

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jure ATELŠEK

**DOLOČANJE MINIMALNE KONCENTRACIJE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA NA
OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA ZA ZAŠČITO LESA PRED TROHNENJEM**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**DETERMINATION OF MINIMAL EFFECTIVE KONCENTRATION OF COPPER
ETHANOLAMINE BASED PRESERVATIVE FOR PROTECTION OF WOOD
AGAINST DECAY**

GRADUATION THEISIS
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.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določila doc. dr. Miha Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna.

Komisija za oceno in zagovor

Predsednik:

Član:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela

Jure Atelšek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841
KG	zaščita lesa/bakrovi pripravki/etanolamin/glive razkrojevalke lesa/minimalna učinkovita koncentracija
AV	ATELŠEK, 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	DOLOČANJE MINIMALNE KONCENTRACIJE ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA NA OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA ZA ZAŠČITO LESA PRED GLIVAMI RAZKROJEVALKAMI
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	VII, 37 str., 10 pregl., 4 sl., 40 vir
IJ	sl
Jl	sl/en
AI	<p>Pripravki na osnovi bakra so se izkazali kot dobri fungicidi, žal pa se v les slabo vežejo in se zato iz njega močno izpirajo. Kromove spojine izboljšajo fiksacijo bakra, vendar je njihova uporaba, zaradi rakotvornosti, prepovedana. Ena od alternativ kromu, ki ustrezajo sodobnim okoljskim standardom, je kombinacija etanolamina in oktanojske kisline. Za baker-etanolaminske pripravke je znano, da se dobro vežejo v les; ne vemo pa še koliko zaščitnega pripravka moramo vnesti, da dosežemo minimalno učinkovitost. Zato smo pripravili zaščitni pripravek na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarne amonijeve spojine in bora pri 3 različnih koncentracijah (C_{Cu} = 1, 0,75 in 0,5 %). S tem pripravkom smo vakuumsko impregnirali vzorce, jih 4 tedne kondicionirali in nato polovico izpirali, kot to predvideva standard SIST EN 84. Zatem smo izprane in neizprane za 16 tednov izpostavili delovanju gliv razkrojevalk (kletni gobi - <i>Coniophora puteana</i>, beli hišni gobi - <i>Antrodia vaillantii</i>, sivi hišni gobi - <i>Serpula lacrymans</i>, pisani ploskocevki - <i>Trametes versicolor</i>, navadni tramovki - <i>Gloeophyllum trabeum</i>) v skladu s standardom SIST EN 113. Po izpostavitvi smo jih očistili in gravimetrično določili izgubo mase. Rezultati testa so pokazali, da je zaščitni pripravek učinkovit pri vseh 3 koncentracijah, tako na izpranih kot tudi neizpranih vzorcih. Novo razvit pripravek je uspešno zaščitil smrekovino tudi pred sevi na baker tolerantne bele hišne gobe.</p>

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*841
CX wood preservation/copper based wood preservatives/ethanolamine/wood decay fungi/minimal inhibitory concentration
AU ATELŠEK, Jure
AA HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (reviewer)
PP SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, C.VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2007
TI DETERMINATION OF MINIMAL CONCENTRATION OF COPPER AND ETHANOLAMINE BASED PRESERVATIVE FOR PROTECTION OF WOOD AGAINST DECAY FUNGI
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO VII, 37 p., 10 tab., 4 fig., 40 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Copper based wood preservative solutions are excellent fungicides, but unfortunately they do not fix well in wood; therefore, they are prone to leaching. Chromium compounds enable copper fixation, but their use is not desired due to potential chromium carcinogenic effect. One of the environmentally acceptable alternatives for copper fixation is combination of ethanolamine and octanoic acid. Wood preservatives on the basis of copper, ethanolamine and octanoic acid are sufficiently fixed in wood, but there are no data available on minimum effective concentration. Therefore, wood preservative on the basis of copper(II) sulphate, ethanolamine, octanoic acid, boron and quaternary ammonium compound of 3 different concentrations were used ($c_{Cu} = 1, 0.75$ in 0.5 %) for vacuum impregnation of Norway spruce specimens (*Picea abies*). Impregnated specimens were conditioned for 4 weeks, followed by leaching of half of the specimens, according to the EN 84 procedure. Afterward specimens were exposed to wood decay fungi (*Coniophora puteana*, *Antrodia vaillantii*, *Serpula lacrymans*, *Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum*) according to the EN 113 procedure. After 16 weeks of exposure, their mass losses were determined gravimetrically. Results show that the tested wood preservative solution exhibited sufficient protection against the tested wood decay fungi at leached and unleached specimens at all 3 concentrations. Spruce impregnated with the developed copper-ethanolamine wood preservative was protected even against copper tolerant fungal strains of *Antrodia vaillantii*.

KAZALO VSEBINE

str.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
1 UVOD	1
2 PREGLED LITERATURE	3
2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	3
2. 1. 1 Trg z zaščitenim lesom.....	3
2.2 GLIVE	4
2. 2.1 Glive povzročiteljice rjave trohnobe	4
2. 2. 2 Glive povzročiteljice bele trohnobe	5
2. 3 ZAŠČITA LESA	5
2. 4 BAKER IN GLIVE	6
2. 4. 1 Bakrovi pripravki za zaščito lesa	7
3 MATERIAL IN METODE	9
3.1 PRIPRAVA VZORCEV LESA	9
3. 2 PRIPRAVA ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA	10
3. 3 IMPREGNACIJA VZORCEV IN KONDICIONIRANJE	11
3. 3. 1 Izpiranje vzorcev v skladu s standardom SIST EN 84	11
3. 4 UPORABLJENE TESTNE GLIVE	12
3. 4. 1 Kletna goba (<i>Coniophora puteana</i>)	12
3. 4. 2 Bela hišna goba (<i>Antrodia vaillantii</i>).....	13
3. 4. 3 Siva se hišna goba - solzivka (<i>Serpula lacrimans</i>).....	14
3. 4. 4 Pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>)	14
3. 4. 5 Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)	15
3. 5 PRIPRAVA HRANILNEGA GOJIŠČA	16
3. 6 IZPOSTAVITEV VZORCEV DELOVANJU GLIV	17
4 REZULTATI	19

4. 1 POVPREČNA VLAŽNOST IZPRANIH IN NEIZPRANIH VZORCEV IZPOSTAVLJENIH TESTNIM GLIVAM.....	19
4. 2 IZGUBE MAS IMPREGNIRANIH IN KONTROLNIH VZORCEV IZPOSTAVLJENIH LESNIM GLIVAM	21
4. 2. 1 Kletna goba (<i>Coniophora puteana</i>)	21
4. 2. 2 Bela hišna goba (<i>Antrodia vaillantii</i>).....	22
4. 2. 3 Siva hišna goba (<i>Serpula lacrymans</i>)	23
4. 2. 5 Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trebeum</i>)	24
4. 2. 4 Pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>)	25
4. 2. 6 Testni vzorci.....	26
5 RAZPRAVA IN SKLEPI	28
5. 1 RAZPRAVA	28
5. 2 SKLEPI	32
6 POVZETEK.....	33
7 VIRI.....	34

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335 – 1/2, 1992).....	3
Preglednica 2: Sestavine izhodiščnega zaščitnega pripravka.....	10
Preglednica 3: Sevi lesnih gliv, ki so bili uporabljeni za določanje učinkovitosti zaščitnega pripravka.....	12
Preglednica 4: Povprečna vlažnost impregniranih in kontrolnih smrekovih vzorcev po 16. tedenski izpostavitvi testnim glivam.....	20
Preglednica 5: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev različnih koncentracij za 16 tednov izpostavljenim kletni gobi (<i>Coniophora puteana</i>), v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113	22
Preglednica 6: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev, zaščitnih z baker-etanolaminskim pripravkom različnih koncentracij, za 16 tednov izpostavljenih delovanju bele hišne gobe (<i>Antrodia vaillantii</i>) v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113 (1989).....	23
Preglednica 7: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev, zaščitnih z baker-etanolaminskim pripravkom različnih koncentracij, za 16 tednov izpostavljenih delovanju siv hišn gobe (<i>Serpula lacymans</i>) v skladu s standardom SIST EN 113	24
Preglednica 8: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev zaščitnih z baker – etanolaminskim pripravkom različnih koncentracij, za 16 tednov izpostavljenih navadni tramovki (<i>Gloeophyllum trebeum</i>) za 16 tednov v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113	25
Preglednica 9: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev zaščitnih z baker – etanolaminskim pripravkom različnih koncentracij za 16 tednov izpostavljenih pisani ploskocevki (<i>Trametes versicolor</i>) v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113 (1989).....	26
Preglednica 10: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev različnih koncentracij za 16 tednov izpostavljenih v neinokuliranih testnih kozarcih v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113.....	27

KAZALO SLIK

Slika 1: Dimenzije in orientiranost branik vzorca smrekovine (<i>Picea abies</i>)	9
Slika 2: Shematski prikaz izvedbe fulicidacije testa po standardu SIST EN 113	17
Slika 3: Povprečna vlažnost vzorcev, ki so bili izpostavljeni glivam.....	30
Slika 4: Povprečna izguba mase vzorcev, v skladu s standardom SIST EN 113 izpostavljenih testnim glivam.....	31

1 UVOD

Les je edini cenovno dostopen obnovljiv gradbeni material. Žal je ves čas izpostavljen številnim biotičnim in abiotičnim dejavnikom razgradnje. Najpomembnejši biotični vzrok za razvrednotenje lesa v našem podnebnem pasu so glive razkrojevalke lesa. V naravi je razkroj lesa nujno potreben, na lesu za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehitel in ga zato želimo zaustaviti ali čim bolj upočasniti.

Biocidi lahko zelo ogrožajo okolje in ljudi. Zato si zadnja leta prizadevamo zmanjšati uporabo kemijsko zaščitenega lesa tam, kjer lahko že z izbiro odporne drevesne vrste, konstrukcijsko zaščito in uporabo okolju prijaznih postopkov preprečimo razvoj gliv razkrojevalk. Kemijska zaščita se uporablja le v primeru, ko lesa ne moremo zaščititi na drug okolju prijazen način.

Les so pred biološkim razkrojem s potapljanjem v slani vodi štitali že stari Grki in Rimljani. O industrijski zaščiti pa govorimo šele v 19. stoletju, ko so se začele uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotna olja. Prva izmed njih (1832) je bila vodna raztopina zelo strupenega živosrebrnega klorida. Kmalu zatem (1838) je Boucherie patentiral metodo, pri kateri so vodo v sveže posekanem lesu nadomestili z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (Humar, 2002). Bistvena pomanjkljivost tega zaščitnega sredstva je slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost bakra iz lesa. Ta problem so pred skoraj sto leti rešili z dodajanjem kromovih(VI) spojin, ki so izboljšale vezavo bakra v les. Te mešanice se uporabljajo še danes, vendar so v EU s prvim septembrom 2006 zaradi rakotvornih kromovih spojin, njihovo uporabo prepovedali (Zyskovski in Kamdem, 1989; Tang in Ruddick, 1994; Jiang in Ruddick, 1999; Zhang in Kamdem, 2000; Humar in sod., 2003; Humar in Pohleven, 2005).

V zadnjih letih so se namesto kromovih spojin v bakrovih zaščitnih pripravkih začeli uporabljati amine. Še posebno se je izkazal etanolamin. Žal je bilo izpiranje iz lesa zaščitenega s pripravkom na osnovi bakra in etanolamina še vedno večje od pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin. V zadnjih letih pa strokovnjaki poročajo, da se izpiranje bakra iz lesa bistveno zmanjša, če v pripravke poleg bakra in etanolamina dodamo še oktanojsko kislino (Humar in sod., 2003).

Na Katedri za patologijo in zaščito lesa so v raziskovalni skupini uspešno razvili pripravek na osnovi bakra in etanolamina, kjer je vezava bakra v les skoraj primerljiva s pripravki na osnovi bakra in kroma. To rešitev so zaščitili tudi z mednarodnim patentom (Humar in Pohleven, 2006). Ker pa je fiksacija le en pokazatelj za uspešno zaščito, nas je zanimalo kakšna je učinkovitost tega pripravka proti glivam razkrojevalkam.

Namen diplomske naloge je ugotoviti minimalno koncentracijo zaščitnega pripravka na osnovi bakra in etanolamina, ki še učinkovito zaščiti les pred najpomembnejšimi lesnimi glivami tudi po izpiranju (umetnem staranju).

2 PREGLED LITERATURE

2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Razkroj lesa kot naravnega materiala povzročajo abiotični in biotični dejavniki. Abiotični dejavniki: voda, vlaga, veter, visoke in nizke temperature, UV žarki, kemikalije, plini so dejavniki nežive narave, ki delujejo relativno počasi in oslabijo mehanske in fizikalne lastnosti lesa. Med najpomembnejše in najhitrejše abiotične destruktorje lesa spada ogenj, ki pri nas in v svetu uniči ogromne količine lesa. Med biotične dejavnike (dejavnike žive narave) pa štejemo bakterije, glive in insekte (Benko in sod., 1987).

2.1.1 Trg z zaščitenim lesom

Trg z zaščitnimi pripravki se močno spreminja. Zaščiten les se umika iz četrtega razreda izpostavitve, močno pa raste uporaba v druge namene. Tako se je poraba zaščitenega lesa v zadnjih 15 letih skoraj podvojila. Največji delež zaščitenega lesa se danes uporabi v prvem in drugem razredu izpostavitve, kjer les ogrožajo večinoma le lesni insekti (preglednica 1), (Humar, 2004a in 2004b).

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

razred izpostavitve	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	+	-	+	-

2.2 GLIVE

Lesnih glive uvrščamo med saprofite (gniloživke), ki z encimi razkrajajo komponente lesa ter se na ta način oskrbujejo z organskimi snovmi (glukozo) (Pohleven, 2000).

Glive so sestavljene iz prehranjevalnega in razmnoževalnega dela, ki sta jasno ločena. Prehranjevalni (vegetativni) del sestavljajo zelo tanke niti (hife), ki nenehno rastejo in prodirajo v podlago (substrat), jo z encimi razkrajajo in črpajo iz nje hranljive snovi, ki jih potrebujejo za svoj obstoj. Preplet hif tvori podgobje ali micelij. Na podgobju se razvije trosnjak (razmnoževalni del), ki ga pri večini višjih gliv imenujemo goba. Na trosnjaku se tvorijo trosi, ki se ob dozoritvi sprostijo v ozračje (Schmidt, 1994).

Za razvoj in obstoj gliv je pomembna lesna vlaga, relativna zračna vlažnost, temperatura, zrak, svetloba, ustrezna vrednost pH. Vsi ti dejavniki morajo biti optimalni, da se lahko gliva normalno razvija in živi.

Lesne glive lahko delimo na podlagi številnih kriterijev. Najbolj se je uveljavila delitev, glede na spremembo barve lesa po okužbi. Glede na spremembe lesa ločimo naslednje skupine gliv:

- glive plesni, povzročiteljice površinskih sprememb barv,
- glive modrivke, obarvajo površine (beljavo),
- glive mehke trohnobe (soft rot),
- glive povzročiteljice rjave ali destruktivne trohnobe,
- glive bele ali korozivne trohnobe in piravosti.

Od teh največjo škodo povzročajo glive bele in rjave trohnobe.

2.2.1 Glive povzročiteljice rjave trohnobe

Glive povzročiteljice rjave ali destruktivne trohnobe razkrajajo predvsem celulozo, medtem ko ostane lignin skoraj nepoškodovan. Najpogosteje se pojavlja na lesu iglavcev. Les postaja temnejši od svoje naravne barve in začne pokati v pravilne prizme. Pri tem začne izgubljati tudi svojo maso, prav tako se mu poslabšajo tudi mehanske lastnosti. V laboratorijskih

razmerah se v štirih mesecih zmanjša dinamična trdnost do 55%, tlačna trdnost do 20%, torzijska trdnost do 50% (Seifert, 1968).

2. 2. 2 Glive povzročiteljice bele trohnobe

Razkroj gliv bele ali korozivne trohnobe je usmerjeno predvsem na lignin, sposobne pa so razkroja tudi celuloze in hemiceluloz. Ta vrsta trohnobe je značilna predvsem za listavce. Glive izločajo encime peroksidaze, s pomočjo katerih se tvori peroksid, ki sodeluje pri razgradnji lignina. Les postaja svetlejši od svoje naravne barve, pri piravosti pa so vidne temne črte, ki so tipične in ločujejo območja različnih stopenj razkroja lesa. Les se vlaknasto ali lamelno cepi. V laboratoriju v štirih mesecih razkroja zmanjšajo dinamično trdnost do 35%, tlačno trdnost do 10%, torzijsko trdnost do 18% (Seifert, 1968).

2. 3 ZAŠČITA LESA

Z zaščito lesa se ljudje ukvarjajo že tisočletja. Stare civilizacije so les namakale v morski vodi, dimile in obžigale izpostavljene površine. Egipčani so pri mumificiranju že uporabljali različne anorganske soli (Na, Cl, S) ter tudi arzen. Prvi izsledki uporabe bakra izvirajo s Cipra, kjer so Rimljani v rudnikih bakra zaščitili podporne tramove z elementarnim bakrom (Richardson, 1993).

Začetek industrijske zaščite lesa sega v 19. stoletje, ko so uvedli kotelske postopke in začeli uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotno olje. Postopek potapljanja lesa v razstopino živosrebrnega klorida je uvedel Kyan leta 1832. Moll je leta 1838 uporabil tekočo frakcijo katranskega olja (med 280 in 400°C) in jo poimenoval kreozotno olje. Istega leta je Bethell izumil kotelski postopek impregnacije lesa s katranskim oljem pod pritiskom, in zato predstavlja začetnika industrijske zaščite lesa. Leta 1839 je Boucherie uvedel impregnacijo svežega lesa z bakrovim(II) sulfatom. Rüpping pa je leta 1902 patentiral metodo zaščite lesa praznih celic s kreozotnim oljem.

Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les 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. Les zaščiten s tem pripravkom žal ni odporen proti

insektom, predvsem termitom. Indijski raziskovalec Sonti Kamesan je leta 1933 odkril, da kromove spojine ne izboljšajo samo fiksacije bakra v les ampak tudi arzena. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo CCA pripravek. Arzen v tem pripravku nima le vloge insekticida, temveč tudi sekundarnega biocida proti mnogim na baker odpornim organizmom, kot so glive iz rodu *Antrodia* in *Poria*. Zaradi strupenosti in kancerogenosti so arzen kasneje zamenjali z borom in ta pripravek poimenovali CCB. V svetu naj bi leta 1988 porabili 100.000 ton CCB pripravka, poraba pa naj bi še naraščala. Praksa je pokazala, da so soli CCB primerne predvsem za iglavce, kjer je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les zaradi podaljšane difuzije. (Humar in Pohleven, 2003).

Življenjska doba pripravkov CCA in CCB, je v stiku z zemljo med 30 in 50 let, kar je odvisno od talnih pogojev ter načina in kvalitete zaščite. Pripravki CCB so v zadnjih letih postali neučinkoviti proti na baker tolerantnim sevam glivam, saj se trohnenje pojavlja tudi na s CCB zaščitenem lesu. Tolerantne izolate gliv je mogoče uporabiti za razstrupljanje odsluženega zaščitenega lesa, ki ga uvrščamo med posebne oziroma nevarne odpadke. Sežiganje odsluženega lesa zaščitenega s CCA in CCB solmi in drugimi organskimi biocidi je zaradi strupenih plinov prepovedano (Pasek in McIntyre, 1993; Nurmi in Lindroos, 1994; Humar in Pohleven, 2003).

2. 4 BAKER IN GLIVE

Baker je eden izmed sedmih glavnih elementov, ki so nujno potrebni za pravilno delovanje rastlin in glivne celice (Pohleven in sod., 1994). Zelo je pomemben za delovanje metabolnih procesov gliv. Poznanih je vsaj trideset encimov v katerih nastopa. Zaradi dobre topnosti so bakrove spojine lahko dostopne organizmom. Znano je, da mora biti baker v obliki ionov raztopljen v vodnem okolju in le tak lahko fungicidno učinkuje. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot vir, iz katere se po potrebi sprošča baker v biološko učinkovito obliko. Pri višjih koncentracijah baker deluje fungicidno, vendar pa njegovo delovanje na glive kljub množični in dolgotrajni uporabi še ni v celoti pojasnjeno (Richardson, 1997). Omeniti velja, da so sevi nekaterih gliv tolerantni na baker (Zabel, 1954; Da Costa, 1959).

Les, zaščiten z bakrovimi spojinami, uporabljamo že več kot 150 let. Za zaščito lesa se letno porabi več kot 25.000 ton bakrovih pripravkov (Hughes, 1999; Preston, 2000). Razlogov za tako veliko porabo je več:

- baker že pri relativno nizkih koncentracijah učinkovito zavira rast gliv, bakterij in alg, pri višjih rastlinah pa je nujno potreben za njihovo delovanje in pravilen razvoj (Gupta, 1979, Richardson, 1997);
- bakrovi pripravki so relativno poceni in razmeroma varni za uporabo;
- omejena oziroma prepovedana uporaba nekaterih klasičnih organskih zaščitnih sredstev za les zaradi njihove strupenosti in okoljske neprimernosti (arzen, DDT, pentaklorofenol, lindan) (Pohleven, 1998);
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezana večja poraba zaščitenega lesa (Richardson, 1997).

2. 4. 1 Bakrovi pripravki za zaščito lesa

Bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$): Bakrov sulfat ali modra galica je v uporabi že od leta 1742. Na začetku so ga imenovali lesni balzam in ga uporabljali kot samostojni fungicid, kasneje pa v kombinaciji z drugimi solmi (kromove, arzenove, borove, fluorove...). Iz lesa se izpira in deluje nekoliko korozivno. Vpliva na encimatske procese gliv. Nekateri glive so nanj odporne, predvsem glive iz rodu *Antrodia* in *Poria*, zato se v bakrove pripravke dodajajo še drugi biocidi, ki izboljšajo fiksacijo in učinkovitost proti vsem vrstam gliv (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morell, 1992; Eaton in Hale, 1993; Richardson, 1997).

Bakrov naftenat: Spada med kovinske karboksilate, od katerih se uporabljajo še cinkov naftenat (brezbarven) in železov naftenat (rjav). Bakrov naftenat je med njimi najbolj učinkovit fungicid in je razmeroma odporen na izpiranje. Uporabljajo se tudi kot protitermitska zaščita. Naftanati so vodoodbojni in jih uvrščamo med manj škodljive snovi za ljudi in okolje. Les se po zaščiti z bakrovim naftenatom obarva močno zeleno z voščenim odtenkom. To je lahko pri kasnejši površinski obdelavi zaščitenega lesa moteče in se ne ujema z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992). Bakrov naftenat je slab insekticid, nekatere glive iz rodu *Poria* so nanj odporne.

Zaščitna sredstva na osnovi kroma: Anorganske soli med seboj mešamo, da zaščitni pripravki doseže optimalne lastnosti (Unger in sod., 2001). Sem spadajo sredstva iz sistemov baker –

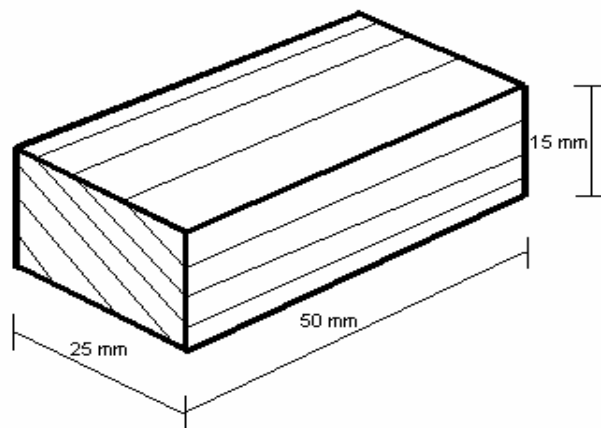
krom – arzen (CCA), baker – krom – bor (CCB), baker – krom – fosfor (CCP), baker – krom – fluor – bor (CCFB). V teh zmesih služi krom kot fiksator anorganskih biocidnih substanc v lesu. Šestvalentni krom je strupen in kancerogen. V stiku z lesom se šestvalentni ioni hitro reducirajo v trivalentno obliko, ki je manj toksična. Zaradi prisotnosti kroma, je fiksacija zaščitnega sredstva zelo dobra. Zaradi neizperljivosti uporaba ne predstavlja okoljskega problema vendar pa krom pri mikrobiološki razgradnji lahko zopet preide v šestvalentno obliko (Pohleven in Petrič, 1992). Zaradi kancerogenosti so uporabo kromovih spojin v nekaterih državah omejili, v EU pa s septembrom 2006 celo prepovedali.

Novejši pripravki za zaščito lesa poleg bakra vsebujejo amine. Bakrove učinkovine najpogosteje kombinirajo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajajo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki služijo tudi kot sekundarni fungicidi. Takšne pripravke v ZDA označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000). V Sloveniji podjetje Regeneracija proizvaja podoben pripravek in ga prodaja pod komercialnim imenom Kuproflorin. Les, zaščiten s pripravki na osnovi bakra in aminov, v določenih primerih lahko vgrajujemo tudi v zemljo.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 PRIPRAVA VZORCEV LESA

Iz beljave smrekovine (*Picea abies*) smo izdelali vzorce dimenzij $15 \times 25 \times 50$ mm in jih rahlo obrusili. Les za vzorce je bil zdrav, brez vidnih napak, grč, smolnih kanalov in zračno suh. Vzorci so bili vzdolžno orientirani s potekom letnic 45° glede na osnovno ploskev (slika1). Pred impregnacijo smo vzorce oštevilčili in tehtali na 0,0001 g natančno. Za vsako od treh različnih koncentracij zaščitnega pripravka smo pripravili 60 vzorcev in še 60 vzporednih vzorcev za kontrolo.



Slika 1: Dimenzije in orientiranost branik vzorca smrekovine (*Picea abies*)

3. 2 PRIPRAVA ZAŠČITNEGA PRIPRAVKA

Za zaščito vzorcev smo pripravili 2000 g izhodiščnega zaščitnega pripravka. Sestavine tega pripravka je razvidna iz preglednice 2. Koncentracija bakra v tem pripravku je bila 1%. Iz izhodiščnega pripravka smo z redčenjem pripravili še pripravke z 0,75% in 0,50% bakra. Pripravke smo mešali s pomočjo magnetnega mešala.

Preglednica 2: Sestavine izhodiščnega zaščitnega pripravka

sestavina	proizvajalec	kemijska formula	Količina učinkovine v 1000 g pripravka
bakrov(II) sulfat	Merck	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	39,3 g
etanolamin	Merck	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	57,7 g
QAT	Merck	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClNR}$	10 g
topbor	Pinus Rače	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$	22,7 g
oktanojska kislina	Merck	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	8,1 g
destilirana voda	laboratorij	H_2O	862,2 g

← Oblikovano: Levo

← Oblikovano: Levo

← Oblikovano: Levo

← Oblikovano: Levo

← Oblikovano: Levo

← Oblikovano: Levo

Pri pripravi zaščitnega sredstva smo uporabili naslednje pripomočke:

- lateks rokavice
- žlička za doziranje
- čaše (200, 1000 in 2000 mL)
- tehtnica (natančnost $\pm 0,01\text{g}$, Sartorius, Železniki)
- magnetno mešalo (IKA colorsquid)

3. 3 IMPREGNACIJA VZORCEV IN KONDICIONIRANJE

Vzorci smo zložili v čaše, jih pokrili s plastično mrežico in obtežili. Vzorce označene s številkami 1 – 60 smo prelili s 75% raztopino, vzorce oštevilčene z 61 – 120 s 50% raztopino, vzorce od 121 – 180 pa s 100% vodno raztopino zaščitnega pripravka. Čaše s potopljenimi vzorci smo postavili v vakuumsko-tlačno komoro Kambič. Sledilo je 30 min vakuumiranja pri 65% vakuumu, potem pa smo vzorce kompliminirali še 10 min pri nadtlaku 5 bar. Med samim postopkom smo opazovali dogajanje v komori, saj je obstajala nevarnost, da pride do vretja zaščitnega sredstva. Po končanem postopku smo vzorce še dve uri pustili v čašah z impregnacijskim sredstvom. Vzorce smo nato pobrali iz čaš, obrisali in stehali in gravimetrično določili mokri navzem. Da bi se čimbolj približali naravnemu procesu sušenja, smo vzorce sušili 1. teden v zaprtih, 2. in 3. teden v polzaprtih ter 4. teden v odprtih komorah.

3. 3. 1 Izipiranje vzorcev v skladu s standardom SIST EN 84

Z željo simulirati naravne procese sušenja in izpiranja smo polovico vzorcev pred izpostavitvijo glivam izpirali (umetno starali) kot to predpisuje standard SIST EN 84 (1994). Vzorce od 1 – 30, od 61 – 90, od 121 – 150 smo zložili v čaše, jih pokrili s plastično mrežico in obtežili. Sledil je postopek vakuumiranja 30 min pri podtlaku 0,6 bar-a. Po vakuumiranju smo vzorcem še osemkrat v 14 dneh zamenjali vodo. Na ta način smo simulirali naravno izpiranje aktivnih komponent iz lesa.

3. 4 UPORABLJENE TESTNE GLIVE

Uporabljene glive spadajo v skupino prostotrosnic (*Basidiomycotina*) in jih imenujemo prave razkrojevalke lesa. Izolate kultur gliv smo dobili iz trajne zbirke na Katedri za patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo na Biotehniški fakulteti. Uporabili smo pet različnih vrst lesnih gliv (Preglednica 3).

Preglednica 3: Sevi lesnih gliv, ki so bili uporabljeni za določanje učinkovitosti zaščitnega pripravka

strokovno ime	slovensko ime	okrajšava	poreklo	trohnoba
<i>Coniophora puteana</i>	kletna goba	Cp	BF (ZIM L008)*	rjava
<i>Antrodia vaillantii</i>	bela hišna goba	Pv ₂	BF (ZIM L037)*	rjava
<i>Serpula lacrymans</i>	siva hišna goba	Sl	BF (ZIM L044)*	rjava
<i>Trametes versicolor</i>	pisana ploskocevka	Tv	BF (ZIM L057)*	bela
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	navadna tramovka	Gt ₂	BF (ZIM L017)*	rjava

* Raspor in sod., 1995

3. 4. 1 Kletna goba (*Coniophora puteana*)

Razširjena je predvsem v Evropi. Okužuje vse vrste lesa iglavcev in listavcev. Najdemo jo predvsem v novih in vlažnih stavbah oziroma v zelo vlažnih prostorih. Razvija se tudi na drogovih, pragovih, jamskem lesu, ograjah, gradbenem lesu, zlasti tam, kjer se les dotika tal in se iz njih vlaži.

Razvija se na trebušni strani okuženega lesa, lahko pa tudi po vlažnih stenah, ko se na njih pojavi koreninasto razvejano, tanko, lasasto, površinsko podgobje. Rizomorfi so črno rjave in se težko odtrgajo od lesa. Trosnjaki so jajčaste oblike, v začetku blede rumeni, pozneje temno rjavi in jih težko ločimo od okuženega lesa.

Optimalna temperatura za razvoj je 23°C. Temperaturni razpon je od 3 do 38°C. Za njen razvoj je potrebna 50 - 60% vlažnost lesa, minimalna vlažnost pa je 24%. Zelo je občutljiva

na sušenje in se ne regenerira, če se osušen les ponovno navlaži. Raste zelo hitro, saj v optimalnih razmerah priraste 13,5 mm na dan (Benko s sod., 1987).

Povzroča rjavo, destruktivno trohnobo lesa iglavcev in listavcev, s prizmatično razpokanostjo pod nedotaknjeno površino. V prvi stopnji se na lesu pojavijo rjave pege, v končni fazi pa les razpade v prizmatične delce.

Kletna goba je ena najnevarnejših lesnih gliv ki lahko povzroči tudi preperelost opeke in betona. S svojim delovanjem omogoči razvoj solzivke (Benko s sod., 1987).

3. 4. 2 Bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*)

Pojavlja se v Evropi kot razkrojevalka lesa v stavbah in na prostem. Največkrat jo najdemo v zelo vlažnem lesu iglavcev, zlasti če se vlaga nabira v obliki kapljic (kondenzacija).

Na okuženem lesu se pojavi belo podgobje, ki ohrani barvo tudi ko se goba postara. Goba se razrašča kot pozimi ledene rože na okenskih steklih. Iz podgobja se razvijejo beli rizomorfi, ki so prožni in se ne lomijo niti takrat, ko so že posušeni. Trosnjaki so kožasti. Mladi so beli, ko ostarijo postanejo rumenkasti.

Optimalna pogoja za razvoj bele hišne gobe sta temperatura 27°C in 40% vlažnost lesa. Goba raste v temperaturnem območju med 3 in 36°C. Bela hišna goba prenese tudi do pet let trajajoče sušno obdobje in nato spet oživi ter začne razkrajati les, če le-ta vsebuje minimalno 40% vlage.

Bela hišna goba povzroča rjavo destruktivno trohnobo. Les okužen z belo hišno gobo zelo hitro izgubi upogibno trdnost. Udarna žilavost se zmanjša že takrat, ko skoraj še ni zaznati izgube mase. To se zgodi zaradi predvsem zaradi razgradnje vezi med ligninom in celulozo. V laboratorijskih razmerah les po 16 tednih izgubi tudi do 41% prvotne mase (Benko s sod., 1987).

Bela hišna goba razkraja predvsem tehničen les, zato je škoda, ki jo povzroča še toliko večja.

3. 4. 3 Siva hišna goba - solzivka (*Serpula lacrymans*)

Razširjena je po vsej Evropi, zlasti v krajih z višjo relativno zračno vlago in manjšim številom sončnih dni. Najpogosteje jo najdemo v starih stavbah. Okužuje vse predmete, ki vsebujejo celulozo.

Trosnjak je sprva mesnat, nato kožast in s celo površino priraste na podlago. Mladi trosnjaki so svetlo sivi, z dozorevanjem postanejo rdečkasto rjavi. Rob vselej ostane svetel, skoraj bel. Trosovnica je na zgornji strani trosnjaka in je nagubana. V gubah se razvijejo trosi. Na površini trosovnice se pojavljajo kapljice vode, po čemer je goba dobila ime (*lacryma* – lat. solza). Te kapljice vode nastajajo kot produkt kemične razgradnje glukoze in zato se solzivka lahko razvija v popolnoma suhem lesu, saj si potrebno vlago ustvarja sama z akumulacijo vode, ki nastane pri dihanju.

Solzivka se dobro razvija v mračnem, vlažnem in neprezračnem prostoru. Optimalna vlaga lesa je 30%. Optimalna temperatura je 23°C, sicer uspeva v temperaturnem območju od -3°C pa do maksimalno 26°C. Občutljiva je na dnevno svetlobo, prepih in zlasti na zvišano temperaturo. Trosi lahko ostanejo vitalni tudi do tri leta.

Gliva povzroča rjavo, suho, destruktivno trohno. Okužen les se takoj spremeni. Najprej postane svetlejši, potem rumeno rjav in lažji, nato se zmečka in postane siv, rumenkasto rjav ter prizmatično razpoka. V končni fazi je les temno rjav, kakor zогlenel in se pod najmanjšim pritiskom drobi v prah. Hkrati s potekom okužbe se slabšajo mehanske, fizikalne in kemične lastnosti.

Siva hišna goba je najnevarnejša in najbolj razširjena razkrojevka vgrajenega gradbenega lesa. Škode ne povzroča samo na lesu, saj povzroča tudi korozijo betona, opeke in drugih materialov.

3. 4. 4 Pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*)

Sodi med najbolj razširjene vrste na svetu. Najdemo jo predvsem na lesu listavcev (bukev, hrast, kostanj), le redko pa na iglavih (bor, smreka).

Trosnjaki so najpogosteje konzolaste oblike. So enoletni, kožasti in tanki, različnih barv (beli, rumeni, rdečkasti, sivkasti, črni). Z zgornje strani so drobno dlakavi in izrazito v pasovih. Himenij je bel ali rumenkast in ima zelo majhne pore.

Gliva se optimalno razvija pri 30°C, maksimalna temperatura je 38°C. Pisana ploskocevka je zelo odporna na dolgotrajno sušo in visoke temperature.

Gliva povzroča tipično belo trohnobo beljave na listavcih. Pri manj odpornih vrstah okuži tudi jedrovino oziroma sredico hlodovine (bukev). V začetni fazi dobiva les bele pege, potem pa postane popolnoma bel in lahek. Goba razgrajuje lignin in celulozo.

Značilna je za bukovino, ki jo izredno hitro razkroji. V laboratorijskih razmerah bukov les po štirih mesecih izgubi več kot 35% mase (Benko s sod., 1987).

3. 4. 5 Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

Razširjena je v Evropi in Ameriki, najdemo pa jo tudi drugod po svetu. Je najhujša razkrojevka hlodovine iglavcev (bor, smreka). Listavcev praviloma ne okužuje. Zelo je razširjena na lesnih skladiščih, pogosto pa jo najdemo na obdelanem masivnem lesu kot so drogovi, pragovi, mostovi, jamski les, strešna konstrukcija.

Trosnjak je najprej rumenkast, pozneje postane temno siv z rumenim (včasih črnim) robom. Prvi trosnjak iz lesa požene po približno petih mesecih. Zgornja površina klobuka je dlakava in temno rjava.

Optimalna temperatura za rast tramovke je med 30 in 35°C. Spore vzklijejo po enem do dveh dneh. Micelij je odporen proti segrevanju, vendar pri temperaturi 69°C odmre v eni uri.

Les ponavadi trohni v notranjosti in lahko tudi popolnoma strohni, medtem ko zunanji del lesa ostane nespremenjen. Prvo znamenje razkroja je blede rumena barva lesa, ki postaja vse mehkejši. V končni fazi je trohnoba temna, prizmatična.

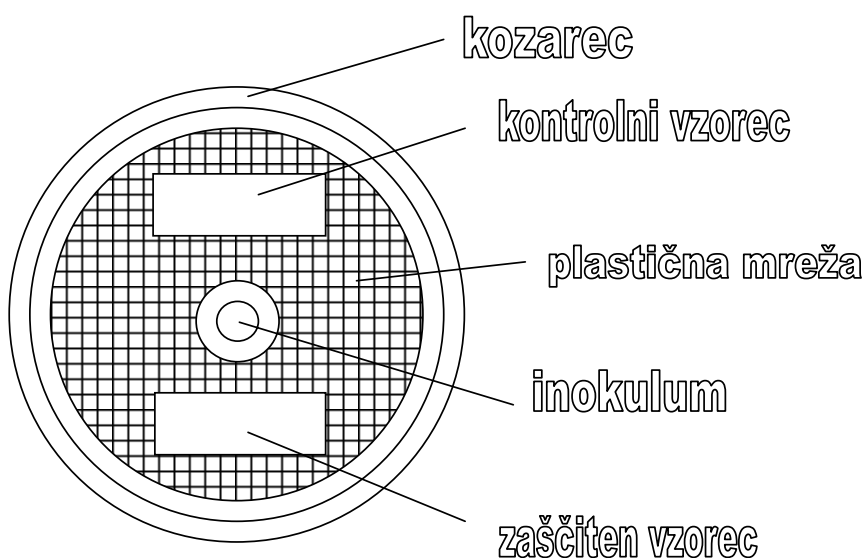
Navadna tramovka je tipična razkrojevka lesa iglavcev, ki je izpostavljen abiotskim dejavnikom. Okužuje beljavo in jedrovino.

3. 5 PRIPRAVA HRANILNEGA GOJIŠČA

Hranilna gojišča za testne glive smo pripravili v steklenih kozarčkih s pokrovčkom, volumna 500 mL. V pokrovček smo izvrtali luknjo in jo zaprli z vato. Kozarce in pokrovčke smo razkužili z etanolom. Zatem smo pripravili Potato Dextrose Agar – (PDA, Difco), ki smo ga pripravili po navodilih proizvajalca. V 1000 mL destilirane vrele vode smo zamešali 39 g PDA. Nato smo v vsak kozarec vlili 50 mL še vročega hranilnega gojišča. Kozarce s pokrovčki in hranilnim gojiščem smo sterilizirali v avtoklavu 45 min pri 121 °C in tlaku 1,5 bar. Še vroče kozarce smo iz avtoklava prestavili v laminarij (brezprašno komoro) in jih 10 min obsevali z UV svetlobi. Na ohlajeno, strjeno hranilno gojišče smo položili sterilizirano plastično mrežico in jih inokulirali z izbrano kulturo micelija gliv (preglednica 3). Za vsako vrsto glive smo pripravili 35 kozarcev. Inokulirane kozarce smo za teden dni postavili v rastno komoro z optimalnimi pogoji. Testne glive smo postavili v različne komore. Kozarce z glivami *Antrodia vaillantii*, *Trametes versicolor*, *Gloeophyllum trabeum* v komoro s temperaturo 2 °C in RVZ = 80%, *Serpula lacrymans*, *Coniophora puteana* pa v rastno komoro z nekoliko nižjo temperaturo (20°C).

3. 6 IZPOSTAVITEV VZORCEV DELOVANJU GLIV

Najprej smo suhe impregnirane in kontrolne vzorce 45 min sterilizirali v avtoklavu ($T = 121^{\circ}\text{C}$, $p = 1,5$ bar) in jih nato prestavili v brezprašno komoro. Po 24 urah smo jih vstavili v kozarce z micelijem preraslim hranilnim gojiščem. Polagali smo jih na plastično mrežico, ki preprečuje direkten stik vzorcev z hranilnim gojiščem. V vsak kozarec smo vstavili po en impregniran vzorec in en neimpregniran kontrolni vzorec. 30 impregniranih vzorcev pa smo vstavili v kozarce s hranilnim gojiščem, ki ni bilo inkulirano z glivami. Testne vzorce smo za 16 tednov izpostavili optimalnim ravnim pogojem. Po preteku te dobe smo vzorce izolirali, jih očistili, tehtali in nato določili še maso v absolutno suhem stanju ter jim gravimetrično izmerili izgubo mase.



Slika 2: Shematski prikaz izvedbe fulicidacije testa po standardu SIST EN 113

Izgubo mase smo izračunali po formuli 1, kot to predvideva standard SIST EN 113 (1989).

$$\text{Izguba mase} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100\% \quad (\dots 1)$$

m_1 = začetna masa

m_2 = končna masa

4 REZULTATI

4. 1 POVPREČNA VLAŽNOST IZPRANIH IN NEIZPRANIH VZORCEV IZPOSTAVLJENIH TESTNIM GLIVAM

Med izpostavitvijo glivam so se neizprani vzorci navlažili bolj kot izprani. Najvišjo vsebnost vlage smo opazili pri neizpranih impregniranih vzorcih izpostavljenih kletni gobi (153%). Po drugi strani pa smo pri izpranih vzorcih izpostavljenih isti gobi opazili skoraj trikrat nižjo vlažnost (63%). Podoben pojav smo opazili tudi pri vzorcih izpostavljenim drugim glivam z izjemo *Poria vaillantii*, kjer smo pri pripravku z 0,75% koncentracijo bakra določili višjo vlažnost pri izpranih, kot pa pri neizpranih vzorcih (preglednica 4).

Dejstvo pa je, da na vlaženje ni vplivala le higroskopičnost etanolamina temveč tudi glive same, saj je bila vlažnost z glivami preraščenih vzorcev bistveno višja od vlažnosti vzorcev v neimpregniranih kozarcev. Po drugi strani smo opazili, da so bili tudi nekateri kontrolni vzorci, ki so se med izpostavitvijo glivi nahajali poleg neizpranih vlažnejši od vzorcev, ki so bili v čaši poleg izpranih vzorcev (preglednica 4). Na primer: povprečna vlažnost kontrolnih vzorcev, ki so bil poleg neizpranih vzorcev (129%) izpostavljeni delovanju glive *Gloeophyllum trebeum*, so imeli še enkrat nižjo vlažnost kot paralelni vzorci izpostavljeni poleg izpranih vzorcev (60%), (preglednica 4). Podoben vpliv smo opazili tudi pri vzorcih izpostavljenih sivi hišni gobi, kletni gobi in pisani ploskocevki (preglednica 4).

Preglednica 4: Povprečna vlažnost impregniranih in kontrolnih smrekovih vzorcev po 16. tedenski izpostavitvi testnim glivam

Gliva	Koncentracija Cu (%)	Povprečna vlažnost izpranih vzorcev (%)	Povprečna vlažnost neizpranih vzorcev (%)
<i>C. puteana</i>	1	63	153
	0,75	44	136
	0,5	40	137
	k*	66	55
<i>G. trebeum</i>	1	63	131
	0,75	46	143
	0,5	43	126
	k*	129	60
<i>A. vaillantii</i>	1	131	142
	0,75	128	68
	0,5	76	92
	k*	55	65
<i>S. lacrymans</i>	1	66	144
	0,75	58	111
	0,5	54	110
	k*	67	37
<i>T. versicolor</i>	1	53	141
	0,75	44	89
	0,5	38	95
	k*	63	38
Brez glive	1	41	128
	0,75	42	38
	0,5	36	72

* OPOMBA: kontrolni vzorci niso bili izprani. Oznaka izprani, neizprani se nanaša na to, ali so bili kontrolni vzorci izpostavljeni poleg izpranih oz. neizpranih vzorcev.

4. 2 IZGUBE MAS IMPREGNIRANIH IN KONTROLNIH VZORCEV IZPOSTAVLJENIH LESNIM GLIVAM

4. 2. 1 Kletna goba (*Coniophora puteana*)

Kontrolni vzorci izpostavljeni kletni gobi, ki so bili izpostavljeni v kozarcih poleg izpranih vzorcev so, izgubili v povprečju 19,3% mase. Po drugi strani pa so kontrolni vzorci, ki so se nahajali poleg neizpranih vzorcev, izgubili za tretjino manj mase (13,9%) (preglednica 5). Ta rezultat nakazuje, da so aktivne učinkovine v neizpranih vzorcih vplivale celo na razkroj kontrolnih vzorcev.

Impregnirani vzorci so izgubili bistveno manjši delež svoje mase kot kontrolni. V povprečju so izgubili od 0 do 4% začetne mase. Zanimivo je, da so izprani vzorci izgubili manj mase kot neizprani. V kolikor pa te rezultate izgub mase neizpranih vzorcev primerjamo z izgubo mase vzorcev, ki so bili 16 tednov položeni na hranilno gojišče brez gobe, pa se pravi razlog skriva drugje (preglednica 5). Menimo, da izguba mase pri neizpranih vzorcih ni le posledica delovanja gliv, temveč tudi difuzije nevezanega etanolamina v hranilno gojišče. To domnevo dodatno potrjuje tudi dejstvo, da smo največje izgube mase opazili pri vzorcih zaščitenih s pripravki najvišje koncentracije, kar je v nasprotju s pričakovanji.

Na podlagi opisanih dejstev menimo, da je izguba mase impregniranih vzorcev tako izpranih kot tudi neizpranih nižja od zahtev standarda SIST EN 113 (1989) in tako potrjujemo, da so tudi pripravki najnižje koncentracije uspešno zaščitili les pred kletno gobo.

Preglednica 5: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev različnih koncentracij za 16 tednov izpostavljenim kletni gobi v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113

Koncentracija Cu (%)	Povprečna izguba mase izpranih vzorcev (%)	Povprečna izguba mase neizpranih vzorcev (%)
1	0,2	4,0
0,75	0,1	2,1
0,5	-0,1	1,6
k	19,3	13,9

* OPOMBA: kontrolni vzorci niso bili izprani. Oznaka izprani, neizprani se nanaša na to, ali so bili kontrolni vzorci izpostavljeni poleg izpranih oz. neizpranih vzorcev.

4. 2. 2 Bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*)

Zaščitni pripravki so učinkovito delovali tudi na belo hišno gobo, ki je zelo tolerantna na bakrove zaščitne pripravke. Vitalnost glive se kaže pri izgubi mase kontrolnih vzorcev izpostavljenih poleg izpranih vzorcev. Ti vzorci so izgubili kar 27,1% svoje začetne mase. Da nevezani etanolamin izhaja iz impregniranega vzorca v hranilno gojišče in s tem zavira delovanje glive, je opaziti tudi pri beli hišni gobi, saj so neizprani kontrolni vzorci med izpostavitvijo tej glivi izgubili za polovico manj mase (11,1%). Izhajanje etanolamina in ekstraktivov iz neizpranih impregniranih vzorcev se je odražalo tudi v izgubi mase, saj so v neizprani vzorci v povprečju izgubili več mase kot izprani vzorci. Med neizpranimi vzorci smo najvišjo izgubo mase izračunali pri vzorcih impregniranih z najbolj koncentriranim pripravkom (2,6%). Razloge za to razliko smo opisali že pri prejšnji glivi. Pri izpranih vzorcih izgube mase nismo zabeležili, ne glede na to kako koncentriran pripravek smo uporabili (preglednica 6).

Izračunane vrednosti so pri vseh vzorcih manjše od zahtev standarda SIST EN 113 (1989), zato lahko trdimo, da je zaščitni pripravek tudi pri najnižji koncentraciji uspešno zaščitil les pred belo hišno gobo.

Preglednica 6: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev zaščiteni s baker-etanolaminskim pripravkom različnih koncentracij, za 16 tednov izpostavljenih delovanju bele hišne gobe (*Antrodia vaillantii*) v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113 (1989)

Koncentracija Cu (%)	Povprečna izguba mase izpranih vzorcev (%)	Povprečna izguba mase neizpranih vzorcev (%)
1	-2,0	2,6
0,75	-1,5	0,4
0,5	-0,8	0,7
k	27,1	11,1

* OPOMBA: kontrolni vzorci niso bili izprani. Oznaka izprani, neizprani se nanaša na to, ali so bili kontrolni vzorci izpostavljeni poleg izpranih oz. neizpranih vzorcev.

4. 2. 3 Siva hišna goba (*Serpula lacrymans*)

Pri sivi hišni gobi so izgube mase večje kot pri ostalih testnih glivah, saj je tipična razkrojevalka smrekovine (*Picea abies*). Kontrolni vzorci, ki so bili izpostavljeni poleg izpranih impregniranih vzorcev so izgubili kar 43,4% svoje mase. Kontrolni vzorci izpostavljeni poleg neizpranih zaščitnih vzorcev pa le 8,4% svoje mase (preglednica 7). Tako veliko razliko verjetno povzroča difuzija nevezanega zaščitnega sredstva v hranilno gojišče, ki tako zavira razvoj glive. Tudi pri sivi hišni gobi opazimo višjo izgubo mase pri neizpranih vzorcih, kar je posledica delovanja glive ter izločanja nevezanega etanolamina in ekstraktivov iz impregniranih vzorcev v hranilno gojišče. Najvišjo izgubo mase smo zabeležili pri koncentraciji 1 in sicer kar 5,4%. Najmanj mase so izgubili izprani vzorci zaščiteni s pripravkom ki je vseboval 0.5% Cu (0,6%), (preglednica 7).

Izguba mase je ob upoštevanju korekcijskega faktorja (izgube mas vzorcev izpostavljenih le hranilnemu gojišču) pri vseh koncentracijah nižja od zahtev standarda SIST EN 113 in tako lahko trdimo, da pripravek uspešno zaščiti les pred sivo hišno gobo.

Preglednica 7: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev zaščitnimi z baker – etanolaminskim pripravkom različnih koncentracij, za 16 tednov izpostavljenih delovanju sive hišne gobe (*Serpula lacymans*) v skladu s standardom SIST EN 113

Koncentracija Cu (%)	Povprečna izguba mase izpranih vzorcev (%)	Povprečna izguba mase neizpranih vzorcev (%)
1	0,6	5,4
0,75	0,7	1,9
0,5	0,6	1,3
k	43,4	8,4

* OPOMBA: kontrolni vzorci niso bili izprani. Oznaka izprani, neizprani se nanaša na to, ali so bili kontrolni vzorci izpostavljeni poleg izpranih oz. neizpranih vzorcev.

4. 2. 4 Navadna tramovka (*Gloephyllum trebeum*)

Navadna tramovka je izrazita razkrojevalka lesa izpostavljenega izmenično močenju in sušenju. To dokažemo tudi z izgubo mase kontrolnih vzorcev, ki so bili izpostavljeni poleg izpranih in so izgubili kar 43,8% prvotne mase, kontrolni vzorci izpostavljeni poleg neizpranih impregniranih epruvet, pa so izgubili za polovico manjši delež mase in sicer le 21,3% (preglednica 8). Med zaščitnimi vzorci smo najvišjo izgubo mase izračunali pri vzorcih prepojenih z zaščitnim pripravkom najvišje koncentracije. Ugotovili smo, da so ti vzorci izgubili kar 3,1% svoje mase. Pri vzporednih vzorcih, ki so bili impregnirani z istim pripravkom a smo jih izpirali, pa je izguba mase znašala 0,2% (preglednica 8). Z izpiranjem zmanjšamo odpornost lesa in pričakovali smo višje izgube mase pri izpranih vzorcih. Višje izgube neizpranih vzorcev lahko pojasnimo z izpiranjem etanolamina in depolimeriziranega lignina iz lesa, ki se med izpostavitvijo *Gloephyllum trebeum* nista več izločala iz vzorcev. Zaščitni pripravek na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarne amonijeve spojine in bora je tudi pri najnižji uporabljeni koncentraciji zadostil zahtevam standarda SIST EN 113(1989) in uspešno zaščitil les pred razkrojem glive *G. trebeum*.

Preglednica 8: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev zaščitnih z baker – etanolaminskim pripravkom različnih koncentracij, za 16 tednov izpostavljenih navadni tramovki (*Gloeophyllum trebeum*) za 16 tednov v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113

Koncentracija Cu (%)	Povprečna izguba mase izpranih vzorcev (%)	Povprečna izguba mase neizpranih vzorcev (%)
1	0,2	3,1
0,75	0,2	2,1
0,5	0,0	1,3
k	43,8	21,3

* OPOMBA: kontrolni vzorci niso bili izprani. Oznaka se izprani, neizprani se nanaša na to, ali so bili kontrolni vzorci izpostavljeni poleg izpranih oz. neizpranih vzorcev.

4. 2. 5 Pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*)

Pisana ploskocevka povzroča belo trohnobo in je tipična razkrojjevalka listavcev. Ker so bili vzorci iz smrekovine, smo pričakovali manjše delovanje glive ter tudi manjše izgube mase vzorcev.

Kontrolni vzorci, ki so se nahajali poleg neizpranih vzorcev, so izgubili le 7,3% mase, kontrolni vzorci izpostavljeni poleg izpranih pa kar za dve tretjini več in sicer 22%. Najmanjši delež mase so izgubili izprani vzorci impregnirani s koncentracijo 0.5% (0,0%), največ pa neizprani vzorci impregnirani s pripravkom najvišje koncentracije. Ti vzorci so izgubili 3% prvotne mase. Domnevamo, da je tudi v tem primeru razlog za tako visoko izgubo mase difuzija etanolamina in depolimeriziranih fragmentov lignina iz lesa, kar smo opisali že pri drugih glivah. Učinkovine, ki so difundirale iz lesa, so zavirale rast glive, kar se odraža v majhni izgubi mase kontrolnih vzorcev, ki so bili postavljeni ob neizpranih vzorcih.

Kakorkoli, na podlagi podatkov (preglednica 9) lahko ugotovimo, da so gravimetrično določene vrednosti izgube mase nižje od zahtev standarda in tako zaščitni pripravek učinkovito zaščiti les pred glivo bele trohnobe - pisano ploskocevko.

Preglednica 9: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev zaščitnih z baker – etanolaminskim pripravkom različnih koncentracij za 16 tednov izpostavljenih pisani pleskocevki (*Trametes versicolor*) v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113 (1989)

Koncentracija Cu (%)	Povprečna izguba mase izpranih vzorcev (%)	Povprečna izguba mase neizpranih vzorcev (%)
1	0,1	3,0
0,75	0,0	0,6
0,5	0,0	0,9
k	22,0	7,3

* OPOMBA: kontrolni vzorci niso bili izprani. Oznaka izprani, neizprani se nanaša na to, ali so bili kontrolni vzorci izpostavljeni poleg izpranih oz. neizpranih vzorcev.

4. 2. 6 Testni vzorci

Testni vzorci nakazujejo povprečno izgubo mase vzorcev, ki je posledica difuzije zaščitnih pripravkov v gojišče, izhlapevanja hlapnih komponent in ostalih dejavnikov, ki niso povezani z delovanjem glive. Izgube mase so majhne, zanimiva pa je razlika med izpranimi in neizpranimi vzorci. Izprani vzorci so izgubili od 0,0% pa do 0,2% mase, neizprani vzorci zaščitni z najbolj koncentriranim pripravkom pa kar 1,3% svoje mase. Na izgubo mase vpliva izhlapevanje etanolamina in ostalih hlapnih komponent iz lesa, difuzija etanolamina in depolimeriziranih fragmentov lignina iz lesa. Etanolamin povzroča nastanek prostih radikalov v lesu, kar se odraža v depolimerizaciji lignina (Claus s sod., 2004). Glive so med izpostavitvijo še dodatno napojile vzorce, zato je depolimerizacija v teh primerih še bolj izrazita. Pri izpranih vzorcih do izgub mase skoraj ni prišlo, saj smo etanolamin in depolimeriziran lignin odstranili iz lesa že med postopkom izpiranja.

Preglednica 10: Izguba mase izpranih in neizpranih vzorcev različnih koncentracij za 16 tednov izpostavljenih v neinokuliranih testnih kozarcih v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113

Koncentracija Cu (%)	Povprečna izguba mase izpranih vzorcev (%)	Povprečna izguba mase neizpranih vzorcev (%)
1	0,2	1,3
0,75	0,0	0,5
0,5	0,0	0,5

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Pripravke na osnovi bakra odlikujejo dobre fungicidne lastnosti. Največji izziv predstavlja izpiranje bakra iz impregniranega lesa. V preteklosti so vezavo bakrovih spojin v les izboljšali z dodajanjem kromovih spojin. Zaradi vedno ostrejših zakonodaj je uporaba pripravkov za les, ki vsebujejo kromove spojine prepovedana, zato iščemo druge okolju prijaznejše alternative. V zadnjem času potekajo raziskave, ki bi osvetlile uporabo aminov v kombinaciji z bakrovimi pripravki. Mešanica etanolamina in oktanojske kisline se je izkazala za zelo uspešno (Cigler, 2002; Artiček, 2004; Gorše, 2005).

Etanolamin kemijsko reagira z lesom in bakrovimi spojinami ter izboljša njegovo vezavo v les. Oktanojska kislina pa deluje hidrofobno in zmanjša izpiranje bakra. Na trgu je že nekaj komercialnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina. Za uspešno zaščito v praksi pa je nujno potrebno poznati koncentracijo zaščitnega sredstva, ki še uspešno zaščiti les pred najpomembnejšimi glivami, tudi po izpiranju. Za omenjen pripravek je že znano, da se dobro fiksira v les, njegove fungicidne lastnosti pa še niso bile poznane.

Zato smo v tej nalogi lesu impregniranim s pripravkom na osnovi bakra, topbora, etanolamina in oktanojske kisline določali odpornost na najpogostejše glive razkrojevalke lesa v skladu s standardno laboratorijsko metodo SIST EN 113 (1989), pri kateri je izguba mase merilo učinkovitosti zaščitnega pripravka. Zanimalo nas je predvsem pri kateri koncentraciji je zaščitno sredstvo še učinkovito oziroma, če se z nižanjem koncentracije zaščitnega pripravka manjša tudi učinkovitost tega.

Vitalnost glive smo spremljali s kontrolnimi neimpregniranimi vzorci, ki smo jih izpostavili glivi skupaj z zaščitnimi vzorci. Posamezna gliva je učinkovita, če je izguba mase kontrolnih vzorcev višja od 20%. Majhno izgubo mase neizpranih kontrolnih vzorcev, ki so bili v kozarcih izpostavljeni poleg neizpranih impregniranih vzorcev, smo pripisali zaščitnemu sredstvu, ki z izhajanjem iz zaščitnega vzorca negativno vpliva na razvoj glive.

Menimo, da je glavni razlog za višjo vlažnost neizpranih vzorcev higroskopičnost etanolamina (Gorše, 2005). Med izpiranjem smo iz lesa izprali nevezan etanolamin, zato je bila vlažnost neizpranih vzorcev višja od izpranih. Dokaz za to trditev lahko najdemo tudi pri kontrolnih vzorcih, ki niso bili izpostavljeni glivam, temveč le vstavljeni na hranilno gojišče. Tudi pri teh vzorcih smo opazili, da so neizprani vzorci bistveno bolj vlažni od izpranih.

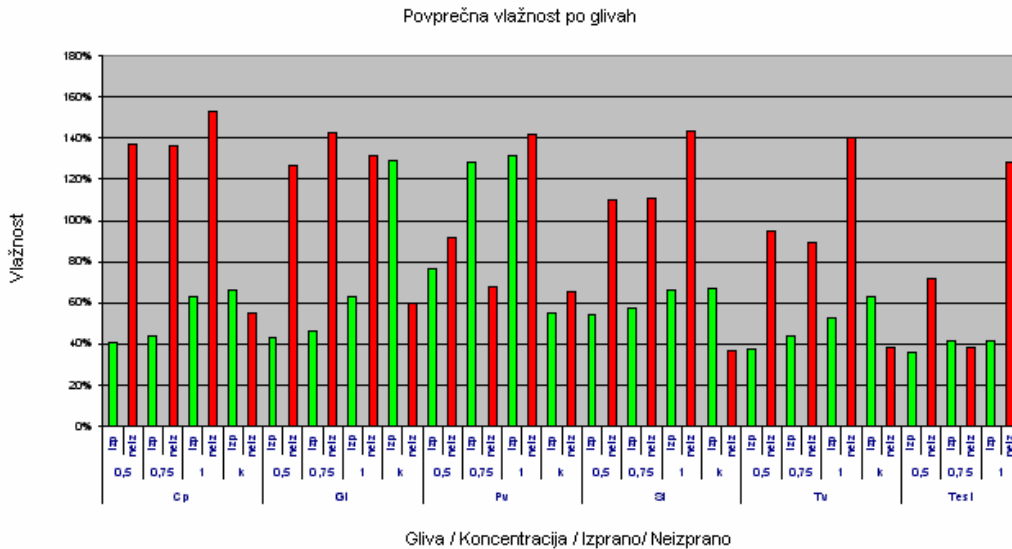
Največjo izgubo mase kontrolnih vzorcev smo opazili pri navadni tramovki in sivi hišni gobi (Preglednici 9 in 7). Ta rezultat nas ni presenetil, saj sta ti dve glivi najhujši razkrojevalki smrekovine v naravi. Sledita ji bela hišna goba in kletna goba. Najmanjšo izgubo mase smo izračunali pri glivi bele trohnobe pisani ploskocevkki, ki v naravi pretežno razkrajajo les listavcev, zato je rezultat pričakovan (Eaton in Hale, 1993).

Vlažnost neizpranih vzorcev je bila bistveno višja, kot pa pri izpranih vzorcih. Izjema je bela hišna goba, znana po visoki toleranci na baker (Malnarič, 2000). Vzrok je zelo verjetno etanolamin, ki je izredno higroskopičen in veže vlogo nase. Po drugi strani pa smo pri neizpranih impregniranih vzorcih opazili bistveno nižjo vlažnost, saj se je po vsej verjetnosti higroskopičen etanolamin izpral iz lesa. Neizpran etanolamin iz neizpranih vzorcev se je zato izpral med izpostavitvijo glivam, kar je povzročilo večjo izgubo mase neizpranih vzorcev, ki pa ni le posledica delovanja gliv, temveč izpiranje etanolamina iz lesa. Podobno je opazil Humar s sodelavci (2002). Večja izguba mase gre na račun difuzije etanolamina in ne na račun glivnega razkroja lesa. Poleg difuzije je na višjo izgubo mase vplival tudi prosti etanolamin, ki je povzročil depolimerizacijo lignina (Claus s sodel., 2004). Fragmenti lignina, ki so pri tem nastali so bili vodotopni in so lahko difundirali iz lesa.

Verjetno se je iz neizpranih vzorcev med izpostavitvijo izločil presežek etanolamina in del ekstraktivov. O podobnih rezultatih poročata tudi Artiček (2004) in Gorše (2005). Pri izpranih vzorcih se je presežek etanolamina izpral že med postopkom izpiranja, zato nadaljnjih izgub mase nismo zaznali.

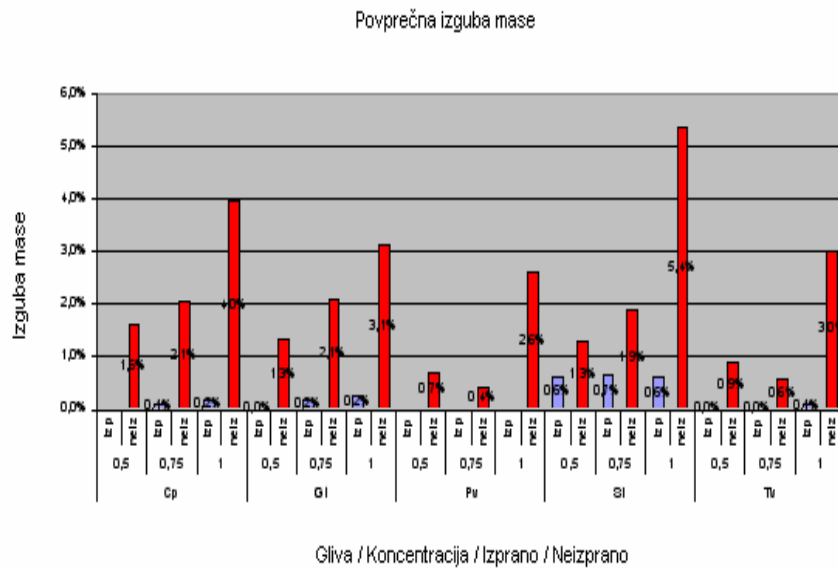
Poleg difuzije nevezanega etanolamina se del razlogov za večjo izgubo neizpranih vzorcev skriva tudi v dejstvu, da etanolamin povzroča nastanek prostih radikalov v lesu (Claus s

sod., 2004). Le-ti pa kasneje povzročijo depolimerizacijo lignina v monomere, ki tekom izpostavitve difundirajo iz lesa.



Slika 3: Povprečna vlažnost vzorcev, ki so bili izpostavljeni glivam

Glavni cilj naše diplomske naloge je bil določiti minimalno učinkovito koncentracijo zaščitnih pripravkov na najpogostejše in najnevarnejše lesne glive. Ne glede na to s kako koncentriranim pripravkom smo impregnirali les, v nobenem primeru uporabljene lesne glive niso razkrojile več kot 3% lesne mase. Glive niso razkrojile niti izpiranih niti neizpiranih impregniranih lesnih vzorcev. Ti podatki nakazujejo, da razvit pripravek na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, bora in kvartarne amonijeve spojine uspešno zadosti zahtevam standarda SIST EN 113 (1989) (Slika 4)



Slika 4: Povprečna izguba mase vzorcev, v skladu s standardom SIST EN 113 izpostavljenih testnim glivam

5. 2 SKLEPI

Na rezultatov eksperimentalnega dela in pregleda literature smo prišli do naslednjih sklepov:

- Neizprani vzorci so bistveno bolj vlažni od izpranih vzorcev. Vzrok za višjo vlažnost neizpranih vzorcev se skriva v higroskopnosti etanolamina. Pri izpranih vzorcih smo presežek etanolamina izprali iz lesa, zato so ti vzorci manj dovzetni na sprejem molekul vode.
- Med izpostavitvijo neizpranih impregniranih vzorcev se iz lesa izloča prost etanolamin in depolimeriziran lignin, kar se odraža v večjih izgubah mase neizpranih vzorcev. Te izgube mase niso posledice delovanja lesnih gliv.
- Difuzija nevezanih komponent iz neizpranih impregniranih vzorcev je vplivala tudi na rast glive in razkroj vzporedno izpostavljenih kontrolnih vzorcev.
- Zaščitno sredstvo je tudi pri najnižji testirani koncentraciji učinkovito zaščitilo les pred vsemi testiranimi lesnimi glivami, tako tolerantnimi, kot tudi netolerantni. Impregnirani vzorci so bili zaščiteni pred delovanjem gliv bele in rjave trohnoobe. Izgube mase so bile v vseh primerih nižje od 3%, torej novorazvit zaščitni pripravek po učinkovitosti v celoti ustreza zahtevam standarda SIST EN 113.

6 POVZETEK

Človeštvo si že več tisočletij prizadeva zaščititi les pred živimi in neživimi dejavniki razkroja lesa. Pripravki na osnovi bakra so se izkazali kot dobri fungicidi, žal pa se brez uporabe fiksativov iz lesa izpirajo. Kromove spojine izboljšajo fiksacijo bakra, vendar so se kromove soli izkazale za kancerogene. Na trgu se že pojavljajo alternative, ki ustrezajo tudi sodobnim standardom. Ena od možnih alternativ kromovim spojinam sta etanolamin in oktanojska kislina. Na Katedri za patologijo in zaščito lesa so v preteklih letih razvili okolju prijazno zaščitno sredstvo na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in nekaterih kobiocidov, ki se je odlično vezal v les in se iz lesa skorajda ni izpiral.

V diplomski nalogi smo želeli določiti, kakšna je minimalna učinkovita koncentracija zaščitnega pripravka na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, bora in kvartrarne amonijeve spojine, ki še učinkovito zaščiti les pred lesnimi glivami. Zato smo vakuumsko impregnirali smrekove vzorce z omenjenim pripravkom treh različnih koncentracij, jih kondicionirali in polovico tudi izpirali v skladu s standardom SIST EN 84. Za testiranje smo izbrali glive, ki so v praksi najhujše razkrojevalke lesa: kletna goba, bela hišna goba, siva hišna goba – solzivka, pisana ploskocevka, navadna tramovka. Fungicidne lastnosti smo določali v skladu z zahtevami standarda SIST EN 113.

Rezultati testa so pokazali, da je zaščitni pripravek učinkovit pri vseh treh koncentracijah, tako na izpranih kot neizpranih vzorcih. Največjo izgubo mase smo dobili pri vzorcih izpostavljenih sivi hišni gobi in navadni tramovki, vendar so bile vrednosti nižje od zahtev standarda. Pripravek je učinkovit tudi na baker toleranten sev bele hišne gobe.

7 VIRI

- 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, 2004:26 str.
- Benko R., Kervina- Hamovič L. Gruden M. 1987. Patologija lesa – lesna fitopatologija. Ljubljana, BF:122 str.
- Cigler M. 2002. Vpliv sestavine in priprave zaščitnih sredstev na osnovi bakra in etanolamina na izpiranje bakra iz lesa. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 42 str.
- Claus I., Kordsachia O., Schroder N., Karstens T. 2004. Monoethanolamine (MEA) palpings of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. *Holzforstung* 58: 573 – 580
- Da Costa E.W.B 1959. Abnormal resistance of *Poria vaillantii* (D. C. ex Fr.) Cke. strains to copper – chrome – arsenate wood preservatives. *Nature*, 183, 7:910 – 911
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.
- Gorše M. 2005. Vpliv alkilamonijevega klorida na vezavo in učinkovitost bakrovih pripravkov. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 27 str.
- Gupta U. 1979. Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley and Sons: 215 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.

Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega s CCA in CCB pripravki zaščitnega lesa z lesnimi glivami. *Les*, 55, 4: 48 – 53

Humar M., Pohleven F., Šentjurs M. 2003. Performance of Vaterborne Cu(II) Octanoate/Etanolamine Wood Preservatives. *Holzforschung*, 57,2: 165 – 179

Humar M. 2004a. Zaščita lesa danes – jutri. *Les*, 56: 184 – 188

Humar M. 2004b. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. *Kemija v šoli*, 2004: 21 – 26

Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. *Les*, 57 : 57 – 62

Humar M., Pohleven F., Solution for wood preservation no. WO 2006 / 031207 A1.
Genova: World intellectual property organization

Humar M., Pohleven F., Kesnar S., Kalan P. 2002. Amines – promising wood preservatives. V: International Research Group on Wood Preservation. IRG Documents 2002. [Stochholm] :IRG Secretariat, 2002, IRG/WP 02 – 30287. pdf (10 str.).

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.

Kervina – Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 5 – 35

Malnarič A. 2001. Ugotavljanje tolerantnosti nekaterih sevov gliv iz rodu *Antrodia* na bakrove spojine. Visokošolska diplomska naloga. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo: 60 str.

Nurmi A.J., Lindroos L. 1994. Recycling of treated timber by copper smelter. The international research group for wood preservation. IRG/ WP500030-94: 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.
- 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. 2000. Ogroženost lesnih predmetov kulturne dediščine z glivami. Les v restavraciji: 25 – 30
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. Nova proizvodnja, 43, 3: 94 – 98
- Pohleven F., Šentjure M., Dagarin F. 1994. Investigation of amonical cooper (II) Oktanoate in aqueous solutions and its determination in impregnated wood. Holzfochtung, 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
- Raspor P., Smole-Možina S., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F.V., Hacin J. 1995. ZIM: Zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Katedra za biotehnologijo: 98 str.
- Richardson B.A. 1993. Wood Preservation. Second edition. London, Glasgow, E & FN Spon: 226 str.
- Ridhardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93 – 122
- Schmidt 1994. Holz – Bauenpilze. Berlin, Springer – Verlag: 246 str.

- Seifert K. 1968. Zur Systematic der Holc- faulen Ihre Chemischen und aaaaphysikalichen Kennzeichen Holz als Roh und Werkstoff, 215 – 280
- SIST EN 113. 2002. Zaščitna sredstva za les, preizkusna metoda za ugotavljanje preventivne učinkovitosti zaščitnih sredstev proti glivam odprtotrosnicam – ugotavljanje toksičnih vrednosti.
- SIST EN 84. 2002. Zaščitna sredstva za les – pospešeno staranje zaščitnega lesa pred biološkim preizkušanjem – postopek izpiranja.
- SIST EN 335 - 1/2 2006. Trajnost lesa in lesnih proizvodov – definicija uporabnosti razredov – 1 del splošno.
- 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
- Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. Conserrvation of Wood Artifacts. Berlin, Springer: 165 – 265
- Zabel R.A. 1954. Variations in preservative tolerance of wood - destroying fungi. Forest product research society journal, 4, 2: 166 – 169
- Zabel R.A., Morrell J.J. 1992. Wood microbiology-decay and its prevention. New York, Academic press: 476 str.
- Zhang J., Kamden D.P. 2000. Interaction of Copper- Amine with Southern Pine: Retention and Migration. Wood and Fiber Science, 32, 3: 332 -339
- Zyskowski J., Kamden D.P. 1989. Ultraviolet Spectrophotometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization of Copper Naphenate. Wood and Fiber Science, 31,4: 441 – 444