

PRECIPITACIJA V VODI NETOPNIH BAKROVIH SOLI V LESU KOT ZAŠČITA PRED GLIVAMI RAZKROJEVALKAMI LESA

PRECIPITATION OF WATER-INSOLUBLE COPPER SALTS IN WOOD AS PROTECTION AGAINST WOOD-DECAYING FUNGI

Jaka LEVANIČ¹, Jure ŠVIKART², Eli KERŽIČ³, Miha HUMAR⁴

(1) Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, jaka.levanic@bf.uni-lj.si

(2) Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

(3) Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, eli.kerzic@bf.uni-lj.si

(4) Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, miha.humar@bf.uni-lj.si

IZVLEČEK

V raziskavi predstavljamo metodo zaščite lesa pred glivnim razkrojem s precipitacijo netopnih bakrovih soli v lumnih lesnih celic z uporabo dvostopenjske impregnacije s topnim bakrovim sulfatom in fiksativom, natrijevim karbonatom. Fiksacija z natrijevim karbonatom se je izkazala kot učinkovita metoda za zmanjšanje izpiranja bakra iz vzorcev. Naravna kapaciteta zadrževanja bakra v beljavi bora je okoli 2000 ppm, kar smo določili z izpiranjem po metodi SIST EN 84. S fiksacijo smo uspešno zadržali v povprečju več kot 5000 ppm bakra v vzorcih in praktično preprečili izpiranje bakra iz vzorcev, impregniranih z 0,5-odstotno raztopino bakrovega sulfata (0,5 % ustreza koncentraciji bakrovih ionov v raztopini). Kljub zadostni koncentraciji se je pokazalo, da precipitirana oblika bakrovega karbonata v lesu ne deluje kot učinkovit fungicid, kar je verjetno posledica izjemno slabe topnosti v vodi, ki znaša < 0,005 g/L v sobnih razmerah. Izgube mase po testu SIST EN 113-1 kažejo na slabo zaščito pred gobo *Coniophora puteana*, vendar na zadovoljivo zaščito pred gobo *Gloeophyllum trabeum*.

Ključne besede: zaščita lesa, bakrovi biocidi, fiksacija bakra, glivni razkroj

ABSTRACT

This study presents a method for protecting wood against fungal decay by precipitating insoluble copper salts within the lumina of wood cells using a two-step impregnation process. The procedure involves treatment with soluble copper sulfate followed by fixation with sodium carbonate. Fixation with sodium carbonate proved to be an effective method for reducing copper leaching from treated specimens. The natural retention capacity of copper in pine sapwood was around 2000 ppm, as determined by the leaching test according to SIST EN 84. With fixation, we successfully retained on average more than 5000 ppm of copper in the samples and almost completely prevented copper leaching from specimens impregnated with a 0.5% copper sulfate solution (0.5% corresponding to the concentration of copper ions in the solution). Despite sufficient copper concentration, the precipitated form of basic copper carbonate in the wood did not act as an effective fungicide, most likely due to its very low solubility in water (< 0.005 g/L at room temperature). Mass loss results according to SIST EN 113-1 indicated poor protection against *Coniophora puteana* and satisfactory protection against *Gloeophyllum trabeum*.

Keywords: wood protection, copper biocides, copper fixation, fungal decay

GDK (045)=163.6

DOI 10.20315/ASetL.137.3



Prispelo / Received: 14. 07. 2025

Sprejeto / Accepted: 23. 09. 2025

1 UVOD

1 INTRODUCTION

Bakrovi pripravki so standard v zaščiti lesa, kjer je les v stiku z zemljo. Delujejo učinkovito proti najpomembnejšim glivam razkrojevalkam z nekaj izjemami, ki so skozi leta razvile toleranco na bakrove fungicide. Poznamo več bakrovih pripravkov, na primer kromiran bakrov arzenat (CCA), kromiran bakrov borat (CCB), baker etanolaminski pripravki (ACQ), bakrov naftenat in baker azolni pripravki, ki vsebujejo zmes bakrovih in azolnih fungicidov, kot sta tebukonazol in propikonazol (Freeman and McIntyre 2008). Nekateri od teh pripravkov, na primer CCA in CCB, so v Evropi prepo-

vedani in jih nadomeščajo manj škodljivi pripravki na osnovi baker-etanolaminskih kompleksov (ACQ). Več modernih bakrovih pripravkov, ki se uporabljajo v zaščiti lesa, je izpostavljenih izpiranju bakrovih ionov iz zaščitene elementov. Baker-etanolaminski pripravki so še posebej izpostavljeni izpiranju v razmerah izpostavitve, kjer so zaščiteni elementi v kontaktu z zemljo, ker se zaradi kompleksacije bakra z v zemlji pojavljajo čimi se huminskimi kislinami povečuje njegova mobilnost (Kartal et al. 2007; Thaler et al. 2013). Za preprečevanja izpiranja se modernim pripravkom dodajajo hidrofozne spojine, kot so maščobne kisline (Humar et al. 2007) in ostanki predelave lignocelulozne biomase

v postopku izolacije celuloze, kot je na primer talovo olje (Hyvönen et al. 2006). **Učinkovitost le-teh je vprašljiva skozi daljše obdobje.** Maščobne kisline na drugi strani so tudi hrana za določene vrste mikroorganizmov (bakterije, plesni). Zaradi izpiranja bakrovih ionov so bile razvite metode zaščite lesa s suspenzijami mikroniziranih delcev elementarnega bakra ali v vodi netopnih bakrovih soli, kjer je določen delež tudi nano-metrskih dimenzij. Učinkovitost zaščite lesa pred glivami razkrojevalkami z impregnacijo lesa s suspenzijami mikroniziranih trdnih delcev je dobro poznana. Tehnologija je v uporabi že zadnjih 20 let, predvsem v Severni in Južni Ameriki, kjer so komercialno dostopne dobro impregnabilne lesne vrste iz industrijskih nasadov, na primer *Pinus radiata* (Aguayo et al. 2021; Teng et al. 2018). Sicer ni trdnih dokazov, da bi bili »nano« bakrovi pripravki bolj ali manj učinkoviti od drugih bakrovih pripravkov, ki so že v rabi (Civardi et al. 2015a).

Formulacije, ki vsebujejo trdne delce elementarnega bakra ali bakrovih soli so običajno sestavljene iz zelo širokega razpona velikosti delcev. Običajno vsebujejo manjši delež delcev v nano-metrskem ter večji delež v območju do nekaj 10 mikrometrov, zato se za to obliko zaščite pogosto uporablja tudi izraz »mikroniziran baker« ali MCQ (Wang and Qi 2022). V Združenih državah Amerike, kjer je takšen način zaščite dokaj pogost, se največkrat uporablja les t.i. »Southern Yellow Pine«, ki je splošen termin in zajema več vrst hitrorastočih plantažiranih iglavcev, najpogostejše gre za *Pinus palustris*, *Pinus echinata*, *Pinus elliotii* in *Pinus taeda*. Vse našte-te vrste so dobro impregnabilne in primerne za impregnacijo s suspenzijami mikroniziranih bakrovih delcev (Aguayo et al. 2022; Aguayo et al. 2021). **Glavne prednosti impregnacije lesa s suspenzijami trdnih delcev so bistveno manjše izpiranje bakrovih delcev iz tretiranega lesa, svetlejša barva in nižja cena.** Trdni delci bakra ali v vodi netopnih bakrovih soli se mehansko sidrajo v strukturo lesa in posledično je izpiranje manjše in tudi zaščita je bolj trajna.

Mehansko sidranje bakrovih delcev je eden poglavitnih mehanizmov fiksacije bakrovih nanodelcev v lesu, saj so delci dovolj majhni, da lahko penetrirajo v osnovne anatomske strukture lesa oz. se nalagajo v medcelične prostore (Wang and Qi 2022). Impregnacija lesa z baker-etanolaminskimi kompleksi na drugi strani je odvisna od kemijske reakcije med kemijskimi komponentami lesa, predvsem ligninom in baker-etanolaminskim kompleksom, kjer se baker veže na gvajacilne enote prek dušikovega mosta (Ruddick et al. 2001). Obe metodi imata prednosti in slabosti. Impregnacija z baker-etanolaminskimi pripravki je učinkovita in z dobro penetracijo, vendar je vezava relativno slaba in v

določenih razmerah uporabe lahko pride do večje izgube bakrovih ionov iz zaščitnih elementov. Prisotnost etanolamina tudi negativno vpliva na depolimerizacijo lignina, kar pospeši izgubo biocidne učinkovine iz impregniranih elementov (Humar et al. 2007). Izguba bakrovih ionov iz baker-etanolaminskih pripravkov je še posebej izrazita pri listavcih zaradi manjšega deleža gvajacilnih enot v strukturi lignina. Baker-etanolaminski pripravki so tudi razmeroma dragi zaradi uporabe etanolamina. Na drugi strani je impregnacija lesa z mikroniziranimi bakrovimi delci lahko relativno draga, saj je priprava dobro definiranih nano disperzij tehnološko zahteven proces in tudi energetsko potraten zaradi mletja. Prav tako pa se pri ravnanju z nano delci srečamo z več potencialnimi problemi, kot so njihova toksičnost in biološka aktivnost zaradi velike specifične površine. Nano delci bakrovega (II) oksida namreč povzročajo vnetni odziv, genetske poškodbe in pomembno zmanjšanje viabilnosti več različnih celičnih linij, med drugimi tudi linij pljučnih epitelnih celic (Moschini et al. 2023). Izpostavitvenih poti bakrovim nanodelcem je več, ena je med samim ravnanjem z materialom med postopki proizvodnje in impregnacije lesa, lahko pa do izpostavitve pride tudi zaradi gliv, tolerantnih na baker. Tolerantne glive namreč lahko absorbirajo bakrove nanodelce in jih vgradijo v spore, kar pomeni potencialno izpostavitveno pot za človeka (Civardi et al. 2015b). S tega vidika smo mnenja, da kljub učinkovitosti nano bakrovih pripravkov njihova uporaba ni brez škodljivih učinkov. Tako smo v sklopu eksperimenta skušali najti alternativo zaščiti lesa z bakrovimi nanodelci, ki pa ne temelji na uporabi nanodelcev, vendar hkrati izkazuje dobre zaščitne lastnosti za les in se ne izpira.

V članku predstavljamo eksperimentalne rezultate preliminarne testiranja dvo-stopenjske impregnacije lesa z bakrovim sulfatom, ki ji sledi impregnacija z natrijevim karbonatom. V lesu pride do ionske reakcije med dvema vodotopnima spojinama, katere produkt je bazični bakrov karbonat, ki se tvori v obliki finega precipitata znotraj porozne strukture lesa. Stranski produkt ionske reakcije je v vodi topen natrijev sulfat, ki pa ne obremenjuje okolja. Analizirali smo učinkovitost vezave delcev bazičnega bakrovega karbonata v lesu z uporabo rentgenske fluorescence ter fungicidni učinek precipitiranega bakrovega karbonata v skladu s standardom SIST EN 113-1 (2020). V okviru raziskave smo napravili primerjavo treh potencialnih biocidnih pripravkov za zaščito lesa; (I) zaščito z dvostopenjsko impregnacijo z bakrovim sulfatom in natrijevim karbonatom, (II) impregnacijo samo z raztopino bakrovega sulfata, ter (III) impregnacijo s suspenzijo delcev bazičnega bakrovega karbonata.

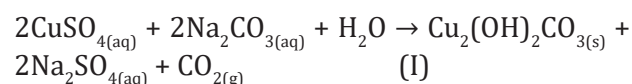
2 MATERIALI IN METODE

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Priprava impregnacijskih suspenzij/raztopin ter impregnacija vzorcev

2.1 Preparation of impregnation suspensions/solutions and sample impregnation

Kot kontrolno raztopino smo uporabili bakrov sulfat pentahidrat, raztopljen v deionizirani vodi s koncentracijo, ki je ustrezala 0,5 in 1,0 mas.% bakrovih ionov v končni raztopini. Isti raztopini bakrovega sulfata pentahidrata smo uporabili tudi za pripravo vzorcev za dvostopenjsko impregnacijo. Za primerjavo smo pripravili tudi suspenzijo bazičnega bakrovega karbonata v deionizirani vodi, kjer smo ekvivalent bazičnega bakrovega karbonata, ki je ustrezal končni koncentraciji bakra v suspenziji 0,5 in 1,0 mas.%, dispergirali s pomočjo mešala Ultraturaxa T25 Digital (IKA, Nemčija) ter dodatka 1 mas.% surfaktanta Tween 20 glede na maso bazičnega bakrovega karbonata. Dispergiranje z Ultra Turraxom smo opravili pri 15.000 min^{-1} v trajanju 5 minut. Namen dispergiranja je bil razbiti aglomerate bazičnega bakrovega karbonata. Na delu vzorcev, impregniranih z raztopino bakrovega sulfata, je bila opravljena tudi druga stopnja impregnacije z 1 mas.% raztopino natrijevega karbonata v deionizirani vodi. Za pripravo raztopine smo uporabili natrijev karbonat dekahidrat, kar smo upoštevali pri pripravi raztopine. Za pripravo 1000g 1 mas.% raztopine smo tako uporabili $27 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ in 973g deionizirane vode. Reakcija tvorbe bazičnega bakrovega karbonata je predstavljena spodaj (I). Nastanek bakrovega karbonata je klasična reakcija dvojne substitucije, kjer je produkt dveh topnih soli netopna sol ali plin. V tem primeru pride tako do nastanka bakrovega karbonata in stranskih produktov, natrijevega sulfata in ogljikovega dioksida (Hsu 1956).



Za impregnacijo smo uporabili beljavo rdečega bora (*Pinus sylvestris*) v standardni dimenziji za test v skladu s SIST EN-113, in sicer $15 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$. Predhodno smo vzorce posušili pri 103°C in jim določili maso. Impregnacijo smo opravili s predhodnim vakuumiranjem v impregnacijski komore pri 15 kPa absolutnega tlaka (85 kPa pod atmosferskim tlakom). Podtlak smo vzdrževali 20 minut, čemur je sledilo 0,8 MPa nadtlaka, s čimer smo impregnacijsko sredstvo potisnili v vzorce. Nadtlak smo vzdrževali 2 uri (postopek polnih celic). Postopek je bil isti za vse vzorce. Vzorce, namenjene dvostopenjski impregnaciji, smo pred drugo stopnjo 7 dni sušili na zraku v laboratorijskih razmerah (23°C in 40 – 50 % relativna zračna vlažnost). Po sušenju smo vzorce ponovno impregnirali z 1-odstotno raztopino natrijevega karbonata s tem, da smo vpust impregnata izvedli po predhodnem vakuumiranju komore z vzorci, s čimer smo preprečili izluževanje bakrovega sulfata in čim hitrejšo penetracijo fiksacijske raztopine v vzorce. Po impregnaciji z natrijevim karbonatom smo vzorce ponovno sušili 7 dni v laboratorijskih razmerah (23°C in RZV = 40 – 50 %). Za statistično analizo smo posamezne tretmaje lesa opravili v 5 paralelkah. Vzorce smo pripravili po shemi, predstavljeni v preglednici 1.

2.2 Določitev globine penetracije biocidov

2.2 Determination of biocide penetration depth

En del vzorcev smo po impregnaciji posušili in prežagali na pol ter presek tretirali z 1 mas.% raztopino kalijevega heksacianoferata (II), ki reagira z obstoječimi bakrovimi ioni in tvori opečnato rdeče-rjavo barvo. Globino penetracije smo določili vizualno.

Preglednica 1: Shema priprave vzorcev

Table 1: Sample preparation schematic

Vzorec	Biocid	Fiksacija z 1 mas.% raztopino Na_2CO_3	Izpiranje po standardu SIST EN 84
A	CuSO_4 raztopina (1 mas.% Cu)	Ne	Da
B	CuSO_4 raztopina (1 mas.% Cu)	Ne	Ne
C	CuSO_4 raztopina (0.5 mas.% Cu)	Ne	Da
D	CuSO_4 raztopina (0.5 mas.% Cu)	Ne	Ne
E	CuSO_4 raztopina (1 mas.% Cu)	Da	Da
F	CuSO_4 raztopina (1 mas.% Cu)	Da	Ne
G	CuSO_4 raztopina (0.5 mas.% Cu)	Da	Da
H	CuSO_4 raztopina (0.5 mas.% Cu)	Da	Ne
I	CuCO_3 suspenzija (1 mas.% Cu)	Ne	Da
J	CuCO_3 suspenzija (1 mas.% Cu)	Ne	Ne
K	CuCO_3 suspenzija (0.5 % Cu)	Ne	Da
L	CuCO_3 suspenzija (0.5 % Cu)	Ne	Ne

2.3 Določitev dinamike izpiranja bakra v izpirku

2.3 Determination of copper leaching dynamics in the leachate

Vzorci smo izpirali v skladu s standardom SIST EN 84 (2020), ki narekuje 10 ciklov izpiranja v 14 dneh z menjavo topila vsakih 24 ur razen med vikendi. Izpiranje je potekalo v steklenih čašah po 5 vzorcev hkrati. Količina topila za 1 cikel je bila 500 ml. Dinamiko izpiranja bakrovih ionov in bakrovih delcev smo spremljali z uporabo rentgenske fluorescenčne spektrometrije XRF (Twin-X, Oxford Instruments, Združeno Kraljestvo), kjer smo za posamezno analizo vzeli 30 ml izpirka in mu določili koncentracijo bakra, izraženo v ppm.

2.4 Določitev koncentracije bakra v vzorcih

2.4 Determination of copper concentration in the specimens

Delu impregniranih vzorcev smo določili tudi koncentracijo bakra, za kar smo ponovno uporabili XRF. Vzorcem smo določili vsebnost bakra pred in po izpiranju v skladu s standardom SIST EN 84. Koncentracija bakra je izražena v ppm.

2.5 Učinkovitost zaščite po standardu SIST EN-113

2.5 Protection efficiency according to the SIST EN 113 standard

Trdno hranilno gojišče PDA (Trdno gojišče DIFCO Potato Dextrose Agar, Becton Dickinson and Company, ZDA) v 330 ml kozarcih za vlaganje smo inokulirali s sevi kletne gobe (*Coniophora puteana*, ZIM L285) ter navadne tramovke (*Gloeophyllum trabeum*, ZIM L018) (Čadež in Bogovič Matijašić, 2020). Vse vzorce smo pred postopkom sterilizacije 24 ur sušili pri 103°C in jim določili suho maso. Po enem tednu rasti glive na gojišču smo predhodno parno sterilizirane vzorce (121°C, 15 minut) izpostavili glivam in kozarce shranili za 16 tednov pri 25°C in 85-odstotni relativni zračni vlažnosti. Po koncu preizkusa smo določili vlažne mase vzorcev in jim nato določili še suho maso po 24-urnem sušenju na 103°C. Izgubo mase smo izračunali na podlagi podatkov suhe mase vzorca pred izpostavitvijo glivi in suhi masi vzorca po izpostavitvi glivi. Odstotek izgube mase je glavni kriterij za določanje učinkovitosti zaščite.

2.6 Svetlobna mikroskopija vzorcev

2.6 Light microscopy of specimens

Del vzorcev smo prečno prerezali ter jim z mikrotomom poravnali površino z namenom zagotavljanja kakovostne slike. Na digitalnem mikroskopu DSX-1000

(Olympus Corporation, Japonska) smo vzorce analizirali pri 10x povečavi z osvetlitvijo, kjer smo kombinirali svetlo in temno polje.

2.7 Vrstična elektronska mikroskopija vzorcev

2.7 Scanning electron microscopy of specimens

Za preiskave z vrstično elektronsko mikroskopijo smo vzeli en vzorec iz serije G ter dva kontrolna vzorca. Vsi vzorci so bili izpostavljeni testu izpiranja v skladu s SIST EN 84. Vzorce za elektronsko mikroskopijo smo izolirali iz sredinskega dela preseka in jih podobno kot za svetlobno mikroskopijo poravnali z mikrotomom. Nato smo jih fiksirali na aluminijast nosilec ter napraskali z zlatom (Q150R ES, Quorum Technologies, Združeno kraljestvo). Vzorce smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom Quanta 250 (FEI, Japonska).

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Globina penetracije bakrovih učinkovin v les

3.1 Penetration depth of copper-based active substances in wood

Globina penetracije zaščitnega pripravka v les je pomemben dejavnik za uspešno zaščito lesa pred škodljivci. Impregnirane vzorce smo najprej posušili na zraku ter jih nato prežagali na pol za lažje opazovanje globine penetracije. V levem stolpcu so predstavljeni vzorci, ki so bili izpostavljeni testu za izpiranje (SIST EN 84), desni stolpec ponazarja vzorce brez izpiranja. Globina penetracije, kjer so bili vzorci tretirani z eno od topnih oblik bakra, izkazujejo odlično penetracijo, saj lahko že s prostim očesom opazimo bakrove spojine v lesu na podlagi njihove modro/zelene barve (slika 2). Vzorci I – L ne izkazujejo dobre penetracije zaščitnega pripravka v les, saj le-ta temelji na suspenziji trdnih delcev, ki očitno niso dovolj majhni, da bi prodrli globlje v les. Na prečni prerez vzorcev smo nanegli indikatorsko raztopino in pustili nekaj minut, da je reakcija potekla. Raztopina kalijevega heksacianoferata (II) reagira z bakrom in tvori kompleks opečnato rjavordeče barve. Na sliki 1 lepo vidimo, da so vzorci impregnirani s topno obliko bakrovih spojin (bakrov sulfat) zadovoljivo zaščiteni, saj je opečnato rjavordeča barva prisotna po celotnem preseku vzorcev. Sprememba intenzivnosti barve na vzorcih A in C v primerjavi z vzorcema B in D je posledica zmanjšane koncentracije bakra v lesu, do katere pride zaradi izpiranja v skladu s standardom SIST EN 84. Namreč, to so vzorci, ki so tretirani z dobro topno obliko bakra, ki se slabo veže v les, in je posledično močno izpostavljena izpiranju iz lesa ob prisotnosti tekoče vode. Na vzorcih serij E – H tako intenzivne spremembe barve ne opazimo med

posameznimi serijami in kaže na dobro fiksacijo bakra v lesu s postopkom dvostopenjske impregnacije. Pri nekaterih vzorcih se sicer opazi obroč bolj intenzivno opečnato rdeče barve, kar kaže na nekoliko višjo koncentracijo bakra pod površino v primerjavi s sredino preseka vzorcev. Tovrsten koncentracijski gradient je posledica sušenja vzorcev, saj zaradi kapilarnega toka proti površini pride do prenosa raztopine biocida proti površju. Vzorci, ki so bili tretirani s suspenzijo bazičnega bakrovega karbonata, ne izkazujejo zadostne penetracije v les, da bi jih lahko v takšni obliki uporabili kot zaščitno sredstvo. Indikatorski preizkus s kalijevim heksacianoferatom (II) ne poda zaznavne barvne spremembe na preseku impregniranih vzorcev, kar pomeni, da je učinkovitost zaščite strogo omejena na površino, saj je na površini prišlo do šibke reakcije. Globine penetracije delcev bazičnega bakrovega karbonata je ne glede na uporabljeno koncentracijo manj kot 1 mm.

Ta penetracija je premajhna za komercialno rabo v komercialnih aplikacijah, kjer se zahteva, da bakrove učinkovine prodrejo vsaj 25 mm globoko (Humar et al. 2025). Na vzorcih serije I in K, ki so bili izpostavljeni izpiranju po postopku SIST EN 84, lahko sicer opazimo malenkost globljo penetracijo bakrovega pripravka, kar je verjetno posledica počasne reakcije bazičnega bakrovega karbonata, ki se pojavlja na površini, s smolnimi kislinami v beljavi bora in posledične tvorbe nekoliko bolj mobilne bakrove spojine.

3.2 Dinamika izpiranja in vsebnost bakra v tretiranih vzorcih

3.2 Leaching dynamics and copper content in treated specimens

V ionski reakciji med bakrovim sulfatom in natrijevim karbonatom pride do nastanka v vodi netopne spojine, bazičnega bakrovega karbonata ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)



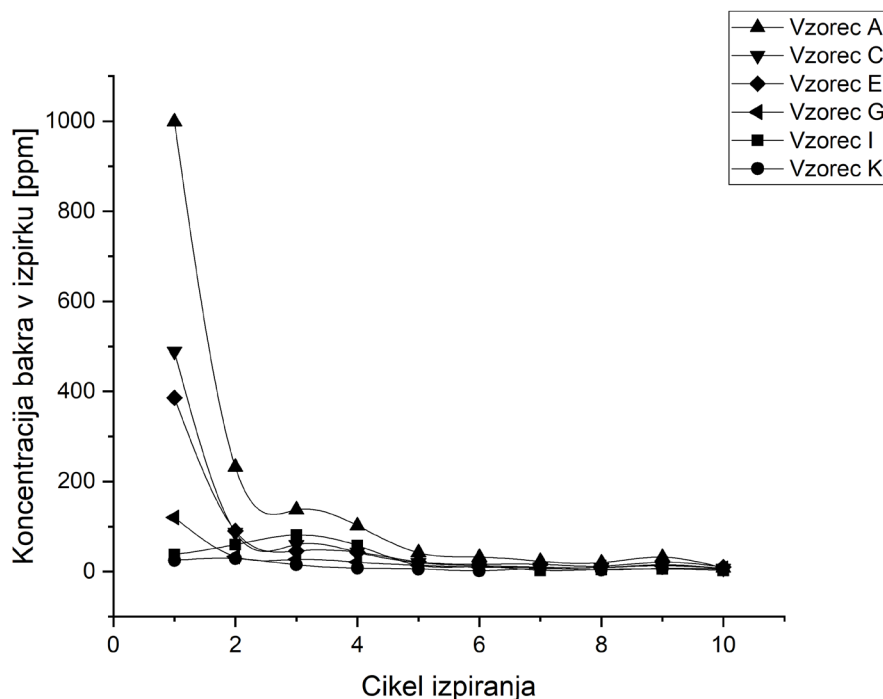
Slika 1: Prečni prerezi vzorcev, tretiranih z različnimi zaščitnimi pripravki in njihovimi kombinacijami (levo A – L). Prečni prerezi z bakrovimi pripravki tretiranih vzorcev, na katere je bila nanesena 1 mas.% raztopina kalijevega heksacianoferata (II), ki v reakciji z bakrovimi ioni tvori kompleks opečnato rdeče barve (desno A – L). Oznake A – L označujejo režim tretiranja, vzorci, na katere je nanesen indikator, niso enaki kot tisti na levi, izvirajo pa iz iste serije.

Fig. 1: Cross-sections of specimens treated with different preservative formulations and their combinations (left, A – L). Cross-sections of specimens treated with copper-based preservatives onto which a 1 wt.% potassium hexacyanoferrate(II) indicator solution was applied; this reagent forms a brick-red complex upon reaction with copper ions (right, A – L). Labels A – L denote treatment regimes. The specimens with the indicator solution are not the same as those on the left but originate from the same treatment batch.

ter natrijevega sulfata Na_2SO_4 , ki je v vodi dobro topen. Zaradi dobre topnosti v vodi se bakrov sulfat dobro izpira iz tretiranega lesa in je posledično slabo učinkovita zaščita proti mikroorganizmom, ki razkrajajo les. Na grafu (slika 2) je dobro vidno, da vzorci, impregnirani z raztopino bakrovega sulfata, hitro sproščajo bakrove ione v okolico, saj smo v vzorcih izpirkov lahko zaznali visoke koncentracije bakrovih ionov že po prvem ciklu izpiranja. Med vzorci lahko opazimo precejšnje razlike, primarno je to posledica postopka priprave vzorcev. Fiksacija bakrovega sulfata z natrijevim karbonatom močno zmanjša izpiranje bakrovih ionov. Vzorci, ki so bili tretirani samo z bakrovim sulfatom, izkazujejo precej večje koncentracije bakrovih ionov v izpirkih (500 ppm po 24 urah) kot tisti, ki so bili naknadno tretirani še z natrijevim karbonatom (100 ppm po 24 urah). Vzorci, tretirani s suspenzijo delcev bazičnega bakrovega karbonata, sproščajo delce bazičnega bakrovega karbonata zaradi mehanskega delovanja na delce, adsorbirane na površino vzorcev. Zaradi njihove visoke gostote je tudi opravljanje meritev problematično, ker je posedanje delcev hitro in so posledično odkloni pri meritvah lahko veliki.

Glede na celotno izluženo koncentracijo bakra v desetih ciklih lahko preračunamo deleže izpiranja po ciklih. Vodotopne bakrove soli se sprostijo hitro, ker v večji meri v normalnih razmerah ne reagirajo z lesom in ne tvorijo v vodi netopnih soli. Na grafu (slika 3)

lahko vidimo, da je dinamika izpiranja (oblika krivulje) podobna pri vseh vzorcih, ki so bili impregnirani z bakrovim sulfatom, ne glede na to, ali je bila opravljena še fiksacija z natrijevim karbonatom. Razlika se opazi v posameznih deležih. Nefiksirana vzorca sproščata bakrove ione hitro, v povprečju med 60 in 65 % končne vrednosti že v prvem ciklu. Odklon le nekaj odstotnih točk kaže, da je dinamika izpiranja v primeru bakrovega sulfata neodvisna od koncentracije bakrovih ionov v lesu, saj se razlike v poznejših ciklih praktično izničijo. Bolj zanimivi so deleži sproščenih bakrovih ionov v vzorcih, fiksiiranih z natrijevim karbonatom. V obeh primerih je določen del bakra ostal v topni obliki, kar lahko pripišemo manj ugodnemu razmerju med reaktantoma ($\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$), kar kaže na presežek obstoječih bakrovih ionov. Posledično je natrijev karbonat omejujoč reaktant, ki diktira stopnjo konverzije bakrovega sulfata v bazični bakrov karbonat. Del bakrovega sulfata tako ostane v nespremenjeni obliki. Vendar je relativni delež sproščenih bakrovih ionov manjši kot pri drugih vzorcih. Zdi se, da fiksacija z natrijevim karbonatom upočasni difuzijo nefiksiranega bakrovega sulfata, vendar mehanizma za ta učinek ta trenutek ne znamo popolnoma pojasniti. Potencialno bi lahko šlo za zapozneno reakcijo nefiksiranega bakrovega sulfata s presežkom natrijevega karbonata v lesu, kar bi impliciralo prekratek čas impregnacije in nepopolno penetracijo raztopine natrijevega karbonata v les ali pa



Slika 2: Celotna sproščena koncentracija bakrovih ionov oz. delcev bazičnega bakrovega karbonata med izpiranjem po standardu SIST EN 84 glede na cikel izpiranja

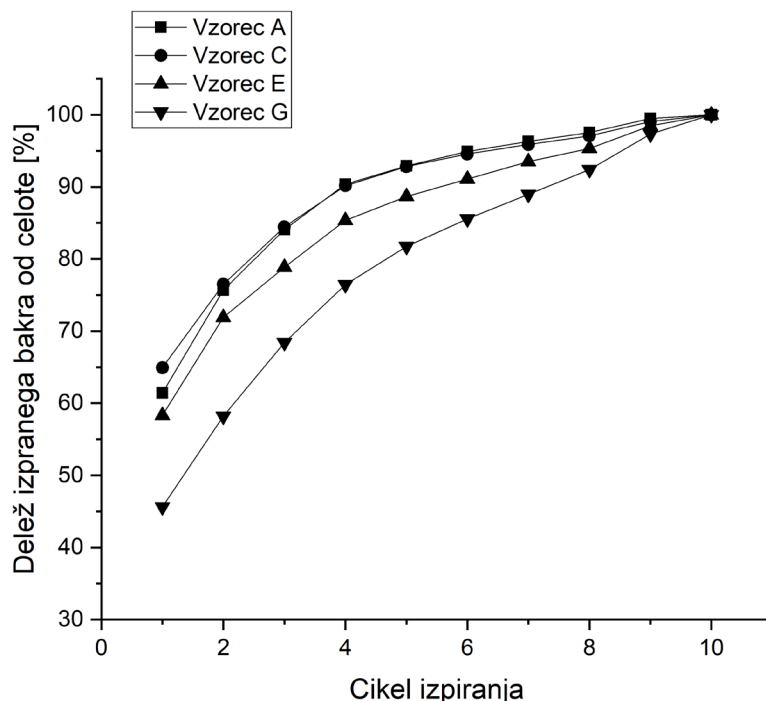
Fig. 2: Total released concentration of copper ions and basic copper carbonate particles during the leaching test according to the SIST EN 84 standard, shown per leaching cycle

prisotnost koncentracijskega gradienta v vzorcih, kjer je v nefiksiranih vzorcih koncentracija topnega bakrovega sulfata precej višja na površini v primerjavi s fiksiranimi vzorci.

Vzorcem smo pred in po izpiranju tudi določili koncentracijo bakra (slika 4). Vzorci, tretirani samo z bakrovim sulfatom, so v povprečju izkazovali med 60 in 70 % nižjo koncentracijo po postopku izpiranja kot prej, kar je v skladu s pričakovanji, saj bakrov sulfat nima specifičnih mehanizmov za vezavo v les, ki bi v zadovoljivi meri preprečevali izpiranje. Kljub intenzivnemu izpiranju se je v les vseeno vezalo okoli 2000 ppm bakra v netopni obliki. Predvidevamo, da je to posledica reakcije bakrovega sulfata s smolnimi kislina mi, pri čemer se tvori v vodi slabo topen kompleks, bakrov abietinat, in je specifičen mehanizem smolnatih lesnih vrst, kot je rdeči bor (Correa et al. 2023; Nguyen et al. 2012). Prevladujoči smolni kislini sta namreč v vodi slabo topni abietinska kislina, ki je diterpenoid z eno karboksilno skupino, ter dihidroabietinska kislina, ki ima prav tako eno karboksilno skupino (Arshadi et al. 2013). Zaradi karboksilnih skupin lahko obe kislini delujeta kot ligand za kovine prehoda in z njimi tvorita karboksilno-kovinski kompleks. Na drugi strani so vzorci, tretirani z bakrovim sulfatom in natrijevim karbonatom, izkazovali bistveno višje koncentracije

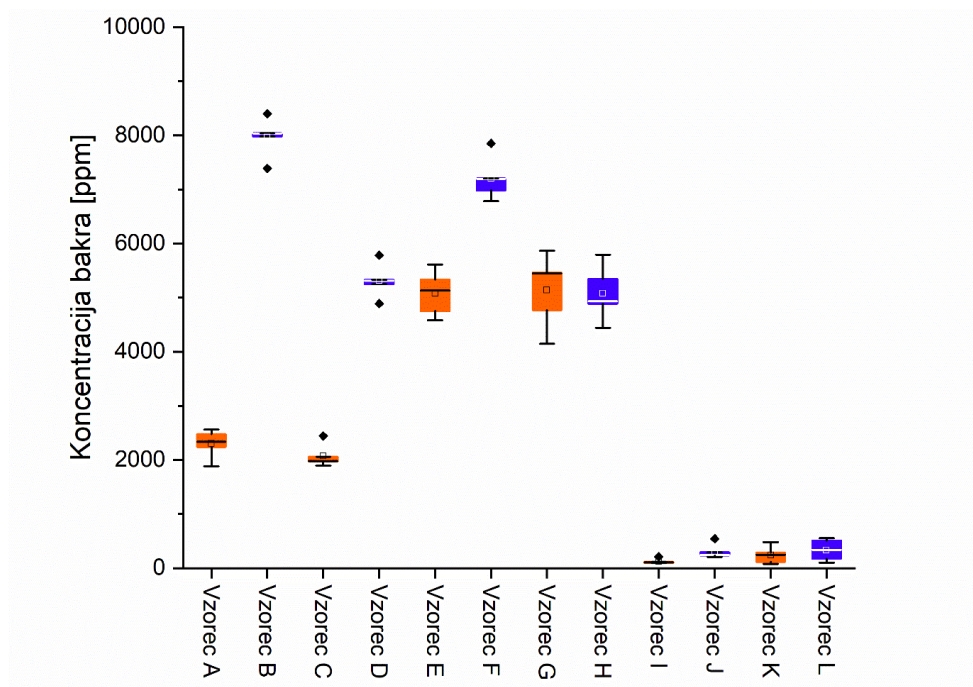
bakra po izpiranju in primerljive koncentracije pred izpiranjem v primerjavi s kontrolnimi vzorci. Prednja čita vzorca G in H, kjer je prva stopnja impregnacije potekala z raztopino bakrovega sulfata pentahidrata, ki je ustrezala 0,5 mas.% bakrovih ionov. Po prvi stopnji je nato potekala še fiksacija bakrovih ionov z 1 mas.% raztopino natrijevega karbonata. Fiksacija z natrijevim karbonatom je v tem primeru uspešno pretvorila večino bakrovega sulfata v lesu v netopno obliko in je bilo izpiranje neuspešno, saj je povprečna koncentracija bakra po izpiranju podobna koncentraciji pred izpiranjem. Nizke koncentracije bakrovih ionov v izpirku smo vseeno zaznali tudi pri seriji G. To kaže na ugodno razmerje reagentov oz. na presežek natrijevega karbonata, saj je bakrov sulfat v tem primeru omejujoč reagent, ker si želimo popolno konverzijo bakrovega sulfata v bazični bakrov karbonat. Vzorec E, ki je bil impregniran z raztopino bakrovega sulfata pentahidrata, ki je ustrezala 1 mas.% raztopini bakrovih ionov, je po impregnaciji z 1 mas.% natrijevim karbonatom in izpiranju izgubil okoli 30 % prvotne koncentracije bakra, v tem primeru je bil natrijev karbonat omejujoč reagent in je bila konverzija bakrovega sulfata nepopolna in posledično tudi fiksacija uspešna le do določene mere.

Vzorci I – L, ki so bili tretirani s suspenzijo bazičnega bakrovega karbonata, praktično ne vsebujejo signi-



Slika 3: Dinamika izpiranja bakrovih ionov v odstotkih celotnega bakra, sproščenega skozi celoten preizkus izpiranja. Dinamika je podobna pri vseh vzorcih, vendar opazimo počasnejše izpiranje pri vzorcih, fiksiranih z natrijevim karbonatom in nižjo koncentracijo bakrovega sulfata.

Fig. 3: Leaching dynamics expressed as a percentage of total copper ions released during the entire leaching test. The leaching pattern is similar across all specimens; however, a slower leaching rate was observed in samples fixed with sodium carbonate and treated with a lower concentration of copper sulfate.



Slika 4: Graf povprečnih koncentracij bakra v vzorcih pred (modri) in po izpiranju (oranžni) v skladu s postopkom SIST EN 84. Opazimo močno zmanjšanje koncentracije bakra v vzorcih A – D ter pozitiven učinek fiksacije bakrovega sulfata z natrijevim karbonatom v vzorcih E – H. Vzorci I – L, ki so bili impregnirani s suspenzijo bazičnega bakrovega karbonata, v povprečju izkazujejo zelo nizke koncentracije bakra v lesu, ne glede na izpiranje.

Fig. 4: Average copper concentrations in specimens before (blue) and after (orange) leaching according to the SIST EN 84 procedure. A marked decrease in copper concentration is observed in unfixed, copper sulfate-treated specimens (A–D), while fixation with sodium carbonate in specimens (E–H) notably reduced copper leaching. Specimens impregnated with a suspension of basic copper carbonate (I–L) exhibit very low copper concentrations in wood, regardless of leaching.

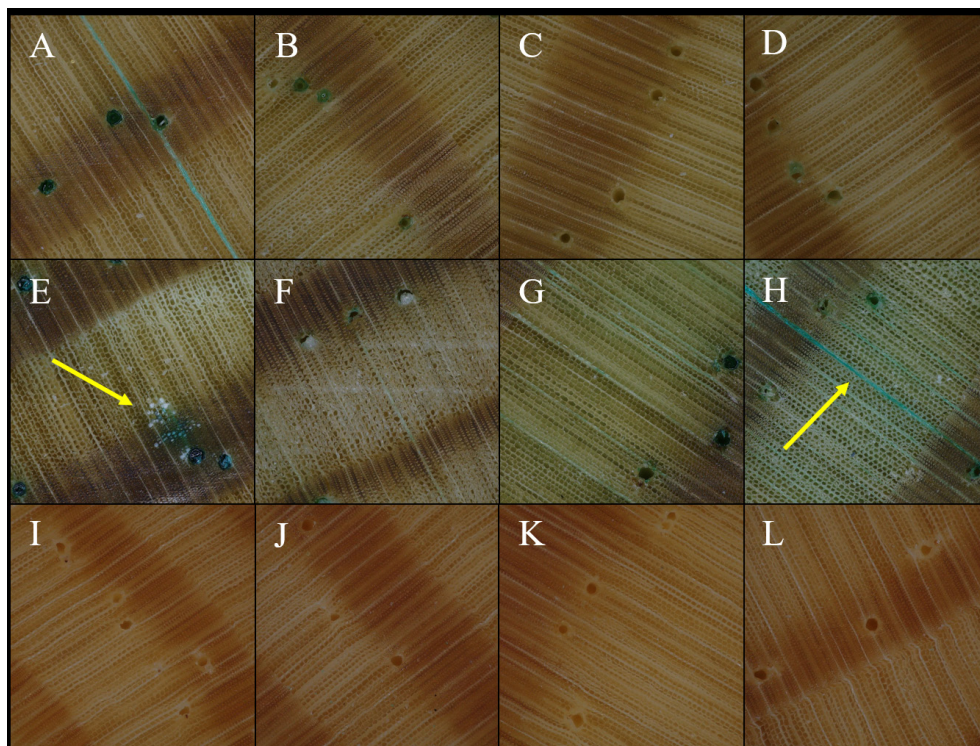
fikantnih količin, pri katerih bi pričakovali učinkovito fungicidno delovanje. V večini primerov imamo koncentracije nižje od 500 ppm. Ob izjemno slabi penetraciji teh delcev v les je tako večina bazičnega bakrovega karbonata omejena na površino, kar smo pokazali tudi z analizo globine penetracije.

3.3 Mikroskopska analiza vzorcev

3.3 Microscopic analysis of specimens

Vzorci dimenzij po standardu SIST EN 113-1 smo prežagali in prečni presek vzorcev poravnali z mikrotomom kot predpripravo za svetlobno mikroskopijo. Vzorce A – L smo pogledali pod 10x povečavo (slika 5). V vzorcih, ki so bili tretirani z dvostopenjsko impregnacijo, lahko opazimo različne kristalne vključke v lumnih celic. V vzorcih, ki niso bili izpostavljeni izpiranju (slika 5, vzorec E), gre verjetno za presežek bodisi natrijevega karbonata, bodisi kristaliziranega natrijevega sulfata, ki nastane kot stranski produkt reakcije med bakrovim sulfatom in natrijevim karbonatom v reakciji dvojne substitucije oz. precipitacije. Puščica na vzorcu E prikazuje skupek kristalnih vključkov, tako bele kot modro/zelene barve, kar lepo prikazuje mešan sistem produktov, ki nastanejo v reakciji med bakrovim sulfa-

tom in natrijevim karbonatom. Po izpiranju se število kristalov znotraj lumnov celic močno zmanjša, saj je zaradi dobre topnosti tako natrijevega karbonata kot natrijevega sulfata izguba teh kristalov pričakovana. V vzorcih serij A – D teh kristalnih vključkov na svetlobnem mikroskopu ni videti, ne pred in ne po izpiranju, kar je v skladu s pričakovanji, saj na teh vzorcih nismo opravili druge stopnje impregnacije z natrijevim karbonatom. Na vzorcu A lahko sicer v enem traku opazimo modro/zeleno obarvanje, kar kaže na potencialno reakcijo bakrovega sulfata s smolo. Temu pritrjujejo tudi modro/zeleno obarvani smolni kanali. Vzorci E – H na drugi strani izkazujejo precej bolj modro/zeleno obarvanje celotnega preseka vzorca kljub postopku izpiranja, kar kaže na prisotnost bakra. Puščica na vzorcu H (slika 5) prikazuje zapolnjeno trakovno tkivo, vendar so tu, v nasprotju z vzorcem A, močno obarvana tudi okoliška tkiva, kar nakazuje na okrepljeno nalaganje bakra v lesno tkivo. Nastanek v vodi netopnega precipitata v trakovnem tkivu je verjetno posledica reakcije bakrovih ionov s smolnimi kislinami v tkivu. Naravno sposobnost rdečega bora za fiksacijo bakrovih ionov do približno 2000 ppm smo opazili že pri eksperimentu z izpiranjem po SIST EN 84 (slika 4).



Slika 5: Slike presekov izbranih vzorcev iz vseh serij. Vzorci so bili posneti z dark field osvetlitvijo pri 10x povečavi.

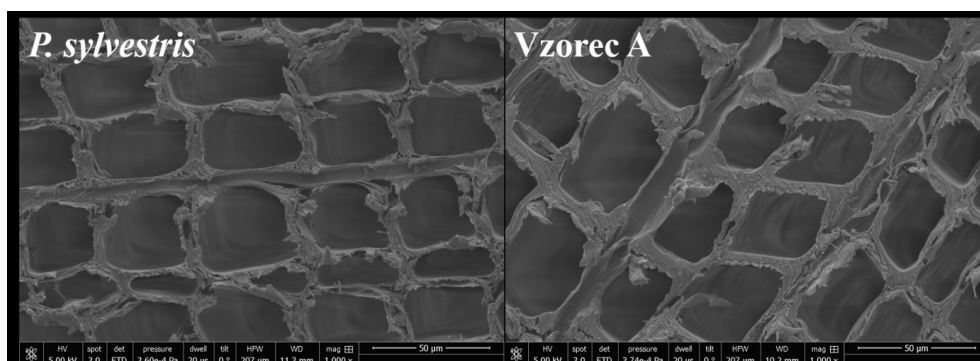
Pri vzorcih A – D je to obarvanje precej manj izrazito. Na drugi strani na vzorcih I – L, ki so bili impregnirani s suspenzijo bazičnega bakrovega karbonata, ne opazimo zeleno modrih delcev in tudi ne kakršnega koli obarvanja po preseku vzorcev, čemur pritrjuje tudi test s kalijevim heksacianoferatom (II) (slika 1). To je predvsem posledica izjemno slabe penetracije trdnih delcev bazičnega bakrovega karbonata v les.

Na vrstičnem elektronskem mikroskopu smo lahko potrdili, da so na vzorcih, fiksiranih z natrijevim karbonatom, večji kristalni vključki. Vsi vzorci so bili izpostavljeni testu SIST EN 84 in posledično v njih praviloma

Fig. 5: Cross-sections of selected specimens from all treatment series. Images were taken under dark-field illumination at 10x magnification using a digital light microscope.

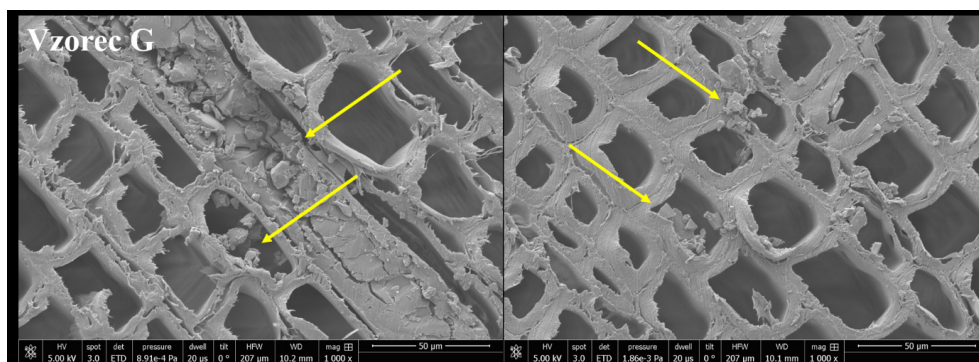
ni vodotopnih komponent. Kot referenčni vzorec smo vzeli netretiran kos beljave rdečega bora, ki smo ga izpirali v skladu s SIST EN 84. Drugi referenčni vzorec je bil vzorec serije A (slika 6). Oba kažeta na to, da kristalnih vključkov ni tako v lumnih celic kot v trakovnem tkivu oz. v parenhimskih celicah.

Na sliki 7 lahko vidimo kristalne vključke, tako v trakovnem tkivu kot tudi v lumnih nekaterih celic. Distribucija kristalnih vključkov sicer ni homogena, oziroma manjših kristalov pri tej povečavi (1000x) ne vidimo. Prisotnost v vodi netopnih kristalnih vključkov potrjuje opažanja na XRF-analizi, kjer smo na vzorcih G



Slika 6: SEM slike vzorcev beljave rdečega bora (*P. sylvestris*) brez bakrovih spojin ter vzorca, impregniranega z bakrovim sulfatom (Vzorec A), posnetih z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Oba vzorca sta bila izpostavljena testu SIST EN 84. Kristalnih vključkov ni.

Fig. 6: SEM micrographs of Scots pine (*P. sylvestris*) sapwood specimens—one untreated (without copper compounds) and one pressure-impregnated with copper sulfate (specimen A). Both specimens were subjected to the leaching test according to the SIST EN 84 standard. No crystalline inclusions are present.



Slika 7: Slika vzorca serije G, posneta z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Rumene puščice označujejo kristalne vključke, ki nastanejo kot posledica ionske reakcije med bakrovim sulfatom in natrijevim karbonatom.

Fig. 7: SEM micrograph of a cross-section from a specimen in series G. Yellow arrows indicate crystalline deposits formed as a result of the ionic reaction between copper sulfate and sodium carbonate.

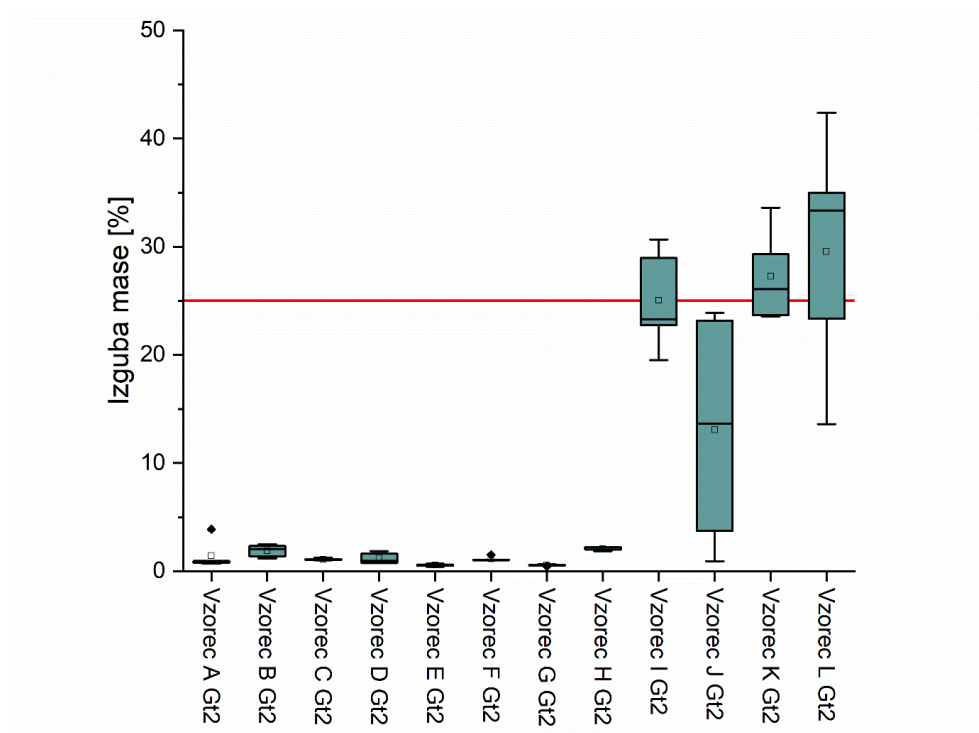
serije opazili praktično enake koncentracije bakra kot pred izpiranjem (Serija H).

3.4 Glivni testi in biocidna učinkovitost

3.4 Fungal tests and biocidal efficacy

Izguba mase vzorcev, testiranih po standardu SIST EN 113-1, je glavni kriterij za uvrščanje v razrede odpornosti. Standard SIST EN 113-1 navaja največjo izgubo mase 3 % kot zadovoljivo zaščito pred glivnim razkrojem. Ugotavljamo, da je predstavljena metoda zaščite s precipitacijo bazičnega bakrovega karbonata ustrezna za zaščito pred glivnim razkrojem, induciranim z glivo *Gloeophyllum trabeum*, saj noben od vzor-

cev A – H ni izkazoval mediane izgube mase večje od 2 % (slika 8). Tu se vendar poraja vprašanje, ali je to posledica delovanja bazičnega bakrovega karbonata ali preostanka bakrovega sulfata. Kljub izpiranju je namreč pri kontrolnih vzorcih (A – D) ostalo približno 2000 ppm bakrovih ionov v lesu, najverjetneje v obliki kompleksa s smolnimi kislinami. Koncentracije bakra so pri vzorcih, kjer smo precipitirali bazični bakrov karbonat, bistveno višje in verjetno omogočajo še bistveno boljšo zaščito proti glivi *Gloeophyllum trabeum*. Med vzorci A – H tudi ni statistično značilnih razlik. Vzorec J se s faktorjem 0,056 sicer približuje statistično značilnim razlikam v primerjavi z vzorci I, K in L,



Slika 8: Izguba mase pri vzorcih, izpostavljenih glivi *Gloeophyllum trabeum*. Rdeča črta ponazarja povprečno izgubo mase netretiranih vzorcev (25%).

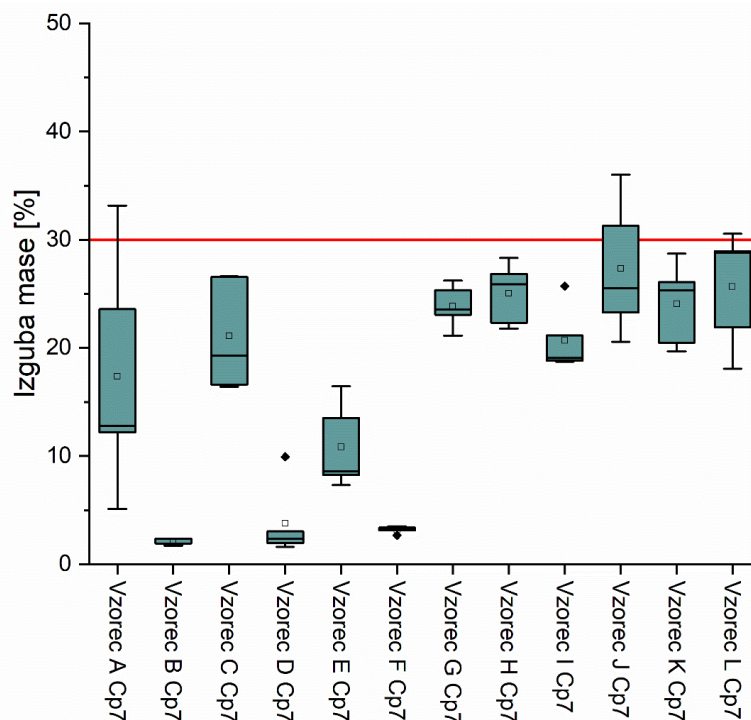
Fig. 8: Mass loss in specimens exposed to the fungus *Gloeophyllum trabeum*. The red line indicates the average mass loss of untreated specimens (25%).

vendar tudi tu nismo zaznali statistično značilnih razlik, se pa vsi vzorci I – L bistveno razlikujejo od vzorcev A – H, saj izkazujejo bistveno slabše fungicidno delovanje predvsem zaradi zelo površinsko omejene zaščite ter nizke celokupne koncentracije bakra v vzorcih. *Gloeophyllum trabeum* očitno izkazuje visoko občutljivost za bakrove fungicide.

Na drugi strani se je metoda s precipitacijo izkazala precej slabše pri preprečevanju razkroja, induciranega z glivo *Coniophora puteana* (slika 9). Vzorca B in D, ki sta impregnirana z raztopino bakrovega sulfata in ni sta bila izpirana, izkazujejo dobro delovanje proti glivi *Coniophora puteana*, vendar vzorec D z mediano izgube mase 3,8 % ne izpolnjuje zahtev standarda SIST EN 113-1. Vzorec B na drugi strani z 2,1 % izgube mase izpolnjuje zahteve standarda. V tem primeru se je pokazalo, da izpirani vzorci izkazujejo bistveno slabše fungicidne lastnosti, kar je v skladu s pričakovanji, saj tudi približno 2000 ppm bakra, kot jih ostane v lesu, po izpiranju v primeru bakrovega sulfata, ne omogoča zadostnega fungicidnega učinka. Vzorca A in C izkazujejo mediano izgube mase med 17,4 in 21,1 %, kar je manj od 30 % izgube mase pri vzorcih brez biocida. Vzorci, tretirani s precipitacijo bazičnega bakrovega karbonata, tudi ne izpolnjujejo zahtev standarda. Vzorci F izkazujejo izgube mase z mediano 3,8 %, vzorci E, ki so bili izpirani po postopku SIST EN 84, na drugi strani kažejo mediano izgube mase 10,8 %, kar sicer ni v

skladu s standardom, vendar lahko rečemo, da je viden fungicidni učinek zaščitnega pripravka. Drugi vzorci ne izkazujejo bistvenega fungicidnega učinka in imajo v večini le malenkost manjšo izgubo mase kot vzorci brez biocida, kjer je povprečje izgube mase okoli 30 %.

Iz rezultatov povprečne izgubljene mase vzorcev je dobro razvidno, da je bil najslabši način zaščite lesa impregnacija z suspenzijo bazičnega bakrovega karbonata, ki je v zelo majhnem deležu penetriral v les. Metoda impregnacije lesa najprej z bakrovim sulfatom in nato še z natrijevim karbonatom je bila v našem primeru najboljša zaščita proti glivi *Gloeophyllum trabeum*, ni pa bila učinkovita za zaščito pred glivo *Coniophora puteana*. Koncentracije bakrovih delcev, v vzorcih zaščitnih s precipitiranim bazičnim bakrovim karbonatom, so bile zadostne, da bi teoretično morale učinkovito varovati pred glivnim razkrojem. Posledično se zaradi visokih koncentracij bakra in obenem nezadostnega fungicidnega učinka poraja vprašanje o biološki aktivnosti bazičnega bakrovega karbonata. Bazični bakrov karbonat ima izjemno majhno topnost v vodi, manj kot 0,005 g/L, in je posledično biološka dostopnost očitno (pre)majhna za zadovoljiv fungicidni učinek. Kot smo opazili, pa je odvisno tudi od organizma, saj je gliva *Gloeophyllum trabeum* izkazovala visoko občutljivost za bakrove spojine, *Coniophora puteana* pa ne. *Coniophora puteana* sicer ni znana kot gliva, ki bi izkazovala tolerantnost na bakrove biocide (Green and Clausen



Slika 9: Izguba mase pri vzorcih, izpostavljenih glivi *Coniophora puteana*. Rdeča črta ponazarja povprečno izgubo mase netretiranih vzorcev (30%).

Fig. 9: Mass loss in specimens exposed to the fungus *Coniophora puteana*. The red line indicates the average mass loss of untreated specimens (30%).

2003), in iz tega lahko sklepamo, da gre za slabo biološko aktivnost bazičnega bakrovega karbonata. Obstaja sicer razlike v tolerantnosti sevov znotraj iste vrste gliv in tu lahko morda najdemo razlog v slabi stopnji zaščite. Glavni mehanizem za izražanje tolerantnosti je izločanje oksalne kisline (Green and Clausen 2003). Kljub temu, da gliva *C. puteana* ne sodi med tipične na bakrove biocide tolerantne glive, je za te vrste značilno, da izločijo tri do štirikrat več oksalne kisline kot gliva *G. trabeum*. Oksalna kislina reagira z bakrovimi ioni v lesu in tvori bakrov oksalat, ki je glivam zaradi slabe topnosti (topnostni produkt = $4,43 \times 10^{-10}$) biološko povsem nedostopen in zato zanje nestrupen (Hastrup et al. 2005). V komercialnih pripravkih zato učinkovitost bakrovih biocidov proti tolerantnim izolatom izboljšujejo z dodajanjem sekundarnih fungicidov, kot so kvartarne amonijeve spojine, triazoli in borove spojine (Freeman and McIntyre 2008).

4 ZAKLJUČEK

4 CONCLUSION

V članku smo predstavili metodo mehanske fiksacije bakra v les z dvostopenjsko impregnacijo z bakrovim sulfatom in natrijevim karbonatom. Reakcija med bakrovim sulfatom in natrijevim karbonatom rezultira v precipitaciji v vodi netopnega bazičnega bakrovega karbonata. Mehanizem vezave je mehansko sidranje v vodi netopnih delcev znotraj fino porozne strukture lesa, kar preprečuje izpiranje. Bazični bakrov karbonat je učinkovina, ki deluje fungicidno le na nekatere glive razkrojevalke lesa in ga tako ščiti pred razkrojem. Med raziskavo smo pokazali, da je z enostavnimi postopki, ki so industrijski standard, in cenovno dostopnimi kemikalijami možno bistveno zmanjšati izpust težkih kovin v okolje ter hkrati trajno zaščititi les pred nekaterimi glivami razkrojevalkami. Žal se je med raziskavo pokazalo, da smo učinkovito zaščitili les le pred glivo *Gloeophyllum trabeum*, bistveno slabše rezultati pa smo dobili proti glivi *Coniophora puteana*. Potencialni razlog za to je lahko v specifičnosti uporabljenega seva, ki lahko izloča večje količine oksalne kisline kot drugi sevi, zaradi česar pride do inaktivacije bakrovega biocida. Postopek prav tako ne uporablja kromovih spojin za kemijsko vezavo bakrovih ionov v les, kakor tudi ne aminov in kvartarnih amonijevih spojin, ki se prav tako izpirajo iz lesa in hudo obremenjujejo vodne organizme. Postopek je zanimiv, saj preprečujemo izpiranje večjih količin bakrovih ionov iz lesa, hkrati pa se poraja vprašanje o učinkovitosti, saj se je pokazalo, da bazični bakrov karbonat v lesu ne izkazuje zadostne fungicidne aktivnosti, kar je verjetno posledica izjemno majhne topnosti spojine v vodi v normalnih razmerah. Po-

stopek bi morali testirati na več vrstah gliv, da bi lahko ugotovili, kako učinkovit je proti drugim vrstam gliv.

5 Summary

Due to legislative restrictions, the use of chromium-based copper fixatives in wood preservation has been largely banned in Europe. In response, new biocidal formulations have been developed that employ alternative copper fixatives, such as ethanolamine. However, these typically lack the efficacy of traditional chromium-based systems, making wood treated with such newer biocides considerably less durable due to the gradual loss of copper ions over time. In this study, we present a potential method for fixing copper compounds in wood by precipitating basic copper carbonate particles within the wood structure through a two-stage pressure impregnation process. The precipitation process is based on a simple ionic double-displacement reaction between soluble copper sulfate and sodium carbonate, producing insoluble basic copper carbonate as the end product. The efficacy of this process was evaluated through several key parameters: the penetration depth of copper determined by potassium hexacyanoferrate(II) staining, stability under accelerated leaching according to the SIST EN 84 standard, and the fungicidal potential of the precipitated particles assessed using the SIST EN 113-1 test. The results show that the penetration depth and leaching resistance of the precipitated basic copper carbonate were excellent. After leaching, the best-performing specimens showed negligible loss of copper ions, which was expected given the compound's very low solubility in water. However, the fungicidal activity of basic copper carbonate proved questionable. The natural retention capacity of pine sapwood was around 2000 ppm based on XRF measurements before and after leaching. This is likely due to the reaction of copper ions with abietic and dihydroabietic acids in the pine resin, forming a poorly soluble copper complex—copper abietinate. Specimens exposed to *Gloeophyllum trabeum* showed minimal mass loss after the SIST EN 113-1 test due to this species' natural susceptibility. In contrast, *Coniophora puteana* caused significant decay in specimens containing precipitated basic copper carbonate, while unleached copper sulfate-treated specimens demonstrated good decay resistance. The limited decay resistance of specimens treated with precipitated copper carbonate was attributed to residual copper sulfate remaining in the wood, likely due to suboptimal reactant ratios that prevented complete conversion of copper sulfate into basic copper carbonate. The natural copper retention capacity of 2000 ppm in pine sapwood

was insufficient to prevent decay caused by *Coniophora puteana*, and the fungicidal activity of the precipitated basic copper carbonate alone did not provide adequate protection. Since *C. puteana* is not inherently resistant to copper-based biocides, the observed loss of efficacy even at high copper concentrations is concerning. Therefore, despite its excellent leaching resistance, basic copper carbonate cannot be considered an effective fungicide for protecting wood against *Coniophora puteana*. Further testing is needed to determine whether this treatment could provide sufficient efficacy against other wood-decaying fungi.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENTS

Avtorji se zahvaljujejo finančni podpori Javne agencije za raziskovalno in inovacijsko dejavnost Republike Slovenije (ARIS) v okviru raziskovalnih projektov J7-50231 (GROWTH: Rastni potencial in lastnosti lesa izbranih drevesnih vrst različnih provenienc: možnosti zaščite z modifikacijo in izzivi pri odzivanju na podnebne spremembe), raziskovalnega programa P4-0015 (Les in lignocelulozni kompoziti) in Infrastrukturnega centra (IC LES PST 0481-09).

CITATI

REFERENCES

- Aguiayo M.G., Erazo O., Montero C., Reyes L., Gacitúa W., Gómez L., Torres H. 2022. Analyses of impregnation quality and mechanical properties of radiata pine wood treated with Copper nanoparticle- and Micronized-Copper-based wood preservatives. *Forests*, 13, 1636. <https://doi.org/10.3390/f13101636>
- Aguiayo M.G., Oviedo C., Reyes L., Navarrete J., Gómez L., Torres H., Gaviño G., Trollund E. 2021. Radiata pine wood treated with Copper nanoparticles: leaching analysis and fungal degradation. *Forests*, 12, 1606. <https://doi.org/10.3390/f12111606>
- Arshadi M., Backlund I., Geladi P., Bergsten U. 2013. Comparison of fatty and resin acid composition in boreal lodgepole pine and Scots pine for biorefinery applications. *Industrial Crops and Products*, 49: 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.05.038>
- Civardi C., Schubert M., Fey A., Wick P., Schwarze F.W.M.R. 2015a. Micronized copper wood preservatives: efficacy of ion, nano, and bulk Copper against the Brown rot fungus *Rhodonia placenta*. *PLOS ONE*, 10, e0142578. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0142578>
- Civardi C., Schwarze F.W.M.R., Wick P. 2015b. Micronized copper wood preservatives: an efficiency and potential health risk assessment for copper-based nanoparticles. *Environmental Pollution*, 200: 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.018>
- Correa JdS et al. 2023. Copper(II) and Cobalt(II) complexes based on abietate ligands from Pinus resin: synthesis, characterization and their antibacterial and antiviral activity against SARS-CoV-2. *Nanomaterials*, 13, 1202. <https://doi.org/10.3390/nano13071202>
- Čadež N., Bogovič Matijašič B. 2020. Slovenian Collection of Industrial Microorganisms (ZIM). <https://zim-collection.si/> (19. nov. 2025).
- Freeman M.H., McIntyre C.R. 2008. A comprehensive review of copper-based wood preservatives. *Forest Products Journal*, 58: 6–27.
- Green F., Clausen C.A. 2003. Copper tolerance of brown rot fungi: time course of oxalic acid production. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51:145–149. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00099-9](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00099-9)
- Hastrup A.C.S., Green F., Clausen C.A., Jensen B. 2005. Tolerance of *Serpula lacrymans* to copper-based wood preservatives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56,3: 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.06.008>
- Hsu C.T. 1956. Precipitation of basic copper carbonates from cupric sulphate and sodium carbonate solutions. *Journal of Applied Chemistry*, 6: 84–88. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010060207>
- Humar M., Lesar B., Kregar N., Drnovšek S. 2025. Leseni daljnovidni drogovi – analiza vzrokov za prezgodnji razkroj na območju Slovenije = Wooden transmission line poles – analysis of causes of premature decay in Slovenia. *Acta Silvae et Ligni*, 136: 1–12. <https://doi.org/10.20315/ASetL.136.1>
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2007. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. *Building and Environment*, 42: 578–583. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.09.023>
- Hyvönen A., Piltönen P., Niinimäki J. 2006. Tall oil/water – emulsions as water repellents for Scots pine sapwood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 64: 68–73. <https://doi.org/10.1007/s00107-005-0040-5>
- Kartal S.N., Hwang W.-J., Imamura Y. 2007. Evaluation of effect of leaching medium on the release of copper, chromium, and arsenic from treated wood. *Building and Environment*, 42: 1188–1193. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.12.009>
- Moschini E., Colombo G., Chirico G., Capitani G., Dalle-Donne I., Mantecchia P. 2023. Biological mechanism of cell oxidative stress and death during short-term exposure to nano CuO. *Scientific Reports*, 13, 2326. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28958-6>
- Nguyen T.T.H., Li J., Li S. 2012. Effects of water-borne rosin on the fixation and decay resistance of copper-based preservative treated wood. *BioResources*, 7: 3573–3584
- Ruddick J.N.R., Xie C., Herring F.G. 2001. Fixation of amine copper preservatives: part 1: reaction of vanillin, a lignin model compound with monoethanolamine copper sulphate solution. *Holz-forschung*, 55: 585–589. <https://doi.org/10.1515/HF.2001.095>
- SIST EN 84:2020: Durability of wood and wood-based products - Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing - Leaching procedure. 2020
- SIST EN 113-1:2020: Durability of wood and wood-based products - Test method against wood destroying basidiomycetes - Part 1: Assessment of biocidal efficacy of wood preservatives. 2020.
- Teng T.-J., Mat Arip M.N., Sudesh K., Nemoikina A., Jalaludin Z., Ng E.-P., Lee H.-L. 2018. Conventional technology and nanotechnology in wood preservation: a review. *BioResources* 13: 9220–9252.
- Thaler N., Lesar B., Humar M. 2013. Performance of copper-ethanolamine-impregnated scots pine wood during exposure to terrestrial microorganisms. *BioResources*, 8: 3299–3308.
- Wang C., Qi C. 2022. Revealing the structural and chemical properties of copper-based nanoparticles released from copper treated wood. *RSC Advances*, 18: 11391–11401. <https://doi.org/10.1039/D2RA01196D>