziroma njeno zakisanje med postopkom impregnacije (Hughes, 1999). Če je bakra v lesu nekoliko manj, je pH vrednost nekoliko bližja nevtralni vrednosti, raztopina postane manj kislja 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 lahko stimulira rast gliv in tako z uporabo etanolamina lahko celo zmanjšamo odpornost impregniranega lesa.

#### **2.4.4 Amini in vezava bakrovih učinkovin v les**

Amini so 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 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:

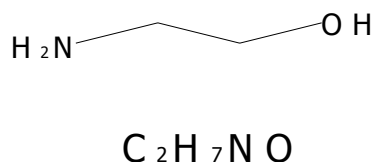
- izmenjava ionov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina in hemiceluloz (Jin in sod., 1990),
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod., 1993),
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko se amini odparijo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

Zadnja razlaga velja za zaščitna sredstva na osnovi amoniaka in ni bistvena 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 pH vrednosti pripravka večja kot pri nižjih (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000b).

Namen naloge je bil določiti vpliv vlažnosti smrekovih vzorcev na fiksacijo zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina.

Eden izmed najobetavnejših aminov za vezavo bakrovih učinkovin v les je etanolamin. To je brezbarvna tekočina, ki je zelo viskozna ( $\rho_{EA} = 1,016 \text{ kg/l}$ ) 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 ( $LD_{50} 1720 \text{ mg/kg}$ ) (slika 1) (Allen in sod., 1992; Lewis, 1992).



Slika 1: Strukturna formula etanolamina (EA)

#### 2.4.5 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les

Etanolamin in oktanojska kislina zmanjšujeta izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa, medtem ko dodajanje borovih in kvartarnih amonijevih spojin poslabša vezavo bakra v les (Jecl, 2005). Etanolamin kemijsko reagira s komponentami lesa in bakrom ter omogoči njegovo vezavo v les. Oktanojska kislina pa deluje hidrofobno, kar še dodatno zmanjša izpiranje. (Jecl, 2005)

Pripravki z nižjo koncentracijo aktivnih komponent se vežejo v les zelo hitro. Fiksacija je končana v nekaj urah. Pripravki višjih koncentracij (0,50 %, 0,25 %) so potrebovali za fiksacijo med enim in dvema tednoma. Večina reakcij je bila končana po enem tednu (Golež, 2006).

Zanimivo je, da se po štirih tednih izpiranja bakrovih učinkovin poveča. Glavni vzrok za to je verjetno etanolamin. Večina bakra je vezana na lignin. Med sušenjem se ob prisotnosti etanolamina in lignina depolimizira v topne enote, na katere je vezan baker. Ker so te enote manjše, se skupaj z bakrom izparijo iz lesa v večji meri kot sicer (Golež, 2006).

Temperatura sušenja (fiksacije) prav tako vpliva na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Pri vzorcih, sušenih pri višjih temperaturah (75 in 103 °C) so določili slabšo vezavo bakra, kot pri vzorcih, sušenih pri nižjih temperaturah (25 in 50 °C). Najverjetneje je vzrok za to etanolamin, ki že pri nižjih temperaturah povzroča rahlo depolimerizacijo, pri višjih temperaturah pa je ta proces še bolj izrazit (Karlo, 2006).

Na učinkovitost vezave bakra vpliva tudi drevesna vrsta. Znano je, da se baker pretežno veže na lignin. V iglavcih ga je približno 30 % pri listavcih pa le 23 %. Zato je pričakovano, da se baker-etanolaminski pripravki bolje vežejo v les iglavcev, kot les listavcev (Jecl, 2005).

Tudi postopki zaščite vplivajo na vezavo bakra v les. Iz vzorcev, impregniranih s kotelskimi postopki ali s potapljanjem, se v povprečju izpere bistveno manjši delež bakra, kot pri premazanih vzorcih. Pri vzorcih, ki so le premazani, je večina biocidov ostala na površini lesa, medtem ko pri impregniranju in potapljanju zaščitno sredstvo prodre globlje in je zato tudi manj podvrženo izpiranju (Jecl, 2005).

Pripravki z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin bolje prodrejo v les kot tisti z nižjo. Vzrok temu je večji delež etanolamina, ki zmanjšuje površinsko napetost zaščitnega pripravka in topi smolo, zato postane les bolj permeabilen.

### **2.3.2 Zakonodaja na področju zaščite lesa**

Ob vstopu Slovenije v EU smo na področju zaščite lesa prevzeli direktive, ki regulirajo uporabo zaščitnih sredstev. Za področje zaščite lesa je najpomembnejša direktiva o biocidih, na kratko BPD (Biocidal Products Directive) (BPD 98/8/EC). V njej 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. Pripravki lahko služijo za preventivno zaščito, naknadno ali kurativno zaščito lesa.

Vse odločitve še niso v celoti sprejete, vendar so bili vsi biocidi, ki niso na seznamu dovoljenih učinkovin, 1. septembra 2006 umaknjeni s trga. V skladu z direktivo BDP bo verjetno za zaščito lesa dovoljenih največ 32 biocidov. 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 objavljen.

V zvezi s temi smernicami je povezan tudi razvoj novih biocidov. Registracija nove učinkovine je zelo zahtevna, saj mora proizvajalec v vlogi priložiti tehnološko, okoljsko in toksikološko dokumentacijo. Preizkušanje teh lastnosti pa stane v povprečju štiri milijone EUR (Connell, 2004). Zato so se proizvajalci raje usmerili k optimizaciji že razvitih biocidov. Nova sredstva pa bodo verjetno razvijala le še večja podjetja, kar pa bo zmanjšalo število novih zaščitnih učinkovin in poslabšalo konkurenčen položaj malih proizvajalcev na trgu.

Za zaščito lesa v prihodnosti bodo pomembne tudi regulative. 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. Trenutno gradnjo lesenih hiš uravnava več kot 1000 strani standardov in predpisov. Nekateri so si celo v nasprotju. Vse to ovira gradnjo lesenih objektov.

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. Direktiva je povzročila velik premik v tehnologiji, tako da je večino organskih biocidov na trgu moč dobiti tudi v obliki vodnih emulzij.

Poleg tega ne smemo prezreti impregniranega lesa po koncu življenjske dobe. Odslužen zaščiten les predstavlja poseben problem, saj ga uvrščamo med posebne odpadke, in ga ne smemo prosto odlagati ali sežigati. Ponujata se nam dve možni rešitvi. Ena je, da les sežigamo v posebnih pečeh. To področje obravnava direktiva o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive 2000/76EC). Še posebej skrbno je treba ravnati s pepelom, saj vsebuje nekatere težke kovine. Druga možnost pa je, da les odlagamo na posebna 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, ker med anareobnim razkrojem lesa prihaja do tvorbe toplogrednega plina metana (Humar, 2004a).

## 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 dobri ločljivosti AAS, pa jo danes vse bolj izpodriva emisijska atomska spektroskopija s sklopljeno plazmo (ICP – AAS).

AAS temelji na lastnosti atomov, da elektroni na zunanjih orbitalah pri določenih pogojih prehajajo na višje energetske nivoje. Atomi absorbirajo elektromagnetno valovanje (svetlobo določene valovne dolžine), z energijo, potrebno za prehod elektrona na višji energetski nivo. Svetlobi se pri prehodu skozi medij pri takem pogoju zmanjša intenziteta, kar zaznamo v svetlobnem spektru kot signal.

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

#### **Enačba 1: Zveza med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe**

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

$P_0$  intenziteta vpadne svetlobe

$P$  intenziteta izhodne svetlobe

$a$  absorptivnost

$b$  dolžina poti

$c$  koncentracija medija

$A$  absorbanca

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

- vir svetlobe,
- monokromator,
- detektor,
- fotopomnoževalka,
- računalnik kot dekodeer



### 3 MATERIALI IN METODE

#### 3.1 MATERIALI

Namen naloge je bil določiti vpliv vlažnosti smrekovih vzorcev na fiksacijo zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina. Pripravili smo pripravke, sestavljene iz bakrovega(II) oksida ali bakrovega(II) sulfata ter etanolamina in oktanojske kisline v različnih koncentracijah. Smrekove vzorce smo uravnovesili pri različnih relativnih zračnih vlažnostih. Nato pa smo jih impregnirali z izbranim pripravkom ter jih mesec dni sušili v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113 (1996). Suhe vzorce smo izpirali v skladu z nekoliko modificirano standardno metodo SIST ENV 1250/2 (ECS, 1994). Na koncu smo v izpirkih z metodo atomske absorpcijske spektroskopije določili koncentracijo bakra ter izračunali količino izpranega bakra.

**Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov**

Sestavine	Oznaka	Kemijska formula	Molska masa (g/mol)
Bakrov (II) oksid	CuO	CuO	79,55
Bakrov(II) sulfat	CuS	CuSO <sub>4</sub> × 5H <sub>2</sub> O	249,0
Ethanolamin	EA	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	61,11
Klorovodikova kislina	HCl 37%	HCl	36,45
Oktanojska kislina	OK	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144,2
Destilirana voda	DV	H <sub>2</sub> O	18,02

Sestava posameznih pripravkov je razvidna iz preglednic 4 in 5. Raztopine smo pripravili tako, da smo v enolitrske čaše zatehtali ustrezno količino sestavin v točno določenem zaporedju kot je prikazano v preglednici 4.

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

Zaščitni pripravek	Vrstni red dodajanja posameznih sestavin					
	1	2	3	4	5	6
CuOE	CuO+	DV+	HCl+	EA+	DV	/
CuOEO	CuO+	DV+	HCl+	EA+	OK+	DV
CuSE	CuS+	DV+	EA+	DV	/	/
CuSEO	CuS+	EA+	OK+	DV	/	/

**Preglednica 5: Sestava zaščitnih pripravkov**

Zaščitni pripravek	CuO	CuS	DV	EA	HCl	OK	$\Sigma$
CuOE	12,53 g		895,77 g	57,7 g	34 g		1000 g
CuOEO	12,53 g		887,67 g	57,7 g	34 g	8,1 g	1000 g
CuSE		39,3 g	903 g	57,7 g			1000 g
CuSEO		39,3 g	894,9 g	57,7 g		8,1 g	1000 g

Ko smo v čašo dodali vse sestavine, smo raztopino premešali z magnetnim mešalom na magnetnem mešalniku, da so se vse sestavine popolnoma raztopile. Z redčenjem smo iz izhodiščne raztopine s koncentracijo bakrovih pripravkov 1 % pripravili še dve raztopini s koncentracijo 0,5 % in 0,1 % kot je razvidno iz preglednice 6.

**Preglednica 6: Redčenje bakrovih zaščitnih pripravkov**

Koncentracija (%)	CuOE	DV	CuOEO	DV	CuSE	DV	CuSEO	DV
1%	1000 g	0 g	1000 g	0 g	/	/	/	/
0,5%	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g
0,1%	100 g	900 g	100 g	900 g	100 g	900 g	100 g	900 g

Pred impregnacijo smo določili tudi pH vrednosti pripravkov. Meritev smo izvedli s pH metrom. Metro hm 827 PH Lab. Pred meritvijo smo merilec tudi umerili s pufrom s pH vrednostjo 7 in 9.

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),
- magnetno mešalo z magneti (IKA colorsquid).

## 3.2 METODE

### 3.2.1 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN LESNIH VZORCEV

#### 3.2.1.1 Priprava mešanice zaščitnih pripravkov

Zaščitne pripravke smo pripravili na osnovi predhodnih raziskav (Gorše, 2005; Jecl, 2005). Uporabili smo štiri različne kombinacije, da bi pridobili čim več informacij o vezavi bakrovih v les. Uporabljene sestavine so predstavljene v preglednici 3.

#### 3.2.1.2 Izdelava vzorcev

Vzorci so bili narejeni v skladu s standardom SIST EN 113 (1996). Bili so brez poškodb, brez grč in razpok, madežev, smolnih žepkov, trohnobe, mehanskih poškodb ali kakih drugih napak. Izdelani so bili iz naravno posušene beljave smrekovine (*Picea abies*) dimenzij 5 cm × 2,5 cm × 1,5 cm (± 0,05 cm). Letnice so potekale pod kotom 45° na osnovno ploskev. Za poskus smo pripravili 250 vzorcev s skobljanimi površinami.

#### 3.2.1.3 Uravnovešanje vzorcev

Vzorci smo očistili in označili, nato pa jih položili v zaprte zastekljene posode s točno določeno klimo. V posodah je bila atmosfera z različno relativno vlažnostjo, tako da so vzorci po končanem uravnovešanju imeli tudi različno lesno vlažnost. Vzorce smo klimatizirali od 20 do 40 dni pri temperaturi 23 °C. Vlažnost v posodi smo uravnavali z nasičenimi raztopinami soli in sicer: v posodi z MgCl<sub>2</sub> je bila 33 % vlažnost, v posodi z NaNO<sub>2</sub> je bila 66 % vlažnost, ter v posodi z 6H<sub>2</sub>O je bila 100% relativna zračna vlažnost (Preglednica 7). Četrte vzorcev nismo uravnovešali, temveč smo jih posušili pri 103 °C v laboratorijskem sušilniku Kambič.

**Preglednica 7: Relativna zračna vlažnost zraka v komorah v odvisnosti od uporabljene nasičene raztopine soli**

Soli	Rel. zr. vl.
MgCl <sub>2</sub>	33 %
NaNO <sub>2</sub>	66 %
6H <sub>2</sub> O	100 %

$$u = m_{v1} - m_0 / m_0 * 100 \% \quad \text{Formula 3 za izračun vlažnosti} \quad \dots(3)$$

u    vlažnost lesa (%)

$m_{v1}$     masa vlažnega lesa (g)

$m_0$     masa suhega lesa (g)

### 3.3 IMPREGNACIJA, NAVZEM IN FIKSACIJA VZORCEV

#### 3.3.1 Impregnacija vzorcev

Označene vzorce smo, stehali na 0,0001 g natančno. Zatem smo po šest vzorcev zložili v 500 mL čaše, jih obtežili in jih prelili z zaščitnim sredstvom. Za impregnacijo smo v vakuumsko/tlačni komori uporabili postopek polnih celic. V komoro smo vstavili deset čaš hkrati. Nato smo vzpostavili podtlak 0,6 bar. Po 20 minutah smo podtlak zvišali na 0,9 bara in ga vzdrževali še pet minut. Vakuum smo vzpostavljali postopoma, da ni prišlo do penjenja zaščitnega pripravka. Po vakuumiranju smo izenačili tlak z zunanjim in ga zatem dvignili na 5 barov. Po 10 minutah smo tlak v komori izenačili z zunanjim, vzorce pa pustili namakati v pripravku še 80 minut. Celoten čas impregniranja je znašal dve uri. Po impregnaciji smo vzorce stehali in jim gravimetrično določili moker navzem.

#### 3.3.2 Določanje navzema

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki je les prepojilo pri postopku impregnacije. Izražamo ga v enotah, ki jih določa velikost 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 4:

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

$r^{(v)}$     mokri navzem zaščitnega pripravka na volumen lesa

$m_1$     masa vzorca pred impregniranjem (kg)

$m_2$     masa vzorca po impregniranju (kg)

V    volumen vzorca ( $m^3$ )

### 3.3.3 Fiksacija pripravkov

Po končani impregnaciji so sledili štirje tedni fiksacije pripravkov v les. Vzorce smo kondicionirali 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, kot to določa standard SIST EN 113 (1996).

### 3.4 IZPIRANJE BAKRA

Izpiranje bakra smo izvedli po prirejeni standardni laboratorijski metodi SIST ENV 1250/2. Čela suhih vzorcev smo pred izpiranjem zaščitili s parafinom. Zaradi boljše zaščite pred pretiranim izpiranjem zaščitnih pripravkov s čel, smo raztaljeni parafin nanесли dvakrat. Po tri vzorce smo zložili v čaše, jih obežili in prelili s 300 mL destilirane vode. Pripravljene čaše smo postavili na električni stresalnik (STR – 30, TJ). Stresali smo jih pri frekvenci 60 nihajev na minuto. Izpiranje je trajalo devet dni. Vodo smo dnevno menjavali, z izjemo sobote in nedelje. Izprano vodo smo zbirali v plastenkah jo na koncu stehali in odvzeli 50 mL vzorca za kemijsko analizo. Vzorce vode smo nato shranili v zamrzovalniku pri  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA

Z atomsko absorpcijsko spektroskopijo 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. Podatke, pridobljene z metodo AAS, smo pomnožili s faktorjem redčenja in dobili celotno količino izpranega bakra, ki smo ga primerjali s celotnim navzemom bakra v vzorcih.

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 4.1 VLAŽNOST SMREKOVIH VZORCEV PRED IMPREGNACIJO

Pred impregnacijo so bili smrekovi vzorci uravnovešeni pri različnih relativnih zračnih vlažnostih. Vlažnost lesa, ki smo jo dosegli v procesu uravnovešanja je bila: pri relativni zračni vlažnosti 0 % je bila vlažnost lesa 0 %, pri 33 % je bila 10 %, pri 66 % je bila 14 %, ter pri 100 % je bila 31 % razvidna iz preglednice 8. Lesne vlažnosti se popolnoma ujemajo z literaturnimi podatki o vplivu relativne zračne vlažnosti na vlažnost lesa (Hill, 2006).

**Preglednica 8: Lesna vlažnost v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti**

Rel. zr. vl.	vl. lesa
0%	0%
33%	10%
66%	14%
100%	31%

### 4.2 pH VREDNOSTI ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Pred impregnacijo smo določili pH vrednost raztopin. pH vrednosti se gibljejo med 9,02 in 9,87. Pripravka, kjer smo kot vir bakra uporabili bakrov sulfat, sta imela višji pH kot pripravka na osnovi bakrovega oksida (preglednica 9).

**Preglednica 9: pH vrednosti zaščitnih pripravkov najvišje koncentracije ( $c_{Cu} = 0,5 \%$ )**

Zaščitni pripravki	pH vrednost
CuSE	9,87
CuSEO	9,73
CuOE	9,02
CuOEO	9,61

### 4.3 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Vzorci smo impregnirali po postopku polnih celic. Po impregnaciji smo vzorcem gravimetrično določili mokri navzem, ki nam pove, koliko zaščitnega pripravka je prepeljilo v les.

Vzorci uravnovešeni pri relativni zračni vlažnosti 0 %, so med impregnacijo v povprečju vpili 605 kg/m<sup>3</sup> zaščitnih pripravkov. V primerjavi z vzorci uravnovešeni pri višjih vlažnostih, so absolutni suhi vzorci vpili največji delež pripravkov. Ta rezultat je pričakovan, saj so bili celični lumni in celične stene popolnoma prazne in je zato les lahko vpil največ zaščitnega pripravka (preglednica 10).

**Preglednica 10: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih uravnovešenih pri 0 % zračni vlažnosti**

Zaščitno sredstvo	Koncentracija (%)	Povprečje m1 (g)	Povprečje m2 (g)	Povprečni mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> )
CuOE	1	7,47	19,14	<b>622</b>
	0,5	7,2	18,99	<b>629</b>
	0,1	6,95	18,6	<b>621</b>
CuOEO	1	7,42	18,1	<b>570</b>
	0,5	7,1	18,72	<b>620</b>
	0,1	7,32	19,94	<b>673</b>
CuSE	0,5	7,39	18,31	<b>582</b>
	0,1	7,36	18,2	<b>578</b>
CuSEO	0,5	7,1	18,2	<b>592</b>
	0,1	7	17,48	<b>559</b>

Vzorci uravnovešeni pri relativni zračni vlažnosti 30 %, so med impregnacijo v povprečju vpili 601 kg/m<sup>3</sup> zaščitnih pripravkov. Te vrednosti so le nekoliko nižje od tistih določenih pri absolutno suhih vzorcih (preglednica 11).

**Preglednica 11: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih uravnovešenih pri 30 % zračni vlažnosti**

Zaščitno sredstvo	Koncentracija (%)	Povprečje m1 (g)	Povprečje m2 (g)	Povprečni mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> )
CuOE	1	7,73	16,67	<b>477</b>
	0,5	7,51	18,74	<b>599</b>
	0,1	7,97	19,64	<b>622</b>
CuOEO	1	8,26	19,79	<b>615</b>
	0,5	7,86	19,71	<b>632</b>
	0,1	8	19,4	<b>608</b>
CuSE	0,5	8,16	19,95	<b>629</b>
	0,1	7,72	18,44	<b>572</b>
CuSEO	0,5	7,62	19,51	<b>634</b>
	0,1	8,07	19,8	<b>626</b>

Smrekovina uravnovešena v komorah z relativno zračno vlažnostjo 60 % je med postopkom impregnacije v povprečju vpila za šest odstotkov manj zaščitnih pripravkov (572 kg/m<sup>3</sup>), kot absolutno suhi vzorci (Preglednica 12). V celičnih stenah se je nahajal že znaten del vezane vode, zato je manj prostora za zaščitne pripravke, kar se odraža v nižjih navzemih.

**Preglednica 12: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih uravnovešenih pri 60 % zračni vlažnosti**

Zaščitno sredstvo	Koncentracija (%)	Povprečje m1 (g)	Povprečje m2 (g)	Povprečni mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> )
CuOE	1	8,02	17,73	<b>518</b>
	0,5	7,91	18,28	<b>553</b>
	0,1	7,98	19,04	<b>590</b>
CuOEO	1	7,98	18,7	<b>572</b>
	0,5	7,82	17,96	<b>541</b>
	0,1	7,78	19,78	<b>640</b>
CuSE	0,5	7,54	18,65	<b>593</b>
	0,1	7,97	19,06	<b>591</b>
CuSEO	0,5	8,5	19,53	<b>588</b>
	0,1	7,94	17,96	<b>534</b>

Pri vzorcih, kondicioniranih pri relativni zračni vlažnosti 100 %, smo gravimetrično določili najnižje navzeme in sicer med 349 in 508 kg/m<sup>3</sup>. V povprečju so vzorci vpili 420 kg/m<sup>3</sup> (Preglednica 13). Ta rezultat je pričakovan, saj so imeli smrekovi vzorci, ki smo jih uravnovešali v komorah s tako visoko vlažnostjo (100 %), celične stene nasičene z vodo. Zato v samo celično steno zaščitni pripravki med postopkom impregnacije niso uspeli prodreti.



**Preglednica 13: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih uravnovešenih pri 100 % zračni vlažnosti**

Zaščitno sredstvo	Koncentracija (%)	Povprečje m1 (g)	Povprečje m2 (g)	Povprečni mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> )
CuOE	1	9,18	18,71	<b>508</b>
	0,5	9,53	17,91	<b>447</b>
	0,1	9,31	17,63	<b>444</b>
CuOEO	1	10,19	18,69	<b>453</b>
	0,5	9,54	17,52	<b>426</b>
	0,1	11,12	17,67	<b>349</b>
CuSE	0,5	10,46	17,85	<b>394</b>
	0,1	9,44	17,21	<b>414</b>
CuSEO	0,5	10,08	17,69	<b>406</b>
	0,1	10,33	16,99	<b>355</b>

Na navzeme zaščitnih pripravkov je vplivala tudi sestava zaščitnih pripravkov. V povprečju je v vzorce prodrlo več pripravka na osnovi bakrovega(II) oksida, kot pripravka, kjer je aktivna učinkovina vsebovala bakrov(II) sulfat. Razlogov za ta pojav si ne znamo v celoti razložiti. Poleg tega smo opazili, da je dodatek oktanojske kisline v pripravke z bakrovim(II) oksidom izboljšal, po drugi strani pa je v pripravkih z bakrovim(II) sulfatom poslabšal prodiranje zaščitnih pripravkov v les.

#### 4.4 VPLIV KONCENTRACIJE ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ SMREKOVIH VZORCEV

Koncentracija zaščitnega pripravka je signifikantno vplivala na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. Višja kot je bila koncentracija zaščitnega pripravka, slabšo fiksacijo baker-etanolaminskih aktivnih učinkovin v les smo izmerili. Na primer, iz vzorcev impregniranih s pripravki najnižje koncentracije ( $c_{Cu} = 0,1 \%$ ) se je v povprečju izpralo 3,2 % Cu, iz vzorcev prepojenih s pripravki najvišje koncentracije ( $c_{Cu} = 1 \%$ ) pa 4,3 % (preglednica 14). Razlogov za to je več. Vezava bakra v les je odvisna od vrednosti pH raztopine. Manj ko je raztopina bazična, boljša je vezava. Raztopine z višjo koncentracijo učinkovin so bolj bazične, zato je vezava v les slabša. Poleg tega je bila količina bakra v pripravku z najvišjo koncentracijo previsoka, glede na razpoložljivost funkcionalnih skupin v lesu (Jecl, 2005).

**Preglednica 14: Povprečje izpranega Cu glede na koncentracijo**

Koncentracija pripravka (%)	Povprečje izp. Cu
0,1	3,2%
0,5	3,5%
1	4,3%

#### 4.5 VPLIV SESTAVE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA NA IZPIRANJE

Iz pripravkov na osnovi bakrovega(II) sulfata in etanolamina se je v povprečju izpralo 3,1 % bakrovih učinkovin. Dodatek oktanojske kisline, je še nekoliko izboljšal fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov (preglednica 15). Oktanojska kislina deluje hidrofobno. Poleg tega med oktanojsko kislino in baker-etanolaminskimi učinkovinami v pripravku nastanejo novi kompleksi, ki izboljšajo vezavo v les in se zato iz njega tudi manj izpirajo (Jecl, 2005; Karlo; 2006; Golež, 2006). Iz preglednic 16, 17, 18, 19 je razvidno, da je imela oktanojska kislina večji vpliv pri pripravkih z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin.

Pripravki na osnovi bakrovega(II) oksida in etanolamina, so se slabše vezali v les, kot pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata in etanolamina. Razlogov za to ne znamo pojasniti.

Za razliko od pripravkov z bakrovim(II) sulfatom, je dodatek oktanojske kisline v raztopino bakrovega(II) oksida in etanolamina poslabšal njeno vezavo (preglednica 15). Tudi v tem primeru razlogov za to razliko ne poznamo.

**Preglednica 15: Povprečje izpranega Cu glede na sestavo zaščitnega sredstva**

Zaščitni pripravek	Povprečje izpranega Cu
CuSE	3,1%
CuSEO	2,9%
CuOE	3,4%
CuOEO	4,3%

#### 4.6 IZPIRANJE BAKRA IZ LESA V ODVISNOSTI OD VLAŽNOSTI LESA

V povprečju se je iz vzorcev uravnovešenih pri 100 % zračni vlažnosti izpralo 2,9 % bakrovih učinkovin. Najmanj bakra se je izpralo iz vzorcev impregniranih s pripravkom CuSE najnižje koncentracije (1,5 %), največ pa iz smrekovine prepojene s pripravkom CuOEO najvišje koncentracije (5,4 %) (preglednica 16).

**Preglednica 16: Povprečni deleži izpranega bakra iz smrekovih vzorcev uravnovešenih pri 100 % relativni zračni vlažnosti**

Zaščitno sredstvo	Koncentracija (%)	Izpran Cu (%)
CuOE	0,1	2,2
	0,5	3,2
	1	3,7
CuOEO	0,1	2,6
	0,5	2,5
	1	5,4
CuSE	0,1	1,5
	0,5	3,2
CuSEO	0,1	2,8
	0,5	2
Povprečje:		<b>2,9</b>

Pri relativni zračni vlažnosti 60 % zraka se les uravnovesi pri 14 % vlažnosti. Pri teh vzorcev je izpiranje bakra nekoliko intenzivnejše, kot pri vzorcih z vlažnostjo okoli TNCS. V povprečju se je iz vzorcev, izpralo **3,2 %** bakra. Najmanjši delež bakrovih spojin se je izpral iz vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEO najnižje koncentracije (1,8 %), največ pa iz smrekovine zaščitene s pripravkom CuOEO najvišje koncentracije (5,2 %) (preglednica 12).

**Preglednica 17: Povprečni deleži izpranega bakra iz smrekovih vzorcev uravnovešenih pri 60 % relativni zračni vlažnosti**

Zaščitno sredstvo	Koncentracija (%)	Izpran Cu (%)
CuOE	0,1	3,2
	0,5	3,3
	1	3,3
CuOEO	0,1	3,2
	0,5	3,2
	1	5,2
CuSE	0,1	2,7
	0,5	3,0
CuSEO	0,1	1,8
	0,5	3,2
Povprečje:		<b>3,2</b>

Povprečna vrednost izpranega bakra pri smrekovih vzorcih, ki so bili uravnovešeni pri relativni zračni vlažnosti 30 % je bila 4,4 % (preglednica 18). Ugotovili smo, da je bilo izpiranje bakra pri tej vlažnosti lesa največje. To pomeni da zračno suh les ni najbolj primeren za impregnacijo. Ti vzorci so sicer vpili največ zaščitnih pripravkov, zato sklepamo da sta navzem in fiksacija bakrovih učinkovin povezana. V kolikor je navzem prevelik, je reakcijskih mest v lesu premalo, kar se odraža v večjem izpiranju iz lesa.

**Preglednica 18: Povprečni deleži izpranega bakra iz smrekovih vzorcev uravnovešenih pri 30 % relativni zračni vlažnosti**

Zaščitno sredstvo	Koncentracija (%)	Izpran Cu (%)
CuOE	0,1	4,2
	0,5	4,0
	1	3,0
CuOEO	0,1	5,4
	0,5	5,0
	1	6,0
CuSE	0,1	4,9
	0,5	4,0
CuSEO	0,1	4,0
	0,5	4,4
Povprečje:		<b>4,4</b>

Iz absolutno suhih smrekovih vzorcev se je v povprečju izpralo 3,6 % bakra. Ta vrednost je nižja kot pri vzorcih uravnovešenih pri 30 %, vendar višja kot pri vzorcih kondicioniranih v komorah s 60 in 100 % zračno vlažnostjo.

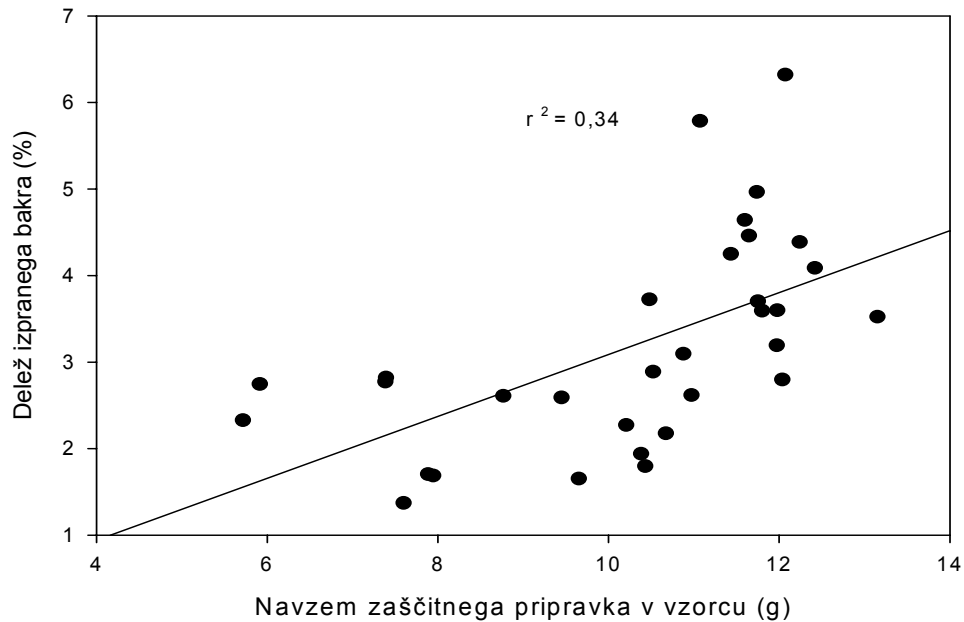
Menimo, da je eden izmed možnih vzrokov v tem, da voda v lesu in baker etanolaminski kompleks reagirajo s hidroksilnimi skupinami (Zhang in Kamdem, 2000a). V absolutno suhem lesu, so bile le te proste, zato so se med impregnacije nanje lahko vezale tako baker-etanolaminske spojine, kot tudi voda. Menimo, da je to eden izmed razlogov, da je vezava baker-etanolaminskih pripravkov v absolutno suhe vzorce boljša, kot pri vzorcih uravnovešenih pri 30 % relativni zračni vlažnosti (preglednica 19).

**Preglednica 19: Povprečni deleži izpranega bakra iz smrekovih vzorcev uravnovešenih pri 0 % relativni zračni vlažnosti**

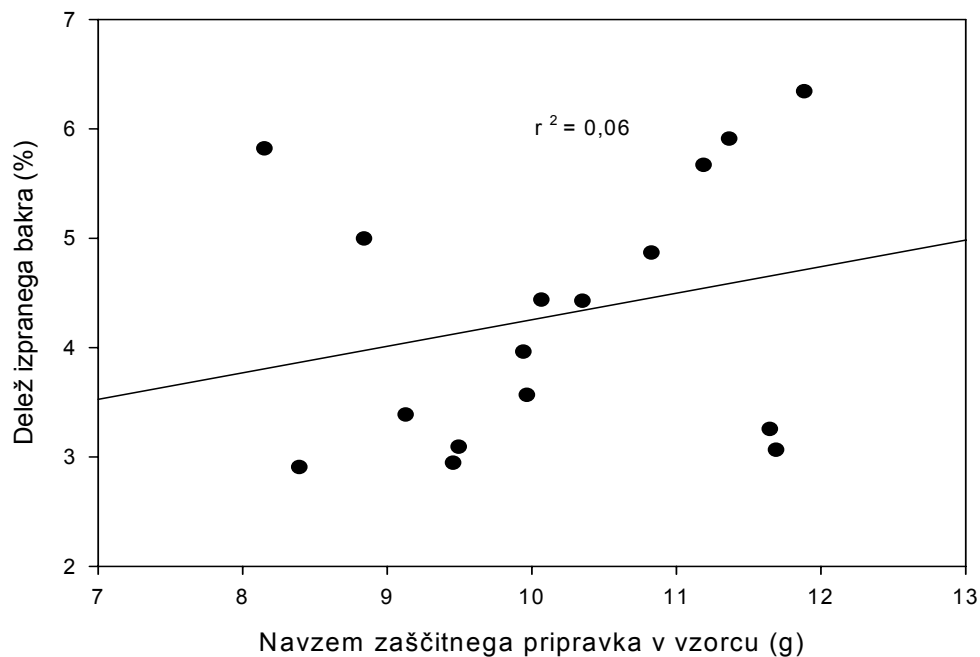
Zaščitno sredstvo	Koncentracija (%)	Izpran Cu (%)
CuOE	0,1	3,6
	0,5	4,1
	1	3,2
CuOEO	0,1	4,9
	0,5	3,5
	1	4,6
CuSE	0,1	3,5
	0,5	3,0
CuSEO	0,1	2,3
	0,5	2,8
Povprečje:		<b>3,6</b>

Pri pregledu rezultatov se postavlja vprašanje, ali so razlike v izpiranju bakrovih učinkovin iz lesa samo posledica različnih navzemov, ali je vzrok za izpiranje pogojen še z drugimi dejavniki. Primerjava navzemov zaščitnih pripravkov in deleži izpranega bakra iz lesa kaže, da med omenjenima količinama ni neposredne povezave. Korelacijski faktor pri vzorcih impregniranih s pripravkom najnižje koncentracije je zgolj 0,34, pri tistih srednjih pa je nekoliko višji, vendar kljub vsemu relativno nizek ( $r^2 = 0,46$ ). Pri smrekovih vzorcih impregniranih z raztopinami, ki so vsebovale največji delež aktivnih učinkovin, sploh nismo opazili nikakršne povezanosti med navzemom in deležem izpranega bakra ( $r^2 = 0,06$ ). Te

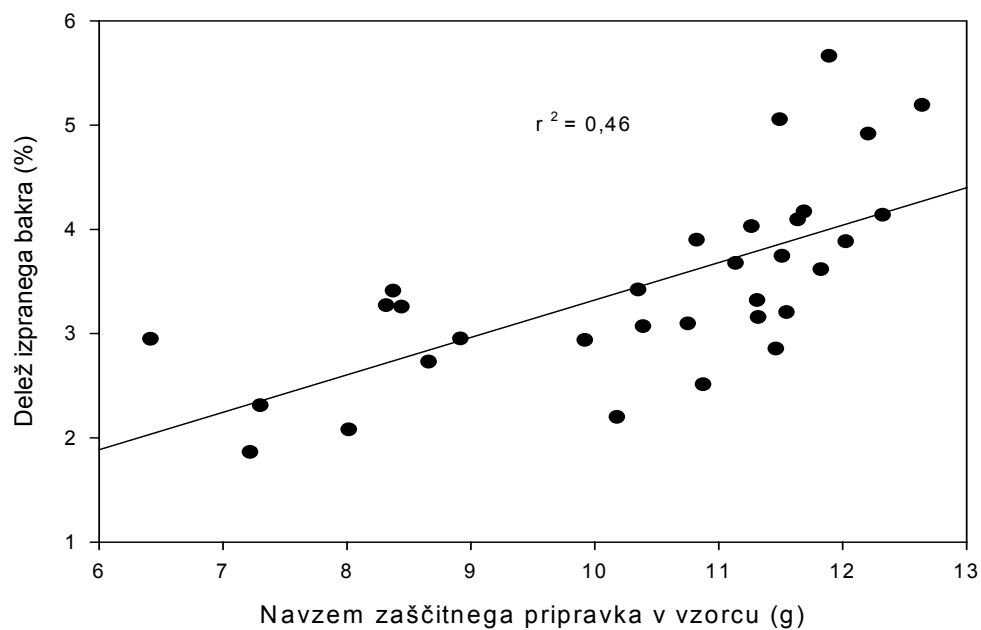
ugotovitve nakazujejo možnost, da z razlikami v navzemih ne moremo pojasniti vseh vzrokov za izpiranje (slike 2, 3 in 4).



Slika 2: Povezava med mokrim navzemom in izpiranjem bakrovih učinkovin iz smrekovih vzorcev impregniranih s pripravki najnižje koncentracije ( $c_{Cu} = 0,1 \%$ )



Slika 3: Povezava med mokrim navzemom in izpiranjem bakrovih učinkovin iz smrekovih vzorcev impregniranih s pripravki najvišje koncentracije ( $c_{Cu} = 1 \%$ )



Slika 4: Povezava med mokrim navzemom in izpiranjem bakrovih učinkovin iz smrekovih vzorcev impregniranih s pripravki srednje koncentracije ( $c_{Cu} = 0,5 \%$ )

## 5 SKLEPI

Zaščitni pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata ali bakrovega(II) oksida, etanolamina, oktanojske kisline se med seboj dobro mešajo in ob upoštevanju pravilnega vrstnega reda dodajanja in mešanja sestavin ne tvorijo usedlin. Tudi redčenje pripravkov ne vpliva na stabilnost raztopin.

Navzemi zaščitnih pripravkov v vzorce so se med seboj razlikovali, predvsem zaradi različne vsebnosti lesne vlage. Višja, ko je bila vlažnost lesa, manjše navzeme smo določili. Poleg vlažnosti je na mokri navzem zaščitnih pripravkov vplivala tudi sestava in koncentracija pripravkov. Bolj koncentrirani pripravki so globlje prodrli v smrekovino, kot redkejši.

Prisotnost etanolamina je pozitivno vplivala na fiksacijo bakrovih učinkovin. Zaščitni pripravki, kjer smo kot aktivno učinkovino uporabili bakrov(II) sulfat, so se bolje vezali v les, kot pripravki na osnovi bakrovega(II) oksid.

Koncentracija aktivnih komponent je prav tako vplivala na vezavo bakra. Ugotovili smo, da je optimalna koncentracija bakra v zaščitnih pripravkih med 0,1 in 0,5 %. Višja koncentracija pa je poslabšala vezavo bakra.

Vlažnost smrekovih vzorcev je bistveno vplivala na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa zaščenega z baker-etanolaminskimi pripravki. Najmanj bakrovih učinkovin se je izpralo iz vzorcev, ki so bili pred impregnacijo uravnovešeni pri 100 % relativni zračni vlažnosti, to je 31 % vlažnost lesa najmanj pa pri smrekovini, ki je bila kondicionirana pri 30 % zračni vlažnosti, vlažnost lesa pri tej vlažnosti je 10 %.

Opazili smo, da med mokrim navzemom in izpiranjem bakrovih učinkovin iz smrekovine obstaja zelo šibka korelacija. Opaziti je le rahel trend, samo pri vzorcih, z manjšim navzemom aktivnih učinkovin določili tudi manjše izpiranje.



## 6 POVZETEK

Les zopet pridobiva na pomenu. Omogoča nam številne možnosti uporabe, ki pa jih pogosto omejuje slaba naravna odpornost. Trajnost lesa lahko učinkovito podaljšamo z ustreznimi konstrukcijskimi rešitvami ali s kemično zaščito lesa. Eden najpomembnejših biocidov za zaščito lesa je baker. Bakrove učinkovine se žal brez fiksativov močno izpirajo iz lesa. Zato so mu dodajali kromove spojine, ki pa so danes prepovedane. Zamenjali so jih z amini in karboskilnimi spojinami, ki so manj škodljivi človeku in naravi.

V diplomski nalogi smo želeli osvetliti, kako vpliva vlažnost lesa na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Pripravili smo štiri različne pripravke na osnovi bakrovega(II) sulfata ali bakrovega(II) oksida, etanolamina in oktanojske kisline. Smrekove vzorce smo impregnirali po postopku polnih celic ter jim po impregnaciji gravimetrično določili mokri navzem.

Vzorce, prepojene z zaščitnimi sredstvi, smo nato sušili pri sobni temperaturi jim zatem zatesnili čela in jih devet dni izpirali na stresalniku. V izpirkih smo z AAS določili količino izpranega bakra.

Z rezultatov je razvidno, da se je najmanj bakra izpralo iz vzorcev, ki so bili uravnovešeni pri relativni zračni vlažnosti 100 %, največ pa pri tistih, ki so bili absolutno suhi ali kondicionirani pri 30 % relativni zračni vlažnosti. Na izpiranje je tudi vplivala oblika dodanega bakra. Bolje se fiksirajo pripravki, kjer smo baker dodali v obliki bakrovega sulfata.

## 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
- 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., Gradd G.M. 1989. Effects of organotins 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.
- 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.
- Fleming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Walter, air and soil pollution*, 44: 143-158
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood – decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.

- Golež B. 2006. Vpliv časa fiksacije zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina na izpiranje. Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 35 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
- Gupta U. 1979. Copper in the Enviroment. Part 1 New York, John Wiley and Sons: 215 str.
- 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 Amonniacal Copper – Based Preservatives. *Holzforschung*, 53, 5: 299-31
- Hillier B., Murphy R., 2000. Life Cycle Assessment Benefits of Preserved Wood. *Journal of the Institute of Wood Science*, 16: 170-175
- 1 Hill Cas. 2006. Wood modification. Chemical, thermal and other processes. Chichester Wiley & Sons Chichester 239 str.

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.

Hughes A.S. 2004. The tools at our disposal. Bruselj. COST E 22. 11 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., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3: 57-62

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 investgation 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 Protection" Lisbona – Portugal: 7 str.

- Karlo D. 2006. Fiksacija pripravkov na osnovi bakra in etanolamina v lesu pri različnih temperaturah. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 28 str.
- Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 125 str.
- Lebow S. 2004. Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Residential 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, 3rd edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries – summary of the answer to the questionnaire – the last correction in February 1998. Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščenega lesa pred škodljivci. Nova revija, 43, 3: 94-98
- 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 ammoniacal 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. 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., 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 cooper-amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54, 4: 343-348

## **ZAHVALA**

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

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

Posebej pa bi se rad zahvalil domačim za podporo in potrpežljivost v vseh letih študija.