

GDK 841.1

Prispelo / Received: 25. 11. 1999

Sprejeto / Accepted: 29. 02. 2000

Izvorni znanstveni članek
Original scientific paper

ETANOLAMIN V ZAŠČITENEM LESU

Miha HUMAR¹, Marko PETRIČ²

Izvleček

Zaščita lesa je, kljub poostrenim okoljevarstvenim zahtevam, še vedno nujno potrebna in ekonomsko upravičena. Zaradi dobrih fungicidnih lastnosti se za impregnacijo lesa množično uporablja tudi bakrove spojine. Ker se dokaj slabo vežejo v les, se iz njega izpirajo. V kombinaciji s kromom pa se baker v lesu dobro fiksira. V zadnjem času so v mnogih državah omejili uporabo kromovih soli, oziroma jih nameravajo prepovedati. Strokovnjaki zato za fiksacijo bakra iščejo druge spojine. Kot primerni in potencialno uporabni so se izkazali amini. Raziskovali smo interakcije med bakrovimi pripravki z etanolaminom (C_2H_7NO , 2-aminoetanol) in komponentami lesa. Opazili smo, da etanolamin z lesom reagira. Z metodo nihajne spektroskopije (FTIR) smo opazili spremembe na skupinah lignina in polioz. Razvili smo tudi metodo, kjer reagent z barvno reakcijo dokaže prisotnost etanolamina v lesu.

Ključne besede: zaščita lesa, etanolamin, fiksacija etanolamina, barvna reakcija, FTIR
zaščitenega lesa

ETHANOLAMINE IN IMPREGNATED WOOD

Abstract

Wood preservation is necessary and is economically important. Copper compounds are used for wood preservation because of their good fungicidal properties. Since copper compounds do not fix into wood, they can leach out of it. A presence of chromium prevents leaching of copper from wood. Recently, many countries intend to bound or limit the use of chromium salts. Therefore, experts looking for other suitable compounds to fix copper and amines seem to be suitable substitutes for chromium. We report about our investigations of interactions between copper(II) octanoate and ethanolamine (C_2H_7NO , 2-aminoethanole) and wood or its components. We found out that ethanolamine chemically reacts with wood. With the FTIR method, we noticed changes on groups belonging to lignin or hemicelluloses. We developed an indicator for spot-tests of ethanolamine in wood.

Key Words: Wood Preservation, ethanolamine, spot-tests, fixation of ethanolamine, FTIR
of impregnated wood

¹ asist., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34 1000 Ljubljana, SI

² doc., dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34 1000 Ljubljana, SI

VSEBINA
CONTENTS

1	UVOD	
	INTRODUCTION.....	145
2	MATERIALI IN DELOVNE METODE	
	MATERIALS AND METHODS	146
3	REZULTATI IN RAZPRAVA	
	RESULTS AND DISCUSSION	149
4	POVZETEK	156
5	SUMMARY	156
6	VIRI	
	REFERENCES.....	157
7	ZAHVALA	
	ACKNOWLEDGEMENTS	158

1 UVOD INTRODUCTION

Les so pred biološkim razkrojem šteli že stari Grki in Rimljani (HUGHES 1999). Vendar o pravi zaščiti lesa lahko govorimo šele v 19. stoletju, ko so se začele komercialno uporabljati vodotopne anorganske soli. Prva izmed njih (1832) je bila vodna raztopina zelo strupenega živosrebrovega klorida. Kmalu zatem (1838) je Boucherie patentiral metodo, pri kateri so vodo v sveže posekanem lesu nadomestili z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (modra galica). Velika slabost bakrovega sulfata je slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost iz lesa. Ta problem so rešili leta 1913, ko so ugotovili, da baker postane vezan in s tem netopen, če v vodno raztopino bakrovemu(II) sulfatu dodamo kromove(VI) spojine. Ker so rakotvorne, so uporabo kromovih soli v nekaterih evropskih državah zelo omejili njihovo uporabo dovolijo le še v industriji. V bližnji prihodnosti ga nameravajo prepovedati na: Nizozemskem, Finskem, Norveškem, v Belgiji, Nemčiji in Sloveniji (POHLEVEN 1998). Kljub temu se za zaščito lesa še vedno porabi zelo veliko pripravkov na osnovi bakra in kroma.

Naslednja generacija zaščitnih sredstev bo po vsej verjetnosti še vedno vsebovala bakrove spojine. Baker je relativno poceni, v primerjavi z nekaterimi drugimi biocidi pa je manj strupen in ima razmeroma dobre fungicidne in fungistatične lastnosti (RICHARDSON 1997, HUGHES 1999). Velik problem pa je, kako preprečiti izpiranje iz lesa brez dodatka kromovih spojin. Eden od možnih načinov je uporaba različnih aminov. Vemo, da se z amoniakalnimi raztopinami doseže dobra vezava v les (HARTFORD 1972). Razlog, zakaj se ta sistem do sedaj še ni uveljavil, je neprimeren videz tretiranega lesa in neprijetna emisija amoniaka v atmosfero. Namesto amoniaka so zato začeli uporabljati druge amine.

Slaba stran zaščitnih sredstev z amini je v tem, ker z njimi v les vnašamo dušik, ki lahko stimulira rast gliv. Glive potrebujejo dušik za sintezo proteinov, encimov in hitina. Dušika je v zračno suhem lesu relativno malo, med 0,03 % in 0,1 % (FENGEL IN WEGENER 1989). Nekateri avtorji poročajo, da zato dušik močno pospešuje delovanje gliv razkrojevalk lesa (FINDLAY 1934, RUDDICK / XIE 1995).

O vezavi baker-kromovih kompleksov v les je v literaturi veliko podatkov, zelo malo pa je znanega o fiksaciji bakrovih pripravkov v lesu z amini. Hartford (1972) domneva, da se v lesu tvorijo v vodi netopne bakrove spojine, ko amoniak izhlapi. Šele v novejšem času so ugotovili, da omenjena sredstva z lesom tudi kemijsko reagirajo. Še posebej pomembno je poznavanje vezave bakra in etanolamina, saj sta baker in etanolamin (Cu-EA) osnova nekaterim komercialnim zaščitnim sredstvom za les (ZHANG / KAMDEM 1999). Večina bakra iz sistema Cu-EA naj bi se vezala na lignin, nekaj naj bi ga reagiralo z ekstraktivi in hemicelulozami, najmanj pa s celulozo (PETRIČ et. al. 1999, ZHANG / KAMDEM 1999, JIANG / RUDDICK 1999). Pri tem naj bi bile udeležene predvsem karboksilne skupine (THOMASON / PASEK 1997). Vendar še vedno ni znano, kaj se zgodi s presežkom etanolamina. Ne ve se, ali izhlapi ali z lesom tudi kemijsko reagira? Želeli smo tudi razviti enostaven reagent, ki bi z barvno reakcijo potrjeval prisotnost etanolamina v lesu. Barvni reagenti so namreč zelo praktični za določanje globine navzema zaščitnega sredstva. Globina penetracije je eden najpomembnejših kazalcev kakovosti izvedbe zaščite lesa (KERVINA-HAMOVIĆ 1990). Metoda detekcije mora biti enostavna in uporabna tudi v praksi.

2 MATERIALI IN DELOVNE METODE MATERIALS AND METHODS

2.1 PRIPRAVA LESNIH VZORCEV SAMPLE PREPARATION

Vzorci smrekovine (*Picea abies* Karst.) velikosti (5,0 x 2,5 x 1,5 cm) smo s pomočjo vakuumu impregnirali z: vodnima raztopinama bakrovega(II) sulfata ($c_{Cu} = 0,75\%$ in $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \approx 0,067\%$), vodnimi raztopinami bakrovega(II) oktanoata z etanolaminom ($c_{Cu} = 0,75\%$ in $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $c_{EA} = 2\%$, 5% , 10% , 20% in 40%), vodnimi raztopinami etanolamina ($c_{EA} = 2\%$, 5% , 10% , 20% in 40%) vodnima raztopinama amoniaka ($c(\text{NH}_3) = 2\%$ in 20%) in destilirano vodo.

Les je bil impregniran po postopku, ki je opisan v standardu SIST EN 113 (1995). Po impregnaciji so se vzorci tri tedne sušili na zraku, prvi teden v zaprtih, drugi teden v

priprtih in tretji teden v odprtih petrijevkah. Suhe vzorce smo nato hranili na zraku pri sobni temperaturi.

2.2 DOLOČANJE VLAŽNEGA IN SUHEGA NAVZEMA ZAŠČITNIH SREDSTEV ZA LES

DETERMINATION OF MASS OF ABSORBED SOLUTION AND RETENTION OF WOOD PRESERVATIVES

Vzorce smo pred impregnacijo in po njej stehali in iz razlike mas določili mokri navzem. Mokri navzem smo izračunali za vse vzorce. Vzorcem, impregniranim z različnimi koncentracijami etanolamina (EA), smo določili še suhi navzem tako, da smo jih 24 ur sušili pri temperaturi 103 ± 2 °C in jih nato stehali. Te vzorce smo nato ponovno stehali še po dodatnem tridnevnem sušenju pri istih pogojih. Iz razlike mas pred sušenjem in po njem smo izračunali suhi navzem. Eksperiment smo izvedli s petimi paralelnimi vzorci. Za primerjavo smo po istem postopku določili še suhi navzem vzorcev, impregniranih z 0,75 % vodno raztopino bakrovega(II) sulfata.

2.3 NIHAJNA (FTIR) SPEKTROSKOPIJA

FTIR SPECTROSCOPY

Za FTIR meritve smo z vzorcev z mikrotonom v vzdolžni smeri odrezali 30 in 40 μm debele rezine lesa. Te rezine smo nato vstavili med NaCl ploščici v spektrometer. FTIR spektre smo posneli v območju od 4000 do 400 cm^{-1} z instrumentom Perkin Elmer FT-IR 1720X. Posneli smo spektre neimpregniranega lesa ter lesa, impregniranega z bakrovim(II) sulfatom ($c_{\text{Cu}} = 0,75$ %), bakrovim(II) oktanoatom z etanolaminom ($c_{\text{Cu}} = 0,75$ %, $c_{\text{EA}} = 20$ %) in vodno raztopino etanolamina ($c_{\text{EA}} = 20$ %).

2.4 PRIPRAVA REAGENTOV

PREPARATION OF SPOT-TEST REAGENTS

Za določanje prisotnosti etanolamina v lesu smo skušali razviti tudi enostavnejšo metodo s primerno barvno reakcijo. Preizkusili smo nekaj barvnih reagentov, ki se jih že uporablja za identifikacijo nekaterih aminov v lesu:

1 % vodna raztopina brom-timol modrega. Prisotnost aminov naj bi dokazovala intenzivno rumena barva v nasprotju z neizrazito rumeno barvo lesa (PLACKETT 1984).

Drugi reagent smo pripravili v dveh delih. Najprej smo posebej raztopili 4,0 g NaOH v 5,0 ml vode in 2,0 g HgI₂ in 1,0 g KI v 15,0 ml vode. Ti dve raztopini smo potem združili, ju dobro premešali in prefiltrirali so filtrirnim papirjem (črni trak). Filtrat se uporabi kot reagent. Les brez aminov naj bi ostal zelen, prisotnost aminov v lesu pa naj bi dokazovala oranžno rdeča barva (LEIBE 1992).

Kot tretji reagent smo uporabili 0,1 % raztopino bromfenol modrega v topilu, sestavljenem iz 5 % očetne kisline, 20 % etanola in 75 % vode. Neimpregniran les naj bi ostal rumen, če pa bi bili prisotni amini, naj bi les pomodrel (PLACKETT 1984, LEIBE 1992).

Suhe vzorce smo prežagali z ročno žago in notranjo površino poškopili z reagenti. Vzorce, pri katerih smo preizkusili našete barvne reakcije, so bili impregnirani z bakrovim(II) sulfatom, bakrovim(II) oktanoatom in etanolaminom, etanolaminom, amoniakom in vodo. Koncentracija bakra v raztopinah je bila 0,75 % in $1,0 \times 10^{-2}$ mol/l. Delež amoniaka in etanolamina v raztopinah je znašal 2 in 20 %.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA RESULTS AND DISCUSSION

3.1 NAVZEM RETENTION

Moker navzem je pomemben podatek, ki pove, koliko zaščitnega sredstva je prodrlo v les. Odvisen je od postopka impregnacije, vrste lesa in lastnosti sredstva, s katerim impregniramo. Iz preglednic 1 in 2 se vidi, da smo z vodnimi raztopinami, ki so vsebovale nižji delež EA, dosegli večji navzem kot s tistimi, ki so vsebovale več EA. Rezultat je razumljiv, ker z večanjem deleža EA v raztopini le-ta postaja gostejša ($\rho_{EA}=1,016$ kg/l) in bolj viskozna. Znano je, da gostejše in viskoznejše raztopine težje prodirajo v les kot redkeje (WALKER et. al. 1993). Iz mokrih navzemov smo potem pri vzorcih, impregniranih z bakrovimi pripravki, izračunali še teoretični suhi navzem bakrovega(II) oktanoata. To vrednost smo odšteli od dejanskega suhega navzema in tako predpostavili suhi navzem EA.

Preglednica 1: Povprečni mokri in suhi navzemi pri lesu, impregniranem z 0,75 % vodno raztopino bakrovega(II) oktanoata (CO) z različnimi deleži EA, in delež neodparelega etanolamina (EA) v lesu

Table 1: Average mass of absorbed solution and retention at wood impregnated with aqueous solution of copper(II) octanoate (CO) and ethanolamine of various concentrations of ethanolamine and portion of unevaporated ethanolamine(EA) in wood

Delež EA v CO / Portion of EA in the CO [%]	Mokri navzem / Absorbition of solution [g/g] (1)	Suhi navzem / Retention [g/g] (2)	Izračunani navzem CO */ Calculated retention of CO* [g/g] (3)	Suhi navzem EA / Retention of EA [g/g] (4=2-3)	Delež neodparelega EA / Portion of unevaporated EA [%] (5=4/1)	Suhi navzem po 4 dneh / Retention after 4 days [g/g]
40	0,646	0,225	0,019	0,209	30	0,205
20	0,969	0,190	0,029	0,176	18	0,161
10	0,926	0,104	0,028	0,095	10	0,076
5	1,045	0,077	0,031	0,072	7	0,046

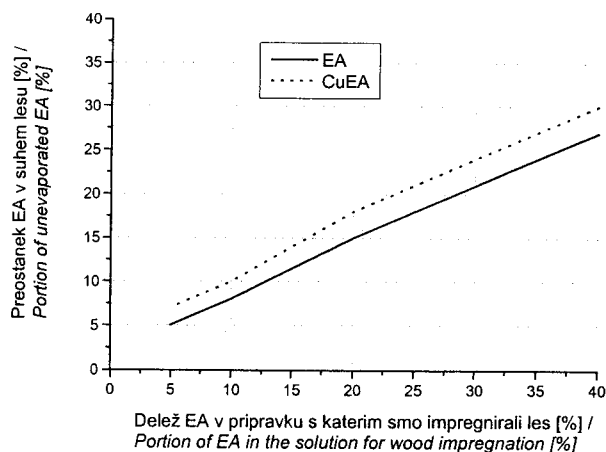
* navzem CO smo izračunali po naslednji formuli: mokri navzem(1) x 0,04065 (delež CO v raztopini) / the retention of CO was calculated: absorbition of solution (1) x 0,04065 (portion of CO in the solution).

Preglednica 2: Mokri in suhi navzemi pri lesu, impregniranem z vodnimi raztopinami različnih koncentracij etanolamina (EA) in delež neodparelih aminov v lesu

Table 2: Average mass of absorbed solution and retention of wood impregnated with aqueous solution of various concentrations of ethanolamine (EA) and portion of unevaporated ethanolamine in wood

Delež EA v vodni raztopini / Portion of EA in aqueous solution [%]	Mokri navzem / Absorption of solution [g/g]	Suhi navzem / Retention [g/g]	Suhi navzem po 4 dneh / Retention after 4 days [%]	Delež neodparelega EA / Portion of unevaporated EA (3=2/1) [g/g]
40	0,707	0,194	0,181	27
20	0,927	0,143	0,134	15
10	1,061	0,084	0,077	8
5	0,827	0,040	0,035	5

Iz preglednic 1 in 2 vidimo, da podatki o deležu vezanega EA dobro sovpadajo z deležem EA v vodni raztopini, s katero so bili ti vzorci zaščiteni. Na primer, v lesu, ki je bil impregniran z 20 % vodno raztopino EA, je znašal delež neodparelega sredstva 15 % (preglednica 2), pri vzorcih, impregniranih s 5 % vodno raztopino EA, pa 5 %. Pri pripravkih, ki so poleg EA vsebovali še bakrov(II) oktanoat, so bili deleži vezanega EA večji. V lesu, zaščitenem z vodno raztopino bakrovega(II) oktanoata z 20 % etanolamina, je po sušenju ostalo 18 % sredstva, s katerim smo impregnirali les, kar je 3 % več kot pri lesu, impregniranem s pripravki brez bakra. Ta razlika je opazna pri vseh koncentracijah EA (grafikon 1).



Grafikon 1: Delež vezanega oziroma neodparelega EA v lesu v odvisnosti od deleža EA v pripravku, s katerim smo impregnirali les, za vodno raztopino bakrovega(II) oktanoata/etanolamina (CuEA) in vodno raztopino etanolamina (EA)

Graph 1: Portion of unevaporated EA in wood in dependence of portion of EA in wood treatment solution for aqueous solution of copper(II) octanoate / ethanolamine (CuEA) and aqueous solution of ethanolamine (EA).

Ker je razlika približno konstantna in ker je tudi koncentracija bakra v vseh pripravkih enaka, lahko sklepamo, da se je 2 do 3 % EA iz raztopine vezalo na baker. Bakrov(II) oktanoat tvori z EA različne komplekse (PETRIČ et. al. 1997), kar bi lahko pomenilo, da se del EA preko koordinacije na Cu veže na komponente lesa. Nekateri avtorji (HUGHES 1999), domnevajo, da les po impregnaciji zaradi kemisorpcije vsebuje več bakra, kot je teoretično izračunano iz mokrega navzema. Vendar je v našem primeru delež tako vezanega bakra zanemarljiv, saj je dejanski suhi navzem lesa, impregniranega z bakrovim(II) sulfatom, celo nižji od teoretično izračunanega (preglednica 3).

Po nadaljnjih treh dneh sušenja je masa vzorcem še nekoliko padla (preglednici 1 in 2), povprečno za 8 %. Med vzorci, impregniranimi z vodnimi raztopinami EA in impregniranimi z bakrovim(II) oktanoatom in EA, ni bilo opaziti nobenih razlik. Razlog za padec mase morda ni v nadaljnjem odparevanju EA, temveč je lahko tudi piroliza lesa. Posledica daljšega delovanja temperatur, višjih od 100 °C, je morda tudi izguba mase zaradi odcepljanja posameznih komponent lesa (ELDER 1991).

Preglednica 3: Povprečni mokri in suhi navzemi pri lesu, impregniranem z 0,75 % vodno raztopino bakrovega(II) sulfata

Table 3: Average mass of absorbed solution and retention of wood impregnated with 0,75 % aqueous solution of copper(II) sulfate

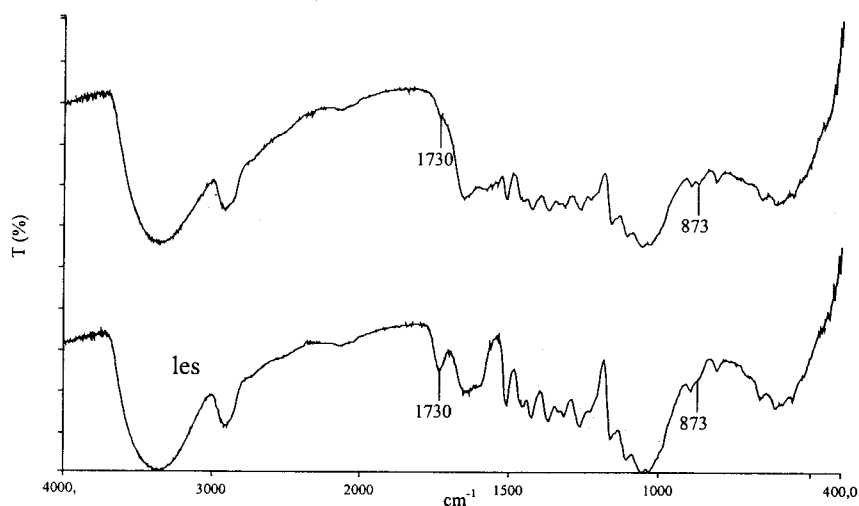
Mokri navzem / Absorption of solution [g/g] (1)	Izračunan suhi navzem Cu(II) sulfata / Calculated retention of copper (II) sulfate [g/g] (2=1 x 0,02948)	Suhi navzem Cu(II) sulfata / Retention of copper (II) sulfate [g/g]
1,217	0,035	0,024

3.2 FTIR SPEKTRI LESA

FTIR SPECTRA OF WOOD

Na podlagi sprememb nihajnih spektrov lahko sklepamo, katere funkcionalne skupine lesa reagirajo z zaščitnimi sredstvi. Z uvodnimi meritvami smo ugotovili, da je najbolj primerna debelina rezin 40 μm . Pri tanjših rezinah je namreč ozadje premočno in prekrije trakove funkcionalnih skupin komponent lesa, debelejši vzorci pa absorbirajo prevelik delež IR svetlobe.

Pri rezinah, odrezanih od vzorcev lesa, impregniranih z bakrovim(II) oktanoatom in etanolaminom, smo opazili spremembe na trakovih pri 1733 cm^{-1} in 873 cm^{-1} (grafikon 2). Prvi trak prisojamo nihanju vezi C=O v COOH skupinah polioz (BOLKER / SOMERVILLE 1963; MICHELL et. al. 1965), drugi trak pa nihanju v 1, 3, 4 substituiranih skupinah benzenskih obročev ligninskega sistema (MICHELL 1989). Enaki spremembi se pojavita tudi pri lesu, ki je bil tretiran samo z vodno raztopino EA. Zato na podlagi omenjenih sprememb, v nasprotju s trditvami Zhanga in Kamdema (1999), ne moremo govoriti o vezavi bakra na te funkcionalne skupine. Na FTIR spektrih lesa, impregniranega le z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata, namreč ni bilo opaziti nobenih sprememb. Spremembe so torej posledice delovanja EA, saj se pojavijo tudi na lesu, ki ga nismo zaščitili z bakrovimi pripravki. Spremembe potrjujejo domnevo, da se večina reakcij med aaminskimi zaščitnimi sredstvi in lesom zgodi z ligninom in poliozami in ne s celulozo.



Grafikon 2: Nihajni (FTIR) spekter neimpregniranega lesa in lesa, zaščitenega z vodno raztopino bakrovega(II) oktanoata z etanolaminom (CuEA), ($c_{Cu} = 0,75 \%$; $c_{EA} = 20 \%$)

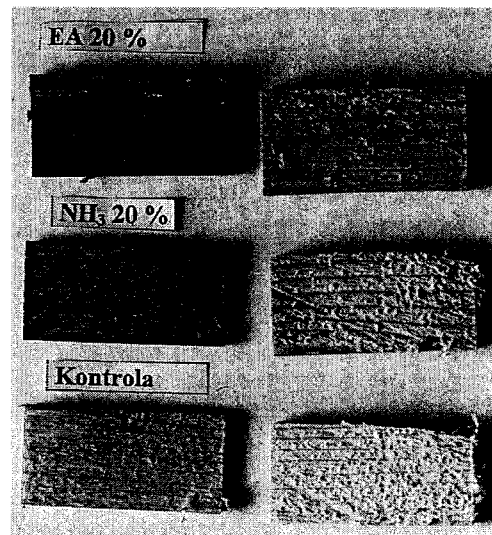
Graph 2: FTIR spectra of untreated wood (Les) and wood treated with copper(II) octanoate aqueous solution (CuEA), ($c_{Cu} = 0,75 \%$; $c_{EA} = 20 \%$)

3.3 BARVNE REAKCIJE REAGENTOV Z ETANOLAMINOM V LESU SPOT-TESTS OF WOOD, IMPREGNATED WITH ETHANOLAMINE

S FTIR spektri smo potrdili dejstvo, da se etanolamin kemično veže v les. Zato nas je zanimalo, kako preprosto določiti njegovo prisotnost v lesu. Želeli smo poiskati reagent, ki bi z enostavno, poceni in hitro barvno reakcijo dokazal prisotnost etanolamina v lesu. Vsi trije reagenti, ki smo jih navedli v poglavju Materiali in metode, se že uporabljajo za določanje prisotnosti aminov v lesu, vendar, po nam znanih podatkih, ne posebej za EA.

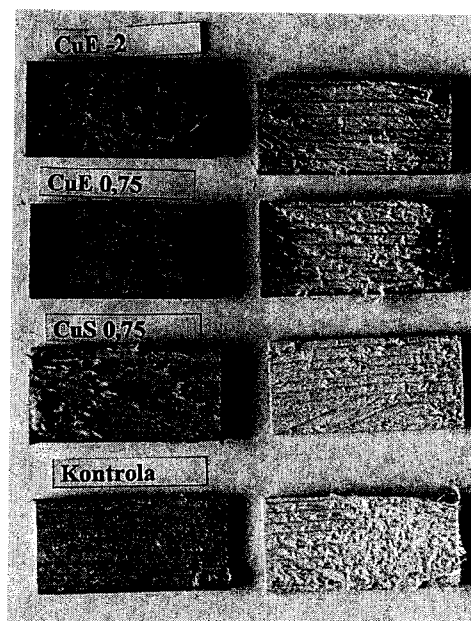
Reagent brom-timol modro se ni izkazal za učinkovitega. Med netretiranim lesom in z 20 % vodno raztopino EA impregniranim lesom, ki smo ju prebrizgali z barvnim reagentom, ni bilo mogoče opaziti nobene razlike. Oba vzorca lesa sta bila po izvedeni barvni reakciji enake temno rumene barve. Zato smo možnost, da bi ta reagent uporabili za dokazovanje prisotnosti etanolamina v lesu, izključili.

Pri uporabi drugega reagenta ($\text{HgI}_2 + \text{KI}$) smo opazili majhne razlike med impregniranim in kontrolnim vzorcem. Na površini z vodno raztopino EA tretiranega lesa so se po barvni reakciji pojavili drobni rumeni kristalčki. Z lupo so bili prav dobro opazni, pri kontrolnih vzorcih pa jih ni bilo videti. Ta reagent ima kar nekaj slabih lastnosti. Barvna reakcija je šibka in opazna le z lupo. Nižjih koncentracij EA ($c_{\text{EA}} = 2\%$) v lesu nismo mogli opaziti. Reagent je neobstojen in njegova priprava je zelo dolgotrajna.



Slika 1: Delovanje reagenta za določanje prisotnosti etanolamina v lesu. Vzorci so bili impregnirani z 20 % vodno raztopino etanolamina (EA 20%) in z 20% vodno raztopino amonijaka (NH_3 , 20%). Poleg je še neimpregnirani kontrolni vzorec (kontrola). Les ki vsebuje etanolamin, postane vijoličen.

Figure 1: Effect of spot-test reagent for ethanolamine in wood. The samples were treated with 20 % aqueous solution of ethanolamine (EA 20 %) and 20 % aqueous solution of ammonia (NH_3 , 20 %) For comparison, we checked untreated wood (kontrola). Wood, containing ethanolamine, turns purple.



Slika 2: Delovanje reagenta na vzorcih, impregniranih z vodno raztopino bakrovega(II) oktanoata z etanolaminom ($c_{Cu} = 0,75 \%$ (CuE 0,75) in $c_{Cu} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (CuE -2), in vzorcih impregniranih z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata ($c_{Cu} = 0,75 \%$ (CuS 0,75)). Poleg se nahaja še kontrolni nezaščiteni vzorec (Kontrola).

Figure 2: Results of spot-test reagents on wood, treated with aqueous solution of copper(II) octanoate/ethanolamine ($c_{Cu} = 0,75 \%$ (CuE 0,75) and $c_{Cu} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (CuE -2) and samples treated with copper(II) sulfate ($c_{Cu} = 0,75 \%$ (CuS 0,75)). For comparison, we checked untreated samples (Kontrola).

Tretji reagent bromfenol modro se je izkazal za najbolj učinkovitega. Prisotnost EA v lesu dokazuje intenzivna barvna reakcija. Les, impregniran z 20 % vodno raztopino EA, se intenzivno obarva modrovijolično, del brez EA pa ostane rumen (slika 1). Celo les, ki je bil impregniran z 2 % vodno raztopino EA, se je nežno obarval vijolično (slika 1). V nasprotju s tem je les, impregniran z 20 % vodno raztopino amoniaka, le rahlo potemnel. To pomeni, da je reagent bromfenol modro specifičen za dokazovanje EA v lesu in ne reagira enako z amoniakom. Vzorci, ki so bili zaščiteni z bakrovim(II) oktanoatom z EA, so z reagentom reagirali podobno. Raztopine Cu(II) brez EA z reagentom ne reagirajo, saj

je les, zaščiten le z bakrovim(II) sulfatom ($c_{Cu} = 0,75 \%$), ostal rumene barve (slika 2). To dejstvo je za nas zelo pomembno, ker zaščitna sredstva poleg EA večinoma vsebujejo tudi baker. Reagent se je izkazal za učinkovitega še pol leta po pripravi, kar potrjuje njegovo obstojnost.

4 POVZETEK

Del etanolamina v bakrovih pripravkih kemično reagira z lesom in tudi po impregnaciji večji del iz lesa ne odpari. Ob prisotnosti bakrovega(II) oktanoata se je delež vezanega etanolamina še dodatno zvišal za 2 do 3 %. Menimo, da ta razlika predstavlja etanolamin, ki z bakrovim(II) oktanoatom tvori koordinacijske spojine v lesu. Na podlagi sprememb nihajnih spektrov lahko sklepamo, da je etanolamin reagiral s C=O skupinami v COOH skupinah polioz in s skupinami 1, 3, 4 substituiranih benzenovih obročev ligninskega sistema. Prisotnost bakra ni povzročila opaznih sprememb FTIR spektrov impregniranega lesa. Etanolamin v lesu je mogoče zelo preprosto in hitro dokazati z reagentom bromfenol modro v sestavljenem topilu iz očetne kisline, etanola in vode. Les, v katerem se nahaja etanolamin, pri reakciji z omenjenim reagentom pomodri, les, v katerem ni etanolamina, pa ostane rumen.

5 SUMMARY

Part of the ethanolamine in wood preservative chemically reacts with wood and does not evaporate from it. In the presence of copper(II) octanoate, the unevaporated part of ethanolamine is even higher (for 2 to 3 %). We think that this difference originates from ethanolamine, which is complexed to copper(II) octanoate. From the changes of FTIR spectra we can conclude that ethanolamine mainly reacts with C=O groups in COOH groups of hemicelluloses and 1, 3, 4 substituted benzene ring groups in lignin complex. The presence of copper did not result in any additional changes from FTIR spectra. Ethanolamine in wood can be easily and quickly determined with the indicator bromphenol blue in ethanol/acetic acid aqueous solution. Wood with ethanolamine turns blue while wood without ethanolamine remains yellow.

6 VIRI

REFERENCES

- BOLKER, N.I. / SOMERVILLE, N.G., 1963. Infrared spectroscopy of lignins. Part II. Lignins in unbleached pulp.-Pulp and paper Canada, 4, 5, s. 187-193.
- ELDER, T., 1991. Pyrolysis of wood, V: Hon, D.N.S. / Shiraishi, N. (eds), Wood and Cellulosic chemistry. - New York in Basel, Marcel Dekker, s. 665-699.
- FENGEL, D. / WEGENER, G., 1989. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions.- Berlin, New York, Walter de Gruyter, s. 611.
- FINDLAY, W.P.K., 1934. Studies in the physiology of wood-destroying fungi. I. Effect of nitrogen content on the rate of decay timber.- Annual botanica, 48, 3, s. 108-117.
- 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 s.
- HUGHES, A.S., 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper-based timber preservatives.- Doktorska disertacija, London, Imperial College of Science, Technology and Medicine, , 313 s.
- JIANG, X. / RUDDICK, J.N.R., 1999. A spectroscopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. IRG/WP 99-20160.- Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation, 13 s.
- KERVINA-HAMOVIČ, L., 1990. Zaščita lesa.- Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, s. 36-50.
- LEIBE, B., 1992. Holzschutzmittel im Einsatz.- Wiesbaden in Berlin, Bauverlag GMBH, 191 s.
- MICHELL, A.J., 1989. Second derivate FTIR spectra of woods. V: Hon, D.N.S., Shiraishi, N., (eds.), Wood and Cellulosic chemistry.- New York in Basel, Marcel Dekker, s.3-395.
- MICHELL, A.J. / WETSON, A.J. / HIGGINS, H.G., 1965. An infrared spectroscopic study of delignification of Eucalyptus regnans.- Tappi 48, 11, s. 520-532.
- PETRIČ, M. / MURPHY, R.J. / MORRIS, I., 1999. Microdistribution of some copper and zinc containing waterborne organic solvent wood preservatives in the spruce wood cell walls.- Holzforschung, 54, 1, s.23-26.

- PETRIČ, M. / POHLEVEN, F. / TUREL, I. / ŠEGEDIN, P. / WHITE, A.J.P. / WILLIAMS, D.J., 1997. Complexes of copper(II) carboxylates with 2-aminoethanol – syntheses, characterization and fungicidal activity; crystal structure of $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_8\text{H}_{17})_2(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$.- Polyhedron, 17, s. 255 – 260.
- PLACKETT, D.V., 1984. Spot-tests for TnBTO and AAC preservatives. IRG/WP 84-3279.- Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation, 8 s.
- 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 s.
- RICHARDSON, H.W., 1997. Handbook of copper compounds and applications.- New York, M. Dekker, s. 93-122.
- RUDDICK, J.N.R. / XIE, C., 1995. Influence of the enhanced nitrogen in ammonical copper treated wood on decay by brown and white rot fungi.- Material und Organismen, 29, 3, s. 93-104.
- THOMASON, S.M. / PASEK, E.A., 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper adsorption. IRG/WP 97-30161.- Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation, 12 s.
- WALKER, J.C.F. / BUTTERFIELD, B.G. / HARRIS, J.M. / LANGRISH, T.A.G. / UPRICHARD, J.M., 1993. Primary wood Processing. Principles and practice.- London, Chapman & Hall, s. 120-320.
- ZHANG, J. / KAMDEM, D.P. / 1999. FTIR characterization of copper ethanolamine-wood interaction. IRG/WP 99-20154.- Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation, 14 s.
- Standard SIST EN 113., 1995. Zaščitna sredstva za les - določanje meje učinkovitosti proti glivam odprtotrošnicam, 32 s.

7 ZAHVALA ACKNOWLEDGEMENTS

Za pomoč in izdelavo rezin za vibracijske (FTIR) meritve, bi se radi zahvalili Martinu Zupančiču s Katedre za tehnologijo in anatomijo lesa Oddelka za lesarstvo. FTIR meritve smo opravili na Katedri za anorgansko kemijo na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Ljubljani. Za velikodušno pomoč in nasvete pri meritvah se zahvaljujemo

Bojanu Kozlevčarju. Delo je s financiranjem projekta L4-8574-0491-97 omogočilo Ministrstvo za znanost in tehnologijo RS.