

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Žiga HORVAT

**SPREMEMBE VREDNOSTI pH ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV MED
IMPREGNACIJO LESA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**CHANGES OF pH VALUE OF PRESERVATIVE SOLUTIONS DURING
IMPREGNATION**

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 Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

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

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Žiga HORVAT

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
 DK UDK 630*841.1
 KG zaščita lesa/bakrovi pripravki/etanolamin/pH pripravki/vezava
 AV HORVAT, Žiga
 SA HUMAR, Miha (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
 KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
 ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
 LI 2007
 IN SPREMEMBE VREDNOSTI pH ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV MED
 IMPREGNACIJO LESA
 TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
 OP VIII, 35 st., 8 pregl., 10 sl., 42 vir.
 IJ sl
 JI sl/en
 AI Baker-etanolaminske pripravke uporabljamo za zaščito lesa že skoraj 20 let. Kljub temu mehanizem interakcij teh pripravkov z lesom še ni v celoti pojasnen. Z željo osvetliti interakcije med vodnimi raztopinami bakrovega(II) sulfata in etanolamina smo smrekovo (*Picea abies*) žagovino namočili v 19 različnih kombinacij vodnih raztopin bakrovih aktivnih komponent. Poleg bakrovega(II) sulfata so ti zaščitni pripravki vsebovali še etanolamin in kvartarno amonijevo spojino ter bor ali oktanojsko kislino. Ves čas impregnacije smo spremljali pH vrednost sistema. Po 4 urah namakanja smo žagovino stresli na filtrirni papir in sprali z destilirano vodo. To impregnirano žagovino smo nato posušili pri 103 °C. Zatem smo določili vsebnost bakra in dušika v prahu. Ti dve vrednosti smo nato primerjali s spremembo vrednosti pH med impregnacijo. Rezultati so potrdili, da etanolamin močno izboljša vezavo bakrovih spojin na funkcionalne skupine lesa. Ugotovili smo, da je absorpcija bakra v lesu v povezavi s koncentracijo bakra v zaščitnem pripravku, pH vrednostjo sistema in spremembo vrednosti pH med impregnacijo. Nadalje smo potrdili, da sta absorpcija bakrovih spojin in absorpcija dušika ravno tako tesno povezani. Ta dejstva so pomembna za razvoj novih učinkovitejših zaščitnih pripravkov za les.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*841.1
CX wood preservation/copper based preservatives/ethanolamine/pH/fixation
AU HORVAT, Žiga
AA HUMAR, Miha (supervisor)/PETRIČ, Marko (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2007
TI CHANGES OF pH VALUE OF PRESERVATIVE SOLUTIONS DURING IMPREGNATION
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO VIII, 35 p., 8 tab., 10 fig., 42 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Despite of the fact that copper-ethanolamine based solutions have been used for wood preservation for almost 2 decades, the complete mechanism of Cu-ethanolamine fixation is not completely understood. To elucidate interactions between copper-ethanolamine aqueous solutions and wood, Norway spruce (*Picea abies*) sawdust was immersed to 19 different copper based formulations. These solutions besides copper(II) sulphate contained ethanolamine and quaternary ammonium compound, sodium borate and/or octanoic acid. pH value of this mixtures was monitored for 4 hours. Immersed sawdust was put to filter paper and washed with one litre of distilled water. Leached impregnated wood was than oven dried (103 °C), and kept in dark and dry place until copper and nitrogen content were determined and correlated to pH changes of sawdust-preservative suspension during impregnation. The result showed that presence of ethanolamine made fixation of copper in wood more effective. Copper absorption to sawdust was affected by concentration of copper, pH value of preservative solution, and it is in tight correlation with pH decrease during impregnation. Furthermore, it was proved that copper and nitrogen absorption into Norway spruce wood were connected as well. Understanding of this mechanism will enable experts to develop preservatives with better performance against weathering and wood pests.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (CWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA	2
2.2 ZAŠČITA LESA	3
2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev	3
2.2.2 EU zakonodaja	5
2.3 KEMIČNA ZAŠČITA LESA	6
2.3.1 Razvrščanje kemičnih zaščitnih sredstev	6
2.3.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva	7
2.3.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva	10
2.4 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA	12
2.4.1 Baker kot element in njegovo delovanje	12
2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra	13
2.4.3 Vezava bakrovih spojin v les	13
2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD	14
2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija AAS	14
3 MATERIALI IN METODE	16
3.1 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN VZORCEV	16
3.1.1 Priprava zaščitnih pripravkov	16
3.1.2 Priprava vzorcev	18
3.2 IMPREGNACIJA, DOLOČANJE pH IN IZPIRANJE ŽAGOVINE	19
3.2.1 Impregnacija žagovine	19
3.2.2 Izpiranje	20
3.3 KEMIJSKA ANALIZA LESA	21

3.3.1	Določanje bakra v impregniranem prahu	21
3.3.2	Določanje vsebnosti dušika in ogljika v impregniranem prahu	21
4	REZULTATI	22
4.1	VREDNOSTI pH RAZTOPIN	22
4.2	SPREMLJANJE VREDNOSTI pH MED IMPREGNACIJO	23
4.3	VEZAVA BAKRA	26
5	SKLEPI	30
6	POVZETEK	31
7	VIRI	32
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na lokacijo lesa (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	2
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	3
Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov	16
Preglednica 4: Sestava zaščitnih pripravkov	17
Preglednica 5: Frekvenca meritve vrednosti pH (EA visoka koncentracija)	19
Preglednica 6: Izhodiščne vrednosti pH pripravkov	23
Preglednica 7: Vrednosti pH zaščitnih pripravkov pred ,impregnacijo in na koncu impregnacije	25
Preglednica 8: Vsebnosti ogljika, dušika in bakra v lesu	27

KAZALO SLIK

Slika 1: Vzorec zaščitnega pripravka CuE najvišje koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$)	17
Slika 2: Zaščitni pripravek in vzorec smrekove žagovine pred impregnacijo	18
Slika 3: pH meter	20
Slika 4: Merjenje pH sistema les - zaščitni pripravek	20
Slika 5: Sprememba vrednosti pH smrekove žagovine, impregnirane z vodno raztopino EA (nizka koncentracija)	24
Slika 6: Primerjava spreminjanja vrednosti pH pri smrekovem žaganju, impregniranem s pripravkoma CuEOQ in EA nizke koncentracije	25
Slika 7: Povezava med vsebnostjo bakra v lesu in koncentracijo bakra v zaščitnem pripravku	27
Slika 8: Povezava med vsebnostjo bakra v lesu in spremembo vrednosti pH pripravka po 4 urah impregnacije	28
Slika 9: Povezava med vsebnostjo bakra v lesu in vrednostjo pH zaščitnega pripravka	28
Slika 10: Povezava med vsebnostjo bakra v lesu in vsebnostjo dušika v lesu	29

1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA

Zaradi vedno ostrejšje zakonodaje bo uporaba pripravkov za les, ki vsebujejo kromove spojine, v prihodnosti vedno bolj omejena ali celo prepovedana. K temu je pripomogla okoljska osveščenost z vedno ostrejšimi zahtevami in standardi. To narekuje razvoj novih okolju prijaznejših zaščitnih sredstev, ki bodo ravno tako zagotovila kvalitetno vezavo bakrovih spojin v les. Ena od možnih rešitev je etanolamin. Na trgu je dostopnih že kar nekaj komercialnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina (Wolmanit CX 10, ACQ, Tanalith E, Kuproflorin, Silvanolin...). Kljub temu, mehanizem vezave baker-etanolaminskih pripravkov v les še ni v celoti pojasnjen. Znano je, da ima pri tem veliko vlogo pH zaščitnega pripravka med postopkom impregnacije in fiksacije. Namen naloge je raziskati mehanizem novejših bakrovih pripravkov v les in ga primerjati z vezavo bakrovega(II) sulfata brez dodanega etanolamina. Pripravke smo uporabili v treh različnih koncentracijah. Domnevamo, da je fiksacija novejših zaščitnih pripravkov hitrejša kot pri klasičnih ter da bo največja sprememba pH vrednosti zabeležena po prvi uri impregnacije.

2 PREGLED OBJAV

2.1 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA

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

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

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

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

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

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

Razred izpostavitve	Izpostavitveni položaj	Povzročitelji izpostavitve			
		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 ZAŠČITA LESA

2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev

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

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

prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les pa predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Dokazal je, da se normalno topne bakrove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Zaradi rakotvornosti kromovih spojin naj bi jih v prihodnosti prepovedali (Zyskowski in Kamdem, 1989; Tang in Ruddick, 1994; Jiang in Ruddick, 1999; Zhang in Kamdem, 2000; Humar in sod., 2003). Les, zaščiten s tem pripravkom, pa ni bil odporen proti insektom, predvsem termitom. Leta 1933 je indijski raziskovalec Sonti Kamesan odkril, da krom ne izboljša samo fiksacije bakra v les ampak tudi arzena. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo CCA pripravek. Arzen v tem pripravku ne igra le vloge insekticida, temveč tudi sekundarnega fungicida proti mnogim, na baker tolerantnim organizmom, kot so glive iz rodu *Poria-Antrodia*. Les po impregnaciji s CCA solmi postane rjavo zelene barve. CCA soli so učinkovite proti najpomembnejšim biološkim škodljivcem. Zaradi strupenosti arzenovih spojin so jih v devetdesetih letih 20 stoletja prenehali uporabljati v večjem delu Evrope in ZDA. Zaradi strupenosti so arzen nadomestili z borom in ta pripravek poimenovali CCB. V praksi se je izkazalo, da so CCB soli posebno primerne za iglavce, kjer je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les, zaradi podaljšane difuzije borovih spojin.

Življenjska doba s CCA ali CCB zaščitenega lesa v stiku z zemljo je med 30 in 50 let, kar je odvisno od pogojev v tleh ter načina in kvalitete zaščite. Odslužen zaščiten les, ki ni več uporaben, zaradi vsebnosti težkih kovin, uvrščamo med nevarne odpadke. Prosto sežiganje odsluženega lesa, zaščitenega z anorganskimi solmi, ni dovoljeno (Pasek in Mcintyre, 1993; Nurmi in Lindros, 1994; Humar in Pohleven, 2003). Odslužen impregniran les pa je dovoljeno sežigati v posebnih, registriranih incineratorjih. V Franciji pa iz odsluženega lesa s pomočjo suhe destilacije lesa in mehanskega čiščenja s centrifugami, izdelujejo oglje (Hery, 2004)

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

2.2.2 EU zakonodaja

Ker lahko biocidi ogrožajo okolje in ljudi je področje zaščite lesa regulirano s številnimi evropskimi smernicami in direktivami. Direktiva o biocidih (Biocidal Products Directive – BPD, 1998) uvršča biocide v 23 razredov, med katerimi je tudi razred, ki pokriva zaščito lesa (8. razred: Biocidi za konzerviranje lesa). Vanj so uvrščeni pripravki, ki jih uporabljamo za zaščito lesa pred nezaželenim obarvanjem, zaradi okužbe z glivami modrivkami in plesnimi, pred trohnenjem, pred insekti in pred gorenjem. Uporabljamo jih lahko kot preventivno, naknadno in kurativno zaščito lesa.

Za zaščito lesa je BPD pred 1. septembrom 2006 dovoljevala uporabo 81 učinkovin. Proizvajalci in svetovalci pa so se odločili, da osem biocidov prostovoljno umaknejo s seznama. Te učinkovine so: tributil kositrov oksid (TBTO), tributil kositrov naftenat (TBTN), deltametrin, cyfluthrin, fipronil, etanol, mlečna kislina in piridinijev klorid. Dejstvo je, da bo v prihodnosti na trgu dostopnih manj aktivnih učinkovin, kot jih je danes. Vsi zaščitni pripravki, ki vsebujejo biocide, ki jih BPD ne odobrava, so bili po 1. septembru 2006 umaknjeni s trga (BPD, 1998). Tako je danes za zaščito lesa dovoljenih le še 27 biocidov. Število pa še ni dokončno, saj odločitve na to temo še potekajo. Aktivne učinkovine, ki jih ni bilo na trgu pred 14. majem 2000, pa so uvrščene v skupino novih biocidov, katerih seznam ni javen. Zaradi EU direktive o organskih topilih (Solvent Emissions Directive, 1999), se bo tudi zmanjšala uporaba organskih topil za zaščito lesa. Ta direktiva dopušča maksimalne navzeme topila pri zaščiti lesa 11 kg topila/m^3 , sicer moramo zagotoviti drag sistem za lovljenje par in recikliranje topil. To je eden izmed razlogov, da je večino organskih biocidov moč dobiti tudi v obliki vodnih emulzij.

V svetu se velika skrb posveča tudi vse večjemu odlaganju odpadnega zaščenega lesa na deponije. Odlaganje je najmanj primerna rešitev za reševanje te problematike, kajti količina biocidov v lesu je relativno majhna v primerjavi s celotnim volumnom lesa (Humar, 2004a). Evropske države so se v skladu z direktivo o odlaganju odpadkov (Landfill Directive, 1999) zavezale, da bodo omejile odlaganje biorazgradljivih odpadkov, še posebej lesa, kjer prihaja do anaerobnega razkroja polioz in tvorbe toplogrednega plina metana. Prav tako so se zavezale k prepovedi prostega sežiganja

zaščitenega lesa, ki vsebuje visoke vsebnosti težkih kovin, arzena, kloriranih ogljikovodikov in policikličnih ogljikovodikov, kar je v skladu z direktivo o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive, 2000).

2.3 KEMIČNA ZAŠČITA LESA

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

S stališča napadenosti lesa s škodljivci delimo kemično zaščito na:

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

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

2.3.1 Razvrščanje kemičnih zaščitnih sredstev

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

Ker lahko kemična zaščitna sredstva delujejo škodljivo na človeka in onesnažujejo okolje, si zadnja leta prizadevamo, da uporabljamo kemično zaščito le tam, kjer je to nujno potrebno in kjer lesa ne moremo zaščititi na drug okolju prijaznejši način. K temu je pripomogla okoljska osveščenost z vedno ostrejšimi zahtevami in standardi, zaradi katerih

kemična zaščitna sredstva zadnje čase doživljajo korenite spremembe, in nove uveljavitve glede delitev (Pohleven in Petrič, 1992):

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

2.3.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva

Med klasična kemična zaščitna sredstva prištevamo:

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

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

Bakrov(II) sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) ali modra galica se za zaščito lesa uporablja že od leta 1742. Je fungicid modre barve, izpirljiv in deluje nekoliko korozivno. Uporablja se kot samostojni fungicid ali pa v kombinaciji z drugimi solmi (kromove, arzenove, borove...) in

je najbolj razširjeno sredstvo v agronomiji in lesarstvu. Deluje na nivoju membrane gliv, prav tako pa vpliva na encimatske procese gliv. Glive iz rodu *Poria* - *Antrodia* pa so nanj postale odporne. S testi na podganah je bilo ugotovljeno, da zaužite doze (LD₅₀ (oralno, podgane)) do 500 mg/kg telesne teže povzročijo hujšanje, zaužite doze do 960 mg/kg pa že povzročijo resne okvare notranjih organov (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992). Danes uporaba bakrovega(II) sulfata za zaščito lesa v EU ni več dovoljena. Namesto te učinkovine, se uporablja baker v obliki bakrovega(II) oksida ali bakrovega(II) hidroksida/karbonata (BPD, 1998).

Zaščitna sredstva na osnovi kroma: v to skupino spadajo sredstva iz sistemov baker – krom – arzen (CCA), baker – krom – bor (CCB), baker – krom – fosfor (CCP), baker – krom – fluoroborat (CCFB). V navedenih kombinacijah služi krom kot sredstvo za vezavo biocidnih substanc v lesu. Šestvalentni kromovi ioni pri izdelavi teh zaščitnih sredstev in postopkih impregnacije, so močno strupeni in pomenijo veliko nevarnost za človeka in okolje. V stiku z lesom pa se ti ioni hitro reducirajo v netoksično in nekancerogeno trivalentno obliko. Problem lahko zopet nastane pri mikrobiološki razgradnji lesa, ko krom preide v šestvalentno obliko (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morell, 1992; Eaton in Hale, 1993). Zaradi prisotnosti kroma je fiksacija bakrovih učinkovin v les zelo dobra. Zaradi okoljskih razlogov in rakotvornosti kromovih spojin zanj iščemo ustrezna nadomestila. Najbolj so se izkazali amini, še posebej etanolamin. Trenutno se razmere na področju registracije kromovih učinkovin za zaščito lesa močno spreminjajo. Najprej so države članice EU odločile, da so kromove spojine biocidi, ter so jih zato umaknile s trga. Po pritožbi industrije, so jih uvrstili med fiksative, tako da je trenutno njihova uporaba zopet dovoljena. Zaradi kancerogenosti pa je uporabo kromovih spojin za zaščito lesa še naprej močno omejena in je dovoljena le v za to registriranih obratih. Pričakujemo, da bo tudi v drugih državah EU uporaba teh pripravkov vedno strožje regulirana, v prihodnosti pa bodo te pripravke verjetno umaknili s trga (Pohleven, 1998).

Zaščitna sredstva na osnovi bora so predvsem borova kislina in borati. Te snovi delujejo toksično na večino ksilofagnih insektov in gliv. So brez vonja, ne izparevajo in po impregnaciji ne spremenijo mehanskih lastnosti ter naravne barve lesa, povečajo pa protipožarno odpornost. Za doseganje dobre odpornosti proti ognju pa potrebujemo višje

navzeme bora kot je potreben za zaščito lesa proti glivam in insektom (Envirotech Ventures International, 2002). Toksičnost borovih spojin je za sesalce minimalna in je primerljiva s toksičnostjo običajne kuhinjske soli. LD₅₀ je v povprečju 3500 mg/kg testnih živali. Njihova največja pomanjkljivost je slaba vezava in posledično velika izpirljivost iz lesa. Zato se lahko uporabljajo za zaščito izdelkov v pokritih prostorih, ki niso izpostavljeni izpiranju.

V zadnjih 15 letih se uporablja nov, dokaj preprost in učinkovit postopek zaščite lesa s trimetilboratom (ester borove kisline – TMB). Les je v komori s pod pritiskom izpostavljen param trimetilborata. V lesu trimetilborat reagira z vodo. Pri tem nastane borova kislina, kot stranski produkt pa se sprošča metanol, ki ga lahko ponovno uporabimo za sintezo novega pripravka (1):



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

Kovinski naftenati so spojine kovin s ciklopentanskimi in cikloheksanskimi kisljinami. Delujejo kot fungicidi in termiticidi. Najpogosteje uporabljamo bakrov naftenat, ki les obarva modro–zeleno, cinkov naftenat, ki je brezbarven, rjavo pa les obarva železov naftenat. So voodobojna in za človeka manj toksična zaščitna sredstva. Slaba stran naftenatov je, da ne delujejo insekticidno, da obarvajo les ter so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992). V EU je uporaba teh spojin prepovedana, še vedno pa jih uporabljajo v ZDA in Kanadi.

Lindan (gama–heksaklorocikloheksan, gama–HCH) je izrazit želodčni strup in respiratorni insekticid, ki deluje preko dihal. Uporablja se za preventivno in kurativno zaščito lesa pred insekti v kombinaciji s fungicidi. Dobro penetrira v les in je nekoliko koroziven. Zaradi

njegove stabilnosti, kancerogenosti in vpliva na plodnost, je pri nas od leta 1988 prepovedan (Pohleven, 1998).

Pentaklorofenol (PCP) je kristalna sol, topna v mineralnih oljih in organskih topilih. Ima odlično fungicidno in delno insekticidno delovanje ter dobro sposobnost vezave v les. Je najučinkovitejše odkrito fungicidno sredstvo. Zaradi škodljivih vplivov na človeka ni primeren za uporabo v zaprtih prostorih. V Evropi so, zaradi kancerogenosti, njegovo uporabo že v preteklosti močno omejili, danes pa je na celotnem območju EU uporaba prepovedana. V Sloveniji je njegova uporaba prepovedana že od leta 1989.

2.3.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva

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

Med novejša kemična zaščitna sredstva prištevamo:

- piretrine in piretroide,
- triazole,
- izotiazolone,
- bakrove komplekse Cu – HDO,
- alkilamonijeve spojine,
- karbamate (IPBC = 3-jodo-2propinil butil karbamat),
- juvenilne in rastne hormone,
- kombinacija antioksidantov in kelatorjev.

Piretrini in piretroidi:

Piretrini so naravni biocidi, ki so zelo učinkoviti za širok spekter žuželk. So mešanica šestih estrov krizantemske ali piretrinske kisline. Ker so manj strupeni za sesalce, se poleg zaščite lesa uporabljajo tudi v kmetijstvu, hortikulturi in veterini. Njihova največja

pomanjkljivost je nestabilnost v lesu. Poleg tega pa je njihovo pridobivanje bistveno dražje kot sinteza piretroidov. Pojavlja pa se nova alternativa pridobivanja piretrinov s pomočjo rastlinskih tkivnih kultur bolhača (*Tanacetum cinerariifolium*), ki bi naj bila cenejša, vendar je še v začetnih fazah aplikacije. Piretroidi so sintetični piretrini, za katere je značilna visoka stopnja kontaktne toksičnosti za vrsto ksilofagnih insektov in dobra obstojnost v lesu. So šibkega vonja in biološko razgradljivi. Najpogosteje uporabljena sintetična piretroida sta deltametrin in permetrin, ki ju najdemo v večini insekticidov, ki jih uporabljamo tudi doma (Biokil, Pips, Belles, Belocid...). Piretroidi so uspešno nadomestili prepovedani Lindan, saj so učinkoviti že v manjših koncentracijah, so manj toksični za sesalce ter ne prihaja do bioakumulacije v organizmih, kot na primer pri Lindanu (Unger in sod., 2001). Zelo strupeni pa so za vodne organizme.

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

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

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

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

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

2.4 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA

2.4.1 Baker kot element in njegovo delovanje

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

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

negativno vpliva na permeabilnost celične membrane (Hughes, 1999). Stopnja okvare je odvisna od organizma, oblike bakrove spojine in njene koncentracije ter različnih fizikalno kemijskih vplivov. Pri večini zastrupitev se najprej poškodujejo celične membrane, kasneje pa v celico vdrejo še ostale strupene snovi iz okolice (Cooney in sod., 1989).

2.4.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra

Bakrovi pripravki se za zaščito lesa uporabljajo več kot 200 let in so še do danes med najpomembnejšimi fungicidi za zaščito lesa. Začetek industrijske uporabe bakrovih pripravkov se začne s patentiranjem Boucherie postopka (leta 1838) za zaščito sveže posekane hlodovine z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Tako zaščiten les na prostem ni imel velike trajnosti, kajti baker se je iz lesa hitro izpral. Ko pa so v začetku dvajsetega stoletja rešili težave, povezane z izpiranjem, je njihova poraba strmo narasla. Letno se za zaščito lesa porabi več kot 100.000 ton bakrovih pripravkov (Hughes, 1999; Preston, 2000), količina pa narašča. Razlogov za to je več:

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

2.4.3 Vezava bakrovih spojin v les

Kljub temu, da se baker-etanolaminski pripravki za zaščito lesa uporabljajo že skoraj dve desetletji, podroben mehanizem vezave teh pripravkov v les še ni pojasnjen. Les je rahlo kisel substrat in večina reakcij poteče med karboksilnimi skupinami lignina ter polioz in etanolaminom. V literaturi je moč zaslediti naslednje možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov:

- izmenjava ligandov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloz, pri tem pa se sprosti ena ali več molekul amina (Thomason in Pasek, 1997),
- med impregnacijo se zaradi spremembe vrednosti pH nevtralni kompleksi bakra in etanolamina nabijejo ter reagirajo s karboksilnimi in hidroksilnimi skupinami lignina in polioz,
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod., 1993),
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972).

Zadnja razlaga pojasni del fiksacije pri zaščitnih sredstvih na osnovi močno hlapnega amoniaka, pri zaščitnih sredstvih na osnovi manj hlapnih aminov, z višjim vreliščem, pa omenjeni mehanizem ne velja za bistvenega. Pri lesu, impregniranem s pripravki na osnovi etanolamina, so dokazali, da ves etanolamin iz lesa ne izpari, temveč ga del reagira tudi z lesom, del pa ostane koordiniran na baker (Humar in Petrič, 2000).

Vrednost pH raztopine ima pomembno vlogo tudi pri vezavi bakrovih zaščitnih pripravkov na osnovi aminov. Od vrednosti pH pripravka je namreč odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Absorpcija bakra je pri višjih vrednostih pH pripravka večja kot pri nižjih. Pri višjih vrednostih pH se zaščitno sredstvo tudi enakomerneje porazdeli po celični steni (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem 2000).

2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD

2.5.1 Atomska absorpcijska spektroskopija AAS

AAS je fizikalno-kemijska analitska metoda, ki temelji na interakciji analizirane snovi z elektromagnetnim valovanjem (Skoog in sod., 1992). Najpomembnejša prednost te metode je hitro in enostavno merjenje, ki nam omogoča primerljivost rezultatov. Velika občutljivost pa nam omogoča določanje vseh elementov v območju 185,0 do 852,0 nm absorpcijskih črt. Kljub dobrim lastnostim AAS, jo danes vse bolj izpodriva emisijska atomska spektroskopija s sklopljeno plazmo (ICP–AAS).

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

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

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

P_0intenziteta vpadne svetlobe

Pintenziteta izhodne svetlobe

aabsorptivnost

bdolžina poti (mm)

ckoncentracija medija (ppm)

Aabsorbanca

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

- vir svetlobe
- monokromator
- gorilnik
- fotopomnoževalka
- računalnik kot dekoder

3 MATERIALI IN METODE

Za preizkušanje spremembe vrednosti pH zaščitnih pripravkov smo uporabili različne kombinacije sestavljene iz bakrovega(II) sulfata (Cu), etanolamina (EA), oktanojske kisline (OK), kvartarne amonijeve spojine (quat) in topbora. Za vsako izmed izbranih kombinacij smo pripravili izhodiščni pripravek, z redčenjem pa smo za vsako kombinacijo pripravili še dve raztopini z nižjo koncentracijo aktivnih učinkovin. Spremembo vrednosti pH zaščitnih pripravkov smo merili štiri ure od začetka impregnacije. Po končanem merjenju smo vzorce sprali in z atomsko absorpcijsko spektroskopijo določili koncentracijo bakra, ter tako ugotavljali vpliv sestave in koncentracije pripravkov na absorbcijo v smrekovo žaganje.

3.1 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN VZORCEV

3.1.1 Priprava zaščitnih pripravkov

Pripravili smo devetnajst različnih kombinacij bakrovih vodnih raztopin. Večina zaščitnih pripravkov je vsebovala bakrov(II) sulfat in etanolamin. Koncentracije bakra v pripravkih so bile 0,5 % (visoka koncentracija), 0,25 % (srednja koncentracija) in 0,125 % (nizka koncentracija). Sestavine, ki smo jih uporabili za sestavo pripravkov, so predstavljene v preglednici 3.

Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov

Sestavine	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa (g / mol)	Oznaka
Bakrov(II) sulfat	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	MERCK	PA	249,7	CuS
Etanolamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,1	EA
Kvartarna amonijeve spojina*	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClNR}$	MERCK	PA	169,4	Q
Topbor	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$	SILKEM	PA	412,5	B
Oktanojska kislina	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	MERCK	PA	144,2	O
Destilirana voda	H_2O	BF	PA	18,0	DV

Pripravili smo po 4000 mL izhodiščnega pripravka najvišje koncentracije. Izračunano maso posameznih sestavin smo z analitsko tehtnico zatehtali v čašo in prelili z destilirano vodo. Sestava zaščitnih pripravkov je razvidna iz preglednice 4. Baker-etanolaminski pripravki so temno modro-vijolične barve z rahlim vonjem po amoniaku (slika 1).

Preglednica 4: Sestava zaščitnih pripravkov

Sestavine	Koncentracija	C _{cu} (%)	C _{EA} (%)	C _{OK} (%)	C _{quat} (%)	C _B (%)
CuS	Visoka	0,5	0	0	0	0
	Srednja	0,25	0	0	0	0
	Nizka	0,125	0	0	0	0
CuE	Visoka	0,5	2,885	0	0	0
	Srednja	0,25	1,442	0	0	0
	Nizka	0,125	0,721	0	0	0
CuEO	Visoka	0,5	2,885	0,568	0	0
	Srednja	0,25	1,442	0,284	0	0
	Nizka	0,125	0,721	0,142	0	0
CuEOQ	Visoka	0,5	2,885	0,568	0,5	0,238
	Srednja	0,25	1,442	0,284	0,25	0,119
	Nizka	0,125	0,721	0,142	0,125	0,059
CuEOQ-II	Visoka	0,5	2,885	0,568	0,5	0,238
	Srednja	0,25	1,442	0,284	0,25	0,119
	Nizka	0,125	0,721	0,142	0,125	0,059
EA	Visoka	0	2,885	0	0	0
	Srednja	0	1,442	0	0	0
	Nizka	0	0,721	0	0	0
Voda	/	0	0	0	0	0

Slika 1: Vzorec zaščitnega pripravka CuE najvišje koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$)

Pri pripravi zaščitnih pripravkov smo uporabili naslednje pripomočke:

- rokavice,
- žlička,
- pipeta za doziranje (50 μ L BRAND, W. Germany),
- kapalka (1 mL, PLASTIBAND),
- čaša (200 mL),
- tehtnica (natančnost $\pm 0,01$ g, Sartorius, Železniki),
- magnetno mešalo (IKA colorsquid),
- merilni valj (50 mL, 250 mL, 500 mL) in
- steklena Petrijevka.

3.1.2 Priprava vzorcev

Za pripravo vzorcev smo uporabili smrekovo (*Picea abies*) žaganje, ki smo ga zbrali po debelinskem skobljanju bočnih desk. Pred eksperimentom smo ga zmleli z laboratorijskim mlinčkom IKA. Pri mletju smo pazili, da je bilo izbrano smrekovo žaganje brez umazanij oziroma smeti, ki bi lahko vplivale na meritve. Po mletju smo smrekovo žaganje homogenizirali in ga v laboratorijskem sušilniku (Kambič) 12 ur sušili pri 103 ± 2 °C. Tako pripravljen material smo nato v eksikatorju ohladili. V čaše smo zatehtali po 10 g suhe smrekove žagovine (slika 2). Za vsak zaščitni pripravek/koncentracijo smo pripravili po štiri vzorce. Vzorce smo označevali po abecedi od A_1, A_2, A_3, A_4 do \check{S}_4 .



Slika 2: Zaščitni pripravek in vzorec smrekove žagovine pred impregnacijo

Pri pripravi vzorcev smo uporabili naslednje pripomočke:

- rokavice,
- žlička,
- čaša (200 mL),
- analitska tehtnica (natančnost $\pm 0,01$ g, Sartorius, Železniki),
- steklena Petrijevka,
- laboratorijski sušilnik (KAMBIČ).

3.2 IMPREGNACIJA, DOLOČANJE pH IN IZPIRANJE ŽAGOVINE

3.2.1 Impregnacija žagovine

Pred impregnacijo smo najprej umerili pH meter (slika 3) s pomočjo dveh pufrskih raztopin, ki sta ustrezali območju merjenja. Smrekovo žagovino (10 g) v čašah smo prelili s 70 mL zaščitnega pripravka ter vse skupaj dobro premešali. Po mešanju smo vanj takoj vstavili sondo za določanje vrednosti pH (slika 4). Vsem vzorcem smo na nekaj minut izmerili spremembo vrednosti pH in jo zapisali v tabelo. Vsak vzorec smo merili najmanj štiri ure od prve meritve. Zaradi hitrega spreminjanja pH vrednosti v začetni fazi je bila frekvenca meritev na začetku višja, kot na koncu (preglednica 5). Vse opravljene meritve so potekale pri sobni temperaturi 23 °C in normalni zračni vlažnosti (65 %).

Preglednica 5: Frekvenca meritve vrednosti pH (EA visoka koncentracija)

Meritev	Čas (min):
/	0
1.meritev	2
2.meritev	5
3.meritev	9
4.meritev	14
5.meritev	22
6.meritev	29
7.meritev	43
8.meritev	65
9.meritev	87
10.meritev	103
11.meritev	129
12.meritev	152
13.meritev	179
14.meritev	209
15.meritev	250



Slika 3: pH meter



Slika 4: Merjenje pH sistema les - zaščitni pripravek

3.2.2 Izpiranje

Po končanem merjenju pH zaščitnih pripravkov smo vzorce izpirali. Na ta način smo želeli določiti, koliko bakra se je dejansko vezalo na smrekovino. Izpiranje je potekalo tako, da smo lesno moko, ki je bila prepojena z zaščitnim pripravkom, pretresli v keramično nučo s filtrirnim papirjem in jo z enim litrom destilirane vode dobro izprali. Po izpiranju smo izpran vzorec postavili v sušilnik, in ga ponovno 24 ur sušili pri 103°C.

3.3 KEMIJSKA ANALIZA LESA

3.3.1 Določanje bakra v impregniranem prahu

Atomska absorpcijska spektroskopija zahteva vzorce v tekočem stanju. S postopkom razklopa oz. mineralizacije prevedemo elemente v raztopino kot ione in jih tako ločimo od osnove. Razklop lesnih vzorcev smo opravili v mikrovalovni peči na mokri način in v zaprtem sistemu. V teflonske lončke smo zatehtali med 0,2 do 0,4 g zdrobljenega organskega materiala in jih prelili s 5 mL dušikove(V) kisline (HNO_3) in 2 mL vodikovega peroksida (H_2O_2). Razklop je potekal v mikrovalovni peči za razklop vzorcev ETHOS 900 pri temperaturi 473 K v Laboratoriju za gozdno ekologijo Gozdarskega inštituta Slovenije. Po razklopu smo določili vsebnost bakra. Za analizo smo vzorce izpirkov razredčili 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, v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

3.3.2 Določanje vsebnosti dušika in ogljika v impregniranem prahu

V keramične ladjice smo zatehtali približno 0,2 g suhega lesnega prahu in nato določili vsebnost dušika ter tudi ogljika in žvepla. Ladjice smo s posebno ročko potisnili v komoro s helijevo atmosfero s temperaturo 1250 °C. Pline, ki so pri tem nastali, smo vodili na dva senzorja, enega za določanje dušika, ter drugega za določanje ogljika in žvepla. Vendar dobljenih podatkov za zadnji element nismo ovrednotili. Meritve so potekale na inštrumentu CNS Leco 2000 v Laboratoriju za gozdno ekologijo Gozdarskega inštituta Slovenije.

4 REZULTATI

4.1 VREDNOSTI pH RAZTOPIN

Vrednost pH raztopin smo določili, preden smo vanje primešali žaganje. Vrednosti so prikazane v preglednici 6. Na vrednost pH najbolj vpliva sestava. Najbolj izstopa pripravek CuS, to je pripravek, ki je sestavljen le iz bakrovega(II) sulfata brez etanolamina, kar se odraža v kisli vrednosti. Najnižjo vrednost pH smo določili pri pripravku CuS najvišje koncentracije (4,18). Dodaten razlog za kislost se skriva tudi v dejstvu, da smo koncentracijo H^+ ionov zvišali tudi z dodatkom žveplove(VI) kisline, ki je izboljšala topnost bakrovega(II) sulfata. Kakorkoli, ta pripravek je nekaj posebnega, saj smo ga vključili v raziskavo le za primerjavo.

Rahlo kislo vrednost pH ima tudi destilirana voda z vrednostjo pH 6,15. Teoretično bi voda morala imeti vrednost pH 7, vendar je zaradi raztapljanja ogljikovega dioksida vrednost pH nekoliko padla.

Najvišjo vrednost pH smo izmerili pri vodni raztopini etanolamina najvišje koncentracij, in sicer 11,57 (preglednica 6). Z dodajanjem novih sestavin je vrednost pripravkov postajala manj alkalna. Najočitnejša zmanjšanje smo zaznali, ko smo v vodno raztopino etanolamina primešali še bakrov(II) sulfat. Vrednost pH pri pripravkih z najvišjo koncentracijo se je znižala z začetnih 11,57 pri pripravku EA na 9,84 pri pripravku CuE.

Dodatek oktanojske kisline je, proti pričakovanju, le malo vplival na vrednost pH. Le ta se je znižala z 9,84 pri CuE visoke koncentracije na 9,81 pri pripravku CuEO primerljive koncentracije. Po drugi strani je dodatek kvartarne amonijeve spojine in topbora bistveno bolj zmanjšal alkalnost raztopin. Pri zaščitnem sredstvu CuEOQ visoke koncentracije smo določili vrednost pH 9,53. Ker nas je zanimalo, kako vpliva pH na absorpcijo, smo s H_2SO_4 še nekoliko znižali vrednost pH na 8,8 pri pripravku CuEOQ-II. Ta vrednost je bila po pričakovanju najnižja med baker-etanolaminskimi pripravki (preglednica 6). To je bila zadnja vrednost, pri kateri se aktivne snovi v pripravku niso oborile.

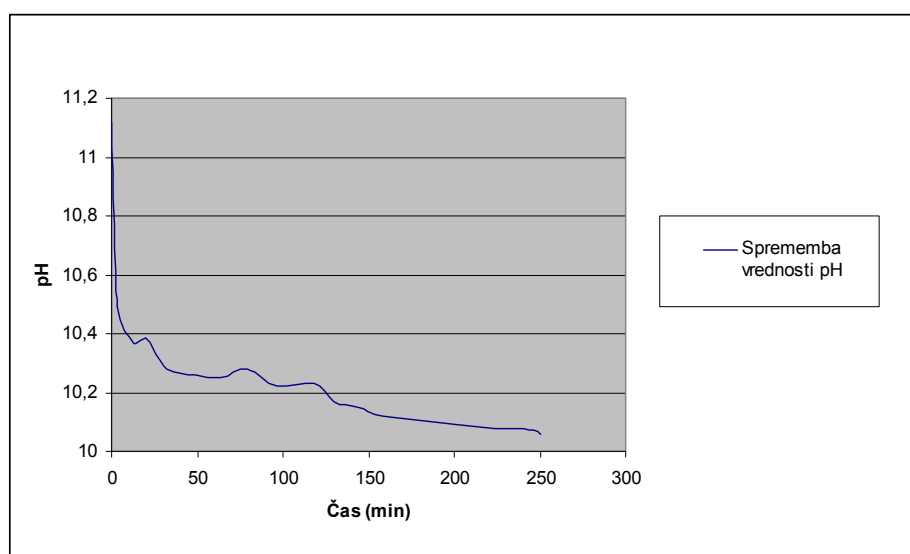
Poleg sestave na pH vrednost vpliva tudi koncentracija zaščitnih pripravkov. Po pričakovanju so imeli pripravki z visoko koncentracijo višje vrednosti pH kot tisti z nizko koncentracijo (preglednica 6).

Preglednica 6: Izhodiščne vrednosti pH pripravkov

Zaščitni pripravki	Koncentracija	Začetni pH
CuS	Visoka	4,18
	Srednja	4,47
	Nizka	4,60
CuE	Visoka	9,84
	Srednja	9,73
	Nizka	9,65
CuEO	Visoka	9,81
	Srednja	9,70
	Nizka	9,60
CuEOQ	Visoka	9,53
	Srednja	9,40
	Nizka	9,28
CuEOQ-II	Visoka	8,80
	Srednja	8,76
	Nizka	8,72
EA	Visoka	11,57
	Srednja	11,33
	Nizka	11,12
Voda	/	6,15

4.2 SPREMLJANJE VREDNOSTI pH MED IMPREGNACIJO

Po več kot šestdesetih spremljanjih vrednosti pH med impregnacijo različnih pripravkov in lesa, smo ugotovili, da se pH vrednost najhitreje spreminja takoj po impregnaciji. Največja sprememba je bila vidna po prvi uri (slika 5). Vrednost pH sistema les- zaščitni pripravek se je s časom zniževala, vendar smo s preliminarnimi meritvami določili, da se po štirih urah zelo umiri. Zato smo meritve zaključili po štirih urah.



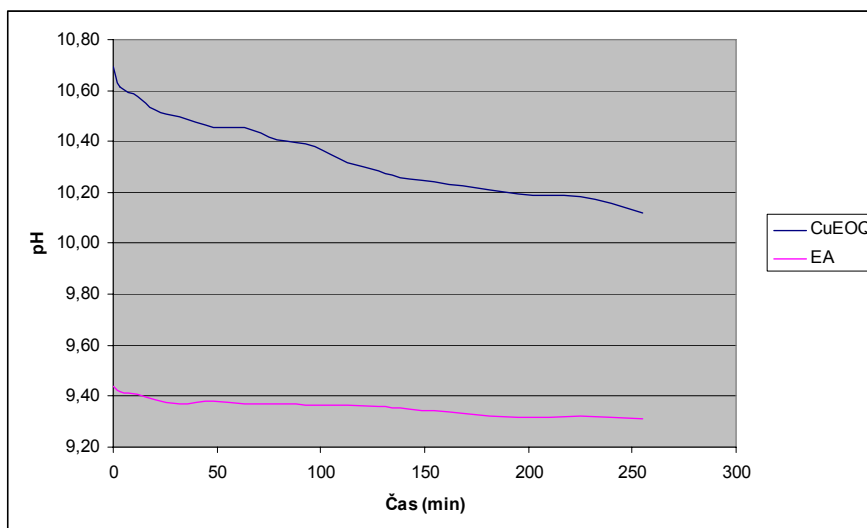
Slika 5: Sprememba vrednosti pH smrekove žagovine, impregnirane z vodno raztopino EA (nizka koncentracija)

Ker je primerjava krivulj med seboj relativno zahtevna, smo se odločili, da bomo med seboj primerjali le začetno vrednost pH (pH raztopine) in končno vrednost sistema les-zaščitni pripravek, po štirih urah impregnacije (preglednica 7). Največja sprememba v pH je bila po namakanju v destilirani vodi. Vrednost pH je padla z začetne 6,15 na končno vrednost 4,85, ki je bila zelo podobna vrednosti pH lesa (pH 5) (Humar s sod., 2001). Iz tega podatka se vidi, da ima les veliko pufersko kapaciteto, kar navaja tudi že Albert s sodelavci (1999). Za nas pomembnejšo spremembo smo izmerili pri etanolaminu, kjer je pH padel z začetnih 11,12 na končnih 9,98. Etanolamin je enokomponentna raztopina, zato ima slabše puferske lastnosti, kot večkomponentna raztopina na osnovi bakra in etanolamina. Pri najvišji koncentraciji pripravka CuE je po štirih urah impregnacije pH upadel z začetnih 9,84 na 9,65, pri najnižji koncentraciji pa je pH padel z začetnih 9,65 na 9,25. Po pričakovanju je padec pri pripravkih visoke koncentracije manjši, kot pri pripravku nizke koncentracije. Temu je vzrok višja puferska kapaciteta bolj koncentriranih pripravkov. Pri CuEO smo izmerili primerljive spremembe vrednosti pH po namakanju kot pri pripravku CuE. Večja razlika je bila med CuEOQ in CuEOQ-II, ker smo pripravku CuEOQ-II že pred impregnacijo umetno znižali pH. S tem smo porušili ravnotežje v raztopini, kar se odraža v relativno visokem padcu vrednosti pH po impregnaciji (slika 6). Pri nizki koncentraciji CuEOQ-II se je pH znižal kar za 0,92, kar je za trikrat več kot pri

prepravku CuEOQ iste koncentracije (preglednica 7). Verjetno so se pri tem oborile tudi aktivne učinkovine v pripravku. .

Preglednica 7: Vrednosti pH zaščitnih pripravkov pred impregnacijo in na koncu impregnacije

Zaščitni pripravki	Koncentracija	Začetni pH	Končni pH	Razlika
CuS	Visoka	4,18	3,12	1,06
	Srednja	4,47	3,22	1,25
	Nizka	4,60	3,35	1,25
CuE	Visoka	9,84	9,65	0,19
	Srednja	9,73	9,44	0,29
	Nizka	9,65	9,25	0,40
CuEO	Visoka	9,81	9,68	0,13
	Srednja	9,70	9,48	0,22
	Nizka	9,60	9,24	0,36
CuEOQ	Visoka	9,53	9,35	0,18
	Srednja	9,40	9,15	0,25
	Nizka	9,28	8,99	0,29
CuEOQ-II	Visoka	8,80	8,52	0,28
	Srednja	8,76	8,30	0,46
	Nizka	8,72	7,80	0,92
EA	Visoka	11,57	10,68	0,89
	Srednja	11,33	10,28	1,05
	Nizka	11,12	9,98	1,14
Voda		6,15	4,85	1,30



Slika 6: Primerjava spreminjanja vrednosti pH pri smrekovem žaganju, impregniranem s pripravkoma CuEOQ in EA nizke koncentracije

4.3 VEZAVA BAKRA

Za določevanje vezave bakra v les smo uporabili atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS). Ugotavljali smo količino bakra, ki je po štiriurnem namakanju in naknadnem izpiranju ostala v lesu.

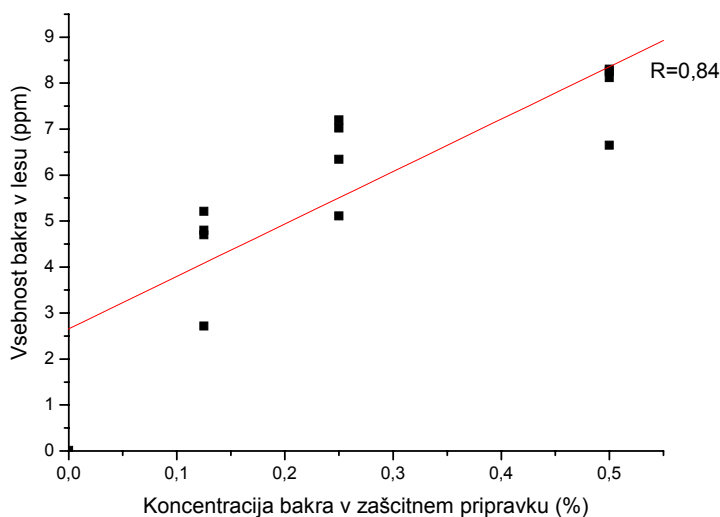
Les, prepojen z etanolaminom in vodo je vseboval zelo malo bakra (pod 0,01 ppm) (preglednica 8), kar je pričakovano, saj z vodo in etanolaminom v les nismo vnesli nič bakra. Baker, ki smo ga zaznali, je v lesu že naravno prisoten.

V lesu, impregniranemu s CuS je bilo prisotno med 2 in 3 ppm bakra. Del bakrovih učinkovin je torej ostal v lesu tudi pri pripravku, ki se relativno slabo veže v les. Ob dodanem etanolaminu, se je fiksacija bakrovih učinkovin bistveno izboljšala. Namesto 2 ppm, ki smo jih določili pri žagovini, prepojeni s pripravkom CuS najnižje koncentracije, se je v les pri impregnaciji s pripravkom CuE vezalo še enkrat več bakrovih učinkovin (5 ppm), kar je dokaz o pozitivnem vplivu etanolamina na vezavo. Primerljive rezultate smo dobili tudi pri pripravkih CuEO in CuEOQ. Pri pripravku z nižjo vrednostjo pH (CuEOQ-II) je bila absorpcija slabša kot pri CuEOQ. Razlogov za to ne znamo v celoti pojasniti. Delno pa bi se vzrok za slabšo vezavo lahko skrival v dejstvu, da se ob stiku raztopine CuEOQ-II z lesom, pH tega sistema zniža (preglednica 8). Zaradi padca vrednosti pH se poslabša topnost bakrovih učinkovin in baker se obori v manj reaktivno obliko, ki ne reagira z lesom.

Ugotovili smo, da z višjo koncentracijo narašča vrednost bakra v lesu, vendar ne tako hitro kot koncentracija raztopine, $R=0,84$ (slika 7). Pri lesu, impregniranem s pripravkom CuE nizke koncentracije, se je v les vezalo 4,80 ppm Cu, pri pripravku s štirikrat višjo koncentracijo aktivnih učinkovin, pa je v lesu ostalo le dvakrat več Cu (8,25 ppm). Podobna razmerja smo opazili tudi pri smrekovini, impregnirani z ostalimi bakrovimi pripravki. Menimo, da je eden od vzrokov za opisan pojav dejstvo, da je reakcijskih mest za vezavo Cu omejeno. Poleg tega pa na vezavo vplivajo še ostali fizikalno-kemijski parametri pripravkov, ki jih v tej nalogi nismo obravnavali.

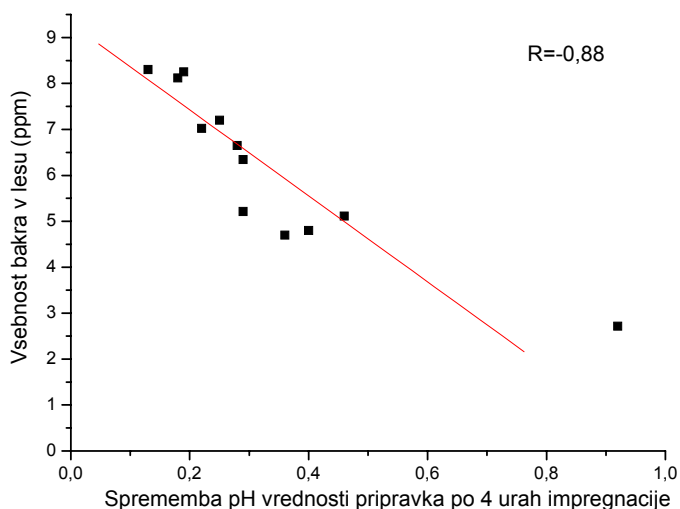
Preglednica 8: Vsebnosti ogljika, dušika in bakra v lesu

Zaščitni pripravki	Koncentracija	Ogljik (ppm)	Dušik (ppm)	Baker (ppm)
CuS	Visoka	47,2	0,053	2,99
	Srednja	47,5	0,055	2,46
	Nizka	49,4	0,060	2,00
CuE	Visoka	47,4	0,369	8,25
	Srednja	47,8	0,286	6,34
	Nizka	47,5	0,222	4,80
CuEO	Visoka	49,4	0,397	8,30
	Srednja	49,3	0,326	7,02
	Nizka	48,2	0,247	4,70
CuEOQ	Visoka	49,5	0,523	8,12
	Srednja	48,9	0,423	7,20
	Nizka	49,4	0,335	5,21
CuEOQ-II	Visoka	49,0	0,314	6,65
	Srednja	48,7	0,259	5,11
	Nizka	48,9	0,174	2,72
EA	Visoka	47,0	0,275	0,00
	Srednja	49,2	0,258	0,00
	Nizka	49,1	0,217	0,00
Voda	/	49,0	0,036	0,01



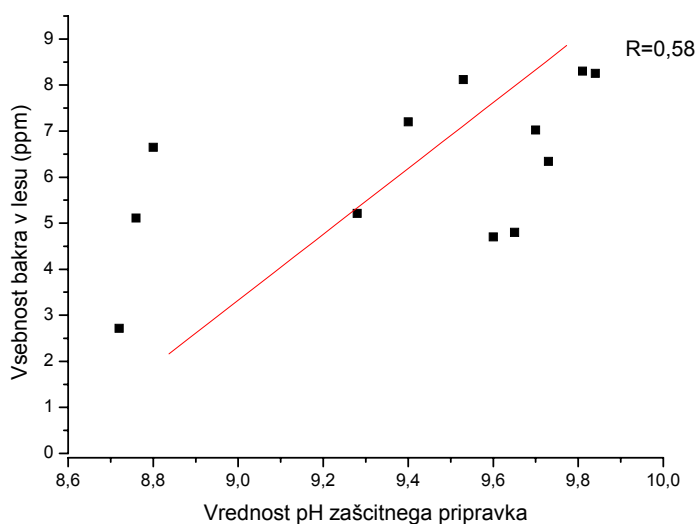
Slika 7: Povezava med vsebnostjo bakra v lesu in koncentracijo bakra v zaščitnem pripravku

Na podlagi izvedenih meritev smo ugotovili tesno povezavo med vplivom pH vrednosti in absorpcijo bakra. Ob manjši končni spremembi pH vrednosti je v lesu ostal večji delež bakra, ob večji končni spremembi pH vrednosti pa je v lesu ostal manjši delež bakra (slika 8).



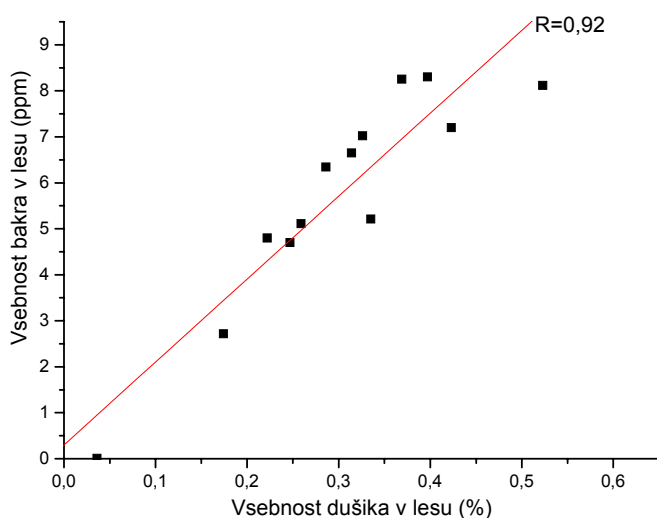
Slika 8: Povezava med vsebnostjo bakra v lesu in spremembo vrednosti pH pripravka po 4 urah impregnacije

Najmanjša korelacija je bila ugotovljena pri povezavi med vsebnostjo bakra v lesu in pH vrednostjo zaščitnega pripravka, katere vrednost je znašala $R=0,58$ (slika 9). Torej samo s izhodiščno vrednostjo pH pripravka ne moremo v celoti pojasniti absorpcije baker-etanolaminskih pripravkov v les.



Slika 9: Povezava med vsebnostjo bakra v lesu in vrednostjo pH zaščitnega pripravka

Pri analizi rezultatov opazimo tesno povezavo med bakrom in dušikom, $R=0,92$ (slika 10). Gre za najtesnejšo povezavo pri tem eksperimentu. Večje vrednosti vezave dušika opazimo pri CuEOQ, kjer smo ga umetno vnesli, saj je kvartarna spojina vir dušika. Najmanjše vrednosti vezave dušika pa smo izmerili pri spojini CuS (preglednica 8). Ta podatek nakazuje, da se baker v les veže tudi preko kvartarne amonijeve spojine in ne le preko etanolamina. O podobni rezultatih poroča tudi Hughes (1999).



Slika 10: Povezava med vsebnostjo bakra v lesu in vsebnostjo dušika v lesu

5 SKLEPI

Pri izdelavi diplomske naloge smo prišli do naslednjih sklepov:

- pH vrednost se najhitreje spreminja takoj po impregnaciji lesa, po štirih urah pa je dosegla konstantno vrednost,
- med testiranimi tekočinami smo največjo spremembo vrednosti pH po impregnaciji smrekove žagovine določili pri vodi,
- med raztopinami, smo najizrazitejšo spremembo izmerili po prepojitvi žagovine z vodno raztopino etanolamina najvišje koncentracije, kjer je pH padel z začetnih 11,12 na končnih 9,98,
- padec vrednosti pH je pri žagovini, impregnirani s pripravki visoke koncentracije nižji, kot po impregnaciji s pripravki nizke koncentracije,
- absorpcija bakra je odvisna od sestave in koncentracije zaščitnega pripravka,
- ob dodanem etanolaminu, se je absorpcija bakrovih učinkovin v les bistveno izboljšala,
- ugotovili smo, da z višjo koncentracijo pripravka narašča vsebnost bakra v impregniranem lesu. Naraščanje koncentracije bakra v lesu je manj intenzivno, kot koncentracija bakra v pripravku.
- na podlagi izvedenih meritev smo ugotovili tesno povezavo med spremembo vrednosti pH sistema (les-bakrov pripravek) in absorpcijo bakra,
- najmanjša korelacija je bila ugotovljena pri povezavi med vrednostjo bakra v lesu in izhodiščno vrednostjo pH pripravka,
- med vsebnostjo bakra in dušika v lesu obstaja zelo tesna povezava.

6 POVZETEK

Z namenom pojasniti absorpcijo bakrovega(II) sulfata in etanolamina v smrekovo žagovino smo pripravili 19 različnih kombinacij bakrovih vodnih raztopin. Pripravljeni zaščitni pripravki so poleg bakrovega(II) sulfata v nekaterih primerih vsebovali še etanolamin, kvartarno amonijevo spojino, topbor in oktanojsko kislino. V predhodno pripravljene vzorce smo namakali smrekovo žagovino. Skozi celoten čas impregnacije smo spremljali vrednosti pH sistema. Po končanem namakanju smo žagovino sprali z destilirano vodo, jo posušili na 103°C, ter določili vsebnost bakra in dušika v prahu. Sledila je primerjava izmerjenih vrednosti vsebnosti bakra in dušika s spremembo vrednosti pH med impregnacijo.

Ugotovili smo, da se je pH vrednost zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina najbolj spreminjala prvo uro po impregnaciji. S tem lahko potrdimo predpostavljeno delovno hipotezo, navedeno v uvodu diplomske naloge. Po preteku prve ure se je pH vrednost počasi stabilizirala in dosegla konstantno vrednost po štirih urah.

Pri nižjih koncentracijah zaščitnih pripravkov je bila sprememba vrednosti pH nižja v primerjavi z višjimi koncentracijami. Na podlagi rezultatov ugotavljamo, da etanolamin izboljša vezavo bakrovih spojin v lesu. Hkrati sklepamo, da na absorpcijo vplivajo ostali parametri, kot so sestava in kemične lastnosti zaščitnih pripravkov. Količina absorbiranega bakra pa je odvisna od koncentracije bakrovega pripravka, pri pripravkih višje koncentracije se je v les vezalo več bakrovih učinkovin, kot pri pripravkih nižje koncentracije. Pri tem je potrebno poudariti, da je mesto reakcijskih mest omejeno, zato količina zavzetega bakra narašča počasneje kot koncentracija bakrovih učinkovin v pripravku.

V izvedenem poskusu smo ugotovili povezavo absorpcije bakra v lesu s koncentracijo bakra v zaščitnem pripravku, vrednostjo pH sistema in spremembo vrednosti pH med impregnacijo. Hkrati smo ugotovili, da sta absorpcija bakrovih spojin in dušika povezani.

7 VIRI

- Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar J., Varga S., 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: 75-76
- Biocidal Products Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L. 123, 1-63
- Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gadd G.M. 1989. Effects of organotin and organoleads on yeasts. New Phytologist, 61, 2: 214-237
- Copper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre science, 30: 382-395
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood - decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.
- Envirotech Ventures International. 2002. Environmental advantages of using borates. <http://www.envirotech-wp.com/enviroment.htm>
- Flemming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. Water, air and soil pollution, 44: 143-158
- Gupta U. 1979. Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley and Sons: 215 str.
- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry: A144/Aug 87–A488/Aug 87
- Hery J.S. 2004. A Complete Industrial Process To Recycle CCA-Treated Wood. V: Environmental impacts of preservative-treated, February 8 – 11, Orlando, Florida, USA: 313-323
- 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., Petrič M. 2000. Etanolamin v zaščitenem lesu. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 61: 143-159

- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2002: 149 str.
- Humar M. 2004a. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. *Kemija v šoli*, 16, 3: 21-26
- Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes- jutri. *Les*, 56, 6: 184-188
- Humar M, Petrič M., Pohleven F. 2001. Changes of the pH value of impregnated wood during exposure to wood-rotting fungi. *Holz Roh- Werkst.*, 59, str. 288-293
- Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega s CCA ali CCB pripravki zaščitnega lesa z lesnimi glivami. *Les*, 55, 4: 48-53
- Humar M., Pohleven F., Šentjerc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Etolamine Wood Preservatives. *Holzforschung*, 57, 2: 127–134
- Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332, 91-112
- Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A 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, BF - Oddelek za lesarstvo: 126 str.
- Landfield Directive (99/31/EC). 1999. Official Journal of the European Communities L 182, 1-19
- Lebow S. 2004. Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for 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. 8th edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Lukens R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.
- Nurmi A.J., Lindros L. 1994. Recycling of treated timber by copper smelter. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50030-94: 6 str.
- Pasek E.A., McIntyre C.R. 1993. Treatment and recycle of CCA hazardous waste. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50007-93: 20 str.

- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries - summary of the answers to the questionnaire - the last correction in February 1998. Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. Nova revija, 43, 3: 94-98
- Pohleven F., Šentjerc M., Dagarin F. 1994. Investigation of amonical cooper(II) octanoate in aqueous solutions and its determination in impregnated wood. Holzfoschung, 48, 5: 371-374
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest products journal, 50, 9: 12-19
- Richardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122
- SIST EN 335-1/2. 1992. Durability of wood and derived materials-definition of hazard classes of biological attack-part 1 and 2: 13 str.
- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Fort Worth, Saunders college publishing: 507 str.
- Solo-Gabriele H., Kormienko M., Gary K., Townsend T., Stook K., Tolaymat T. 2000. Alternative chemicals and improved disposal-end management practices for CCA-treated wood. Fainal draft: str. 16
- Solvent Emissions Directive (99/13/EC). 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13, 1-26
- 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
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. Holzforschung, 25: 143-152
- Thompson R. 1991. The chemistry of wood preservation. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 315 str.
- Thomson S.M., Pasek E.A. 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper adsorption. The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP 97-30161: 14 str.
- Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. Conservation of Wood Artifacts. Berlin, Springer: 165-265

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. EPR analyses of copper-amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54, 4: 343-348

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

Walker J.C.F., Butterfiel B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. *Primary wood Processing; Principles and practice*, London, Chapman & Hall: 121-151

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Mihi Humarju za vse nasvete in predloge pri izdelavi diplomskega dela, ter vso pomoč pri izvajanju poskusov. Hkrati se zahvaljujem recenzentu, izr.prof. dr. Marku Petriču za izdelavo strokovne recenzije.