

PRIMERJAVA STANDARDNIH POSTOPKOV IZPIRANJA BIOCIDNIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA

Boštjan LESAR¹, Polona KRALJ², Daniel ŽLINDRA³, Vesna KANCILIJA⁴ in Miha HUMAR⁵

Izvleček

Izpiranje aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa je eden izmed najpomembnejših kriterijev za presojanje uporabnosti zaščitnih pripravkov za zaščito lesa na prostem. V te namene uporabljamo več različnih standardnih in nestandardnih postopkov: SIST EN 84, SIST ENV 1250-2 in priporočilo OECD. V sklopu te raziskave smo med seboj primerjali izpiranje bakrovih in borovih spojin iz lesa, zaščitene s pripravki: (a) vodno raztopino bakrovega sulfata, (b) baker-etanolaminskim komercialnim pripravkom Silvanolin, (c) vodno raztopino borove kisline in (d) kombinacijo borove kisline in vodne emulzije voska montana. Globinsko impregnirane vzorce smo izpirali in določili delež izpranega Cu in B. Največji delež biocidov smo izprali iz lesa z metodo SIST EN 84, najmanj pa z metodo OECD. Kakorkoli, z vsemi testiranimi metodami smo prišli do istega vrstnega reda pripravkov glede na delež izpranih aktivnih učinkovin iz lesa.

Ključne besede: bakrove učinkovine, borove učinkovine, etanolamin, izpiranje, vosek montana, smrekovina, vezava v les

COMPARISON OF STANDARD PROCEDURES FOR ESTIMATION OF BIOCIDES LEACHING FROM IMPREGNATED WOOD

Abstract

Leaching of active ingredients from impregnated wood is one of the most frequently applied criteria for assessing the suitability of impregnated wood to be used in outdoor applications. For this purposes, several standard and nonstandard procedures are applied. Within the framework of this research, leaching of copper and boron compounds from wood, impregnated with four different wood preservatives, were compared: (a) aqueous solution of copper sulphate, (b) commercial copper-ethanolamine based solution Silvanolin, (c) aqueous solution of boric acid and, (d) combination of boric acid and montanic wax emulsion. Pressure impregnated specimens were afterwards leached according to the three different standards: SIST EN 84, SIST EN 1250 and OECD recommendation. The highest portion of leached biocides were determined according to the SIST EN 84 procedure, the lowest portion according to OECD recommendation. All three methods applied, however give us the same ranking of wood preservatives regarding the amount of emitted active ingredients.

Key words: copper ingredients, boron ingredients, ethanolamine, leaching, montan wax, Norway spruce wood, fixation in wood

UVOD

INTRODUCTION

Les ogrožajo številni abiotski in biotski dejavniki razkroja (POHLEVEN 1998). Med najpomembnejše biotske dejavnike prištevamo ksilofagne glive in insekte (RAYNER / BODDY 1995). V naravi so razkrojni procesi zaželeni in nujno potrebni, kadar pa les uporabljamo v gospodarske namene, želimo razgradnjo lesa čim bolj omejiti. Jedrovina nekaterih lesnih vrst je sicer dovolj naravno odporna, da je škodljivci ne morejo razvrednotiti. Žal pa ima večina slovenskih lesov neodporen les, zato ga moramo ustrezno zaščititi, če ga želimo uporabiti v tretjem oziroma četrtem razredu izpostavitve (HUMAR 2004). Kadar biocidno zaščito uporabljamo za zaščito lesa na prostem, je zelo pomembno, da se pripravki vežejo v

les in se iz njega ne izpirajo (PRESTON 2000). Dobra vezava v les je pomembna zaradi zanesljivosti zaščite kot tudi zaradi okoljevarstvenih razlogov (HUMAR / POHLEVEN 2007).

V laboratorijih je določanje izpiranja biocidov iz lesa, poleg testov učinkovitosti, najpogostejši postopek (HUGHES 1999). V ta namen uporabljamo več različnih metod. Opaziti je razliko med starejšimi in novejšimi metodami. Starejše metode so bile razvite za zaščitne pripravke na osnovi bakrovih, kromovih in arzenovih spojin, ki so se odlično vezali v les (WILLEITNER / PEEK 1998). Postopek izpiranja DIN 52172-2 (1972) je predpisoval, da je treba impregnirane vzorce pred izpiranjem zdrobiti v iveri. S tem je bila izpiranju izpostavljena bistveno večja površina lesa kot v realnih razmerah. Prednost tega postopka je bila, da smo lahko natančneje določali, kolikšen delež aktivnih učinkovin je reagiral s

¹ B. L., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina C. VIII/34, SI – 1000 Ljubljana, bostjan.lesar@bf.uni-lj.si

² asist. dr. P. K., Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva cesta 5, SI-1000 Ljubljana, polona.kralj@fkkt.uni-lj.si

³ D. Ž. Gozdarski inštitut Slovenije, Večna pot 2, SI-1000 Ljubljana, daniel.zlindra@gozdis.si

⁴ V. K., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina C. VIII/34, SI – 1000 Ljubljana, vesna_kancilija@yahoo.co.uk

⁵ doc. dr. M. H., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina C. VIII/34, SI-1000 Ljubljana, miha.humar@bf.uni-lj.si

funkcionalnimi skupinami lesa. V devetdesetih letih dvajsetega stoletja so zaščitne pripravke na osnovi kromovih spojin počasi pričeli nadomeščati baker-etanolaminski pripravki (HUMAR 2004). Ti pripravki se nekoliko slabše vežejo v les, zato je bil postopek izpiranja premalo selektiven, saj na izpiranje v realnih razmerah poleg vezi med funkcionalnimi skupinami lesa in biocidi vplivajo še vodo-odbojnost površine, netopni oborjeni kristali... (RICHARDSON 1993). Zato je bil razvit nov standardni postopek SIST ENV 1250 (1994). Pri tem postopku vzorcev pred izpiranjem ne zmeljemo, temveč izpiramo cele. Ker so vzorci razmeroma majhni in imajo v primerjavi z realnim lesom večji delež aksialnih površin, je treba čela pred izpiranjem zatesniti z voskom ali epoksidnim premazom. Ta metoda je realnejša, saj ovrednoti tudi hidrofobne učinke površine. Temu testu je zelo podoben tudi standardni postopek SIST EN 84 (1984). Ta standard predpisuje, da vzorce na začetku izpiranja, s pomočjo vakuumu, v celoti prepojimo z vodo in tako močno pospešimo izpiranje (difuzijo). Vzorce nato namakamo v vodi dva tedna in vmes menjamo vodo. Ta test je namenjen predvsem testiranju pred biološkim testiranjem in je trenutno najstrožji standardni test v uporabi. Kakorkoli, metodi SIST ENV 1250-2 in SIST EN 84 kot tudi DIN 52172-2 so načrtovane za preizkušanje impregniranega lesa v stiku z zemljo. V tem okolju je zaradi visoke in dlje trajajoče vlažnosti izpiranje (difuzija) učinkovin bistveno intenzivnejše kot v tretjem razredu izpostavitve, kjer les namoči le daljše ali krajše padavine (RABERG *et al.*, 2007). Za določanje izpiranja aktivnih učinkovin v tretjem razredu izpostavitve je najustreznejša relativno nova metoda OECD (2006). Na osnovi tega postopka bo po vsej verjetnosti pripravljen tudi nov evropski standard za določanje emisij iz lesa v tretjem razredu izpostavitve. V nasprotju z drugimi postopki izpiranja je metoda OECD nekontinuirana. Postopek sestoji iz vsaj 18 zaporednih ciklov izpiranja in sušenja.

Kljub temu da je na evropskem tržišču moč zaslediti vedno več različnih pripravkov za zaščito lesa, so ti pogosto sestavljeni iz istega nabora učinkovin, kajti uporaba kemikalij je v EU vedno močnejše regulirana (HUGHES 2004). Področje zaščite lesa uravnava Direktiva o biocidih (98/8/EC 1998). Pred uveljavitvijo te direktive je bilo na trgu 81 učinkovin za zaščito lesa, danes pa v ta namen lahko uporabljamo le še 35 spojin. To število se bo po preverjanju vse okoljsko-toksikološke dokumentacije še zmanjšalo (LEITHOFF / BLANCQUAERT 2006). Med najpomembnejše dovoljene aktivne učinkovine za zaščito lesa spadajo borove in bakrove spojine. Za borove spojine je značilno, da se intenzivno izpirajo iz lesa in jih zato ni

smiselno uporabljati v stiku z zemljo (LESAR *et al.* 2008). Po drugi strani, pa se bakrove učinkovine dobro vežejo v les, če jih kombiniramo z etanolaminom (HUMAR 2004).

V prispevku smo osvetlili izpiranje borovih in bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa. Z željo, da bi izpiranje zmanjšali, smo borovo kislino kombinirali z vodno emulzijo voska montana, bakrove učinkovine pa z etanolaminom. Za primerjavo smo uporabili tudi čisti vodni raztopini bakrovih oziroma borovih spojin. S tem smo dobili štiri tipe pripravkov, ki se različno vežejo v les. V nadaljevanju smo nato skušali primerjati rezultate izpiranja aktivnih učinkovin (Cu in B) iz lesa, impregniranega s prej naštetimi pripravki.

MATERIALI IN METODE MATERIAL AND METHODS

Za testiranje smo uporabili vzorce, izdelane iz beljave smrekovine (*Picea abies*) (1,5 cm × 2,5 cm × 5,0 cm), kot predpisuje standard SIST EN 113 (1996). Zračno suhe vzorce smo impregnirali v vakuumsko tlačni komori Kambič. V komori smo najprej vzpostavili podtlak (0,1 mbar, 15 min), nato smo za 45 minut dvignili tlak na 10 bar ter na koncu vzorce še enkrat za 5 minut izpostavili podtlaku. Vzorce smo nato pustili v zaščitnih pripravkih še eno uro in zatem gravimetrično določili navzem.

Za impregnacijo smo uporabili štiri tipe pripravkov dveh različnih koncentracij. Dva sta bila na osnovi bakrovih, dva pa na osnovi borovih učinkovin. Prvi pripravek je bila vodna raztopina bakrovega(II) sulfata (CuS). Kot drugi pripravek smo uporabili komercialno zaščitno sredstvo Silvanolin proizvajalca Silvaproduct (CuE), sestavljeno iz bakrovega hidroksida, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, borove kisline in oktanojske kisline (HUMAR / POHLEVEN 2006). Tretji pripravek je bila vodna raztopina borove kisline (B), zadnja testirana formulacija pa je bila sestavljena iz vodne raztopine borove kisline in emulzije voska montana (LGE-B) (LESAR *et al.* 2008). Delež suhe snovi v emulziji je bil 12 % tako v pripravku nizke kot tudi visoke koncentracije. Koncentracija aktivnih učinkovin (Cu ali B) v pripravkih je bila enaka. Izbrani sta bili dve koncentraciji aktivnih učinkovin (Cu ali B), nizka (0,1 %) in visoka (0,5 %).

Impregnirane vzorce smo mesec dni sušili. Prvi teden v zaprtih, drugi ter tretji teden v polzaprtih in zadnji teden v odprtih komorah, kot to predpisuje standard SIST EN 113 (1996). Dvema tretjinama suhih vzorcev smo z epoksidnim premazom (Epolor, Color) zatesnili čela in jih zložili v čaše

za izpiranje. Za vsako kombinacijo smo pripravili tri čaše s po tremi vzorci. Vzorce v čašah smo obtežili ter prelili s 300 ml destilirane vode. V nadaljevanju se je postopek razlikoval glede na uporabljeni standard.

Izpiranje v skladu s standardom SIST ENV 1250-2 (1994) je potekalo na stresalniku, ki je omogočal mešanje vode v čaši. Izpiranje je potekalo štiri dni. V tem času smo vodo šestkrat zamenjali: po eni uri, po dveh in po štirih urah. Sledilo je 16 ur sušenja, nato pa je bila voda zamenjana še po 8, 16 in 48 urah. Delež izpranih učinkovin smo določili po prvem dnevu in po koncu izpiranja v zbranih izpirkih.

Standard SIST EN 84 (1984) je namenjen izpiranju (prekondicioniranje) vzorcev pred biološkimi testirani, zato ti vzorci niso imeli zatesnjenih čel. Na začetku izpiranja smo vzorce s pomočjo vakuuma preprijili z destilirano vodo. V naslednjih 14 dneh smo vzorcem devetkrat zamenjali vodo. Vsebnost izpranih učinkovin smo določili po prvem tednu in na koncu izpiranja.

Tretji postopek izpiranja je potekal v skladu z nestandardnim priporočilom OECD (2006). Vzorce smo prelili z vodo. Po eni uri smo jih vzeli iz vode ter po štirih urah ponovili enourni postopek izpiranja. Postopek smo v naslednjih treh tednih ponovili trikrat tedensko. Izpirke smo analizirali ob koncu vsakega tedna.

Vsebnost izpranih bakrovih učinkovin v zbranih izpirkih smo določali z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) (Varian Spectra AA Duo FS240). Za določitev koncentracij bora v izpirkih smo uporabili kvadrupolni masni spektrometer z induktivno sklopljeno plazmo proizvajalca Agilent Technologies, Palo Alto, ZDA (HP 4500). Postopek analize je podrobneje opisan v prispevku LESAR / KRALJ / HUMAR (2007).

REZULTATI IN RAZPRAVA RESULTS AND DISCUSSION

Rezultati izpiranja aktivnih učinkovin (Cu in B) iz lesa so podani v preglednicah 1, 2 in 3. Po pričakovanju je bilo največje emisije opaziti iz vzorcev, ki smo jih izpirali v skladu s postopkom SIST EN 84 (preglednica 1). Najintenzivneje so se izpirale borove učinkovine. Iz vzorcev, impregniranih z vodno raztopino nizke koncentracije ($c_B = 0,1\%$), se je v dveh tednih izpral ves bor iz lesa. V prvem tednu 85 %, preostanek (15 %) pa v drugem tednu. Ves navzeti bor se je že v štirih dneh izpral tudi iz vzporednih vzorcev, ki so bili testirani v skladu s standardom SIST ENV 1250-2 (preglednica 2). Ta podatek odseva dobro znano slabo vezavo borovih učinkovin v les (OBANDA / SHUPE / BARNES 2008). Pri vzorcih, impregniranih z vodno raztopino visoke koncentracije ($c_B = 0,5\%$), so bili deleži izpranih borovih učinkovin nekoliko nižji. Iz vzorcev, impregniranih po standardu SIST EN 84, se je izpralo 53,8 %, iz vzporednih vzorcev, ki smo jih izpirali po postopku SIST ENV 1250-2, pa 48,6 % (preglednici 1 in 2). Podobne podatke zasledimo tudi v prejšnjih raziskavah (PODLESNIK 2007; LESAR *et al.* 2008). Razlogov za to ne znamo v celoti pojasniti. Poleg tega se moramo zavedati, da se v komercialnih pripravkih za globinsko zaščito uporabljajo koncentracije med 0,05 in 0,25 % B, tako visoka koncentracija ($c_B = 0,5\%$) pa se uporablja le za zaščito lesa s premazovanjem ali za kurativno zaščito lesa (RICHARDSON 1993). Na splošno je bilo nekoliko manjše emisije opaziti pri vzorcih, ki smo jih izpirali v skladu s priporočilom OECD (preglednica 3), kljub temu da je ta postopek potekal tri tedne, v nasprotju z enotedenskim SIST ENV 1250-2 in dvotedenskim SIST

Preglednica 1: Delež izpranih aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa v skladu s standardnim postopkom SIST EN 84. V oklepajih so podane vrednosti standardnih deviacij povprečja treh paralelk.

Table 1: Percentages of leached active ingredients from impregnated wood determined according to the EN 84 procedure. Standard deviations to the averages of triplicates are given in the parentheses.

Zaščitni pripravek Preservative solution	c_{Cu} , c_B (%) c_{Cu} , c_B (%)	Delež izpranih učinkovin v prvem tednu (%) Portion of leached ingredients during first week (%)	Delež izpranih učinkovin v drugem tednu (%) Portion of leached ingredients during second week (%)	Vsota izpranih aktivnih učinkovin (%) Sum of leached ingredients (%)
CuS	0,1	25,0 (1,4)	4,2 (0,5)	29,2 (1,8)
	0,5	52,2 (0,6)	4,5 (1,8)	56,7 (2,1)
CuE	0,1	2,0 (0,4)	1,8 (0,2)	3,8 (0,6)
	0,5	10,7 (0,8)	4,0 (0,5)	14,7 (0,8)
B	0,1	85,0 (4,5)	14,8 (5,7)	99,8 (10,2)
	0,5	44,2 (4,0)	9,6 (1,2)	53,8 (4,2)
LGE-B	0,1	63,8 (5,2)	12,8 (3,1)	76,6 (8,3)
	0,5	40,6 (4,3)	10,5 (1,0)	51,1 (4,8)

EN 84. Vzrok za manjše izpiranje aktivnih učinkovin pri postopku OECD je narava izpiranja. Kot je bilo že omenjeno, je postopek OECD nekontinuiran in vzorci so v stiku z vodo le šest ur na teden, pri preostalih dveh uporabljenih postopkih pa so vzorci ves čas namočeni v vodo.

Dodatek emulzije voska montana v vodno raztopino borove kisline je na splošno zmanjšal izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa. Ta vpliv je bil bolj izrazit pri pripravkih nizke koncentracije. Opazili smo ga tako pri kontinuiranih kot tudi nekontinuiranih postopkih izpiranja. Na primer: iz smrekovine, impregnirane s pripravkom LGE-B, se je v teku izpiranja lesa v skladu z metodo SIST EN 84 izpralo za 23 %, pri postopku OECD 34 %, pri metodi SIST ENV 1250-2 pa kar za 44 % manj borovih učinkovin. Očitno je, da je emulzija LGE preprečevala navlaževanje lesa in zmanjšala mobilnost borovih ionov. Vpliv emulzije LGE na navlaževanje lesa je že delno pojasnjen. Emulzija deluje vodo-odbojno predvsem v prvem obdobju potapljanja, kasneje se pa njen vpliv zmanjša. Kakorkoli, vpliv emulzije LGE na izpiranje borove kisline je bil izrazit pri pripravkih nizke koncentracije, medtem ko pri pripravkih visoke koncentracije dodatek LGE ni bistveno vplival na izpiranje borovih učinkovin. Eden izmed možnih vzrokov za manjše izpiranje se skriva v dejstvu, da je bila koncentracija LGE pri obeh pripravkih enaka. Zato je bilo razmerje med borom in emulzijo pri nižji koncentraciji večje kot pri višji, kar se kaže v manjšem vplivu LGE na izpiranje borovih učinkovin iz lesa, prepojenega s pripravkom visoke koncentracije.

Tudi bakrovi pripravki se brez dodatkov iz lesa izpirajo, vendar je njihova vezava v les kljub vsemu nekoliko boljša kot vezava borovih učinkovin. Kakorkoli, pri bakrovih učinkovinah smo opazili drugačen vpliv koncentracije na vezavo

kot pri borovih spojinah. Pripravki nizke koncentracije so se v les vezali boljše kot pripravki visoke koncentracije (preglednice 1, 2 in 3). Glavni razlog za ta pojav je dejstvo, da bakrovi ioni interagirajo s funkcionalnimi skupinami lesa (HUGHES 1999). Ker je količina lahko dostopnih reakcijskih mest omejena, je predvsem pri lesu, impregniranem s pripravki višjih koncentracij, opaziti intenzivnejše izpiranje. Po pričakovanju se je največji delež bakrovih učinkovin izločil iz lesa med izpiranjem v skladu s postopkom EN 84. Iz vzorcev, impregniranih s pripravki najvišje koncentracije, se je izpralo 56,7 %, iz vzorcev, prepojenih s sredstvom nižje koncentracije CuS, pa 29,2 % navzetega bakra. V obeh primerih se je večina bakrovih spojin iz lesa izprala v prvem tednu izpiranja, v drugem tednu pa le manjši del. Očitno je bil postopek izpiranja tako agresiven, da se je že prvi teden izločila večina slabo vezanih bakrovih učinkovin. Drugačno dinamiko izpiranja smo opazili pri vzorcih, izpranih v skladu z nestandardno metodo OECD. Iz vzorcev, impregniranih z raztopino najvišje koncentracije CuS, se je prvi teden izpralo 18,0 %, drugi teden 15,2 % in tretji teden 9,4 % navzetih učinkovin. Iz teh vrednosti se vidi, da je postopek OECD v primerjavi s postopkom EN 84 bistveno manj agresiven, je pa dolgotrajnejši in v končni fazi privede do primerljivega rezultata. Glavni razlog za veliko izpiranje bakrovih spojin iz lesa je dejstvo, da se v teku poizkusa vzorci napojijo z vodo in zatem ponovno posušijo. Zaradi tega se poveča tudi mobilnost aktivnih učinkovin, ki med sušenjem skupaj z masnim tokom vode prodirajo na površino. Za večjo selektivnost (občutljivost) metode bi bilo smiselno intervale namakanja nekoliko skrajšati, saj v praksi enourne padavine niso tako pogoste. Izpiranje bakra iz lesa, impregniranega s pripravkom visoke koncentracije, je bilo pri

Preglednica 2: Delež izpranih aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa v skladu s standardnim postopkom SIST ENV 1250-2. V oklepajih so podane vrednosti standardnih deviacij povprečja treh paralelk.

Table 2: Percentages of leached active ingredients from impregnated wood determined according to the ENV 1250-2 procedure. Standard deviations to the averages of triplicates are given in the parentheses.

Zaščitni pripravek Preservative solution	c_{Cu} , c_B (%) c_{Cu} , c_B (%)	Delež izpranih učinkovin v prvem dnevu (%) Portion of leached ingredients during first day (%)	Delež izpranih učinkovin v drugem, tretjem in četrtem dnevu (%) Portion of leached ingredients during second, third and fourth days (%)	Vsota izpranih aktivnih učinkovin (%) Sum of leached ingredients (%)
CuS	0,1	5,5 (0,8)	13,5 (0,9)	19,0 (1,5)
	0,5	9,3 (1,3)	25,9 (2,4)	35,3 (3,7)
CuE	0,1	1,0 (0,6)	1,0 (0,2)	2,0 (0,7)
	0,5	1,0 (0,3)	4,1 (0,7)	5,2 (1,0)
B	0,1	58,0 (0,6)	41,4 (1,1)	99,3 (0,6)
	0,5	19,1 (2,5)	29,5 (1,8)	48,6 (2,9)
LGE-B	0,1	22,4 (6,0)	33,2 (0,3)	55,6 (5,9)
	0,5	33,6 (5,2)	29,9 (0,8)	63,5 (5,6)

postopku SIST ENV 1250-2 celo nekoliko manj izrazito kot pri postopku OECD. Če podrobneje pogledamo dinamiko izpiranja bakrovih in borovih učinkovin, vidimo, da se je v prvem dnevu izpiranja izprala četrtnina celotnega izpranega bakra in kar polovica izpranega bora. To nakazuje, da so bakrove učinkovine manj mobilne in se zato počasneje izpirajo iz lesa. Ker je sam postopek difuzije bakrovih učinkovin počasnejši, pride pri daljšem izpiranju v skladu s postopkom OECD bolj do izraza kot pri krajšem postopku SIST EN 84.

Po pričakovanju je dodatek etanolamina bistveno izboljšal vezavo bakrovih učinkovin v les (HUMAR / POHLEVEN 2006). Podobno kot pri prejšnjem pripravku, vodni raztopini bakrovega(II) sulfata, smo najintenzivnejše izpiranje določili pri vzorcih, izpranih v skladu s standardom SIST EN 84 (preglednica 1). Iz vzorcev, prepojenih s pripravkom CuE visoke koncentracije, se je izpralo 14,7 %, iz vzorcev, impregniranih z raztopino nizke koncentracije CuE pa 3,8 % navzetih bakrovih učinkovin. Pri pripravku CuE visoke koncentracije se je iz lesa večina učinkovin izprala v prvem tednu, kar nakazuje, da so se izprale predvsem učinkovine, ki so bile slabo vezane v les, oziroma učinkovine, ki so se zaradi padca vrednosti pH med impregnacijo oborile v celičnih lumnih (ZHANG / KAMDEM 2000). Podobno kot pri izpiranju učinkovin iz lesa, prepojenega z vodno raztopino CuS, so bili tudi pri lesu, impregniranem s CuE, deleži izpranega bakra v izpirkih, pridobljeni z metodo OECD in SIST ENV 1250-2, povsem primerljivi. V obeh primerih se je iz lesa, prepojenega s pripravkom nižje koncentracije, izpralo okoli 2 % Cu, ter 5 % Cu iz vzorcev, prepojenih s pripravkom višje koncentracije.

Podatki o izpiranju različnih zaščitnih pripravkov nakazujejo, da smo z vsemi uporabljenimi postopki prišli do istega

vrstnega reda intenzivnosti izpiranja testiranih zaščitnih pripravkov. Pri vseh testih se je najbolje obnesel zaščitni pripravek Silvanolin, sledila sta mu vodna raztopina modre galice in kombinacija bora in emulzije voska montana. Najbolj pa so se iz lesa izpirale učinkovine iz lesa, prepojenega z vodno raztopino borove kisline. V povprečju se je največji delež navzetih učinkovin izpral iz lesa med izpiranjem po metodi SIST EN 84 (48 %), najmanj pa po postopku OECD (34 %). Naši rezultati nakazujejo, da nas vsi postopki pripeljejo do podobnega rezultata. Žal pa evropski strokovnjaki še niso določili kriterijev učinkovite vezave. Tako nam do nadaljnega ostaja samo primerjava s pripravki, ki so že prestali zahtevna terenska testiranja.

ZAKLJUČKI CONCLUSIONS

Vse uporabljene metode (SIST EN 84, SIST ENV 1250-2 in postopek OECD) so se izkazale za selektivne in odsevajo razlike v izpiranju med posameznimi pripravki. Z vsemi testiranimi metodami smo prišli do istega vrstnega reda pripravkov glede na delež izpranih aktivnih učinkovin iz lesa. Največji delež biocidov smo izprali iz lesa z metodo SIST EN 84, najmanj pa z metodo OECD. Za večjo primerljivost metode OECD z dejanskim stanjem bi bilo smiselno intervale izpiranja nekoliko skrajšati.

SUMMARY

Wood used outdoors is exposed to biotic and abiotic decay factors. Among the former, wood decay fungi and insects

Preglednica 3: Delež izpranih aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa v skladu z OECD priporočilom. V oklepajih so podane vrednosti standardnih deviacij povprečja treh paralelk.

Table 3: Percentages of leached active ingredients from impregnated wood, determined according to the OECD recommendation. Standard deviations to the averages of triplicates are given in the parentheses.

Zaščitni pripravek Preservative solution	c_{Cu}, c_B (%) c_{Cu}, c_B (%)	Delež izpranih učinkovin v prvem tednu (%) Portion of leached ingredients during first week (%)	Delež izpranih učinkovin v drugem tednu (%) Portion of leached ingredients during second week (%)	Delež izpranih učinkovin v tretjem tednu (%) Portion of leached ingredients during third week (%)	Vsota izpranih aktivnih učinkovin (%) Sum of leached ingredients (%)
CuS	0,1	5,6 (1,1)	3,7 (0,3)	4,23 (0,7)	13,7 (0,4)
	0,5	18,0 (2,8)	15,2 (1,6)	9,4 (1,2)	42,6 (4,2)
CuE	0,1	0,9 (0,1)	0,7 (0,1)	0,5 (0,1)	2,1 (0,2)
	0,5	2,0 (0,1)	1,5 (0,2)	1,3 (0,2)	4,8 (0,3)
B	0,1	36,6 (2,8)	22,6 (1,4)	14,2 (0,7)	73,5 (3,1)
	0,5	15,8 (2,7)	16,8 (3,2)	10,9 (2,2)	43,5 (4,2)
LGE-B	0,1	23,2 (0,3)	15,6 (3,0)	9,4 (1,8)	48,2 (3,8)
	0,5	16,5 (2,9)	16,2 (1,4)	9,5 (0,7)	42,3 (2,7)

are the most significant pests. Therefore, if non-durable wood is intended to be used in outdoor applications, it has to be protected. Various chemical preservatives are available for this purposes. Besides effectiveness testing, determination of leaching active ingredients from impregnated wood is the most frequently applied test for assessing the suitability of impregnated wood to be used in outdoor applications. These tests are important from two different points of view. First, if leaching is too severe, all protective compounds are emitted from the wood, leaving it unprotected. Secondly, leaching is unwanted for environmental reasons as well.

In order to elucidate and compare various leaching procedures, three standard and nonstandard procedures were applied during this research. Four different wood preservatives were chosen: (a) aqueous solution of copper sulphate, (b) commercial copper-ethanolamine based solution Silvanolin, (c) aqueous solution of boric acid and, (d) combination of boric acid, and montan wax emulsion. Two concentrations of active ingredients were chosen; 0,1% and 0,5%. Specimens (1,5 × 2,5 × 5,0 cm) were made of Norway spruce sapwood. Pressure impregnated specimens were leached according to three different standards: SIST EN 84, SIST ENV 1250-2, and OECD recommendation.

The results showed that the tested wood preservatives performed differently. The highest portions of leached biocides were determined according to the SIST EN 84 procedure, the lowest according to the OECD recommendation. However, all three methods applied gave the same ranking of wood preservatives regarding the amount of emitted active ingredients. The lowest leaching rates were found in wood impregnated with commercial copper-ethanolamine formulation Silvanolin, the highest in Norway spruce wood treated with aqueous solution of boric acid.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENTS

Raziskavo je omogočila Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije s sofinanciranjem projektov L4-7163-0481 in L4-0820-0481. Za pomoč pri izvedbi raziskave se zahvaljujemo tudi Borisu Drnovšku.

VIRI

REFERENCES

BIOCIDAL PRODUCTS DIRECTIVE, 98/8/EC, 1998. Official Journal of the European Communities L 123, 1-63.

- 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, Technology and Medicine: 313 s.
- HUGHES, A.S., 2004. The tools at our disposal. COST E22 Environmental optimization of wood protection. Environmental Optimisation of Wood Protection, Lisbon.
- HUMAR, M. / POHLEVEN, F., 2006. Solution for wood preservation : no. WO 2006/031207 A1. Geneva: World intellectual property organization, 23. mar. 2006.
- HUMAR, M. / POHLEVEN, F., 2007. Influence of the copper-ethanolamine solutions pH value on copper fixation in wood. Wood research. 52, 4: 29-35.
- HUMAR, M., 2004. Zaščita lesa danes - jutri. Les. 56, 184-189.
- LEITHOFF H. / BLANCQUAERT, P., 2006. The future of wood protection in the light of the BPD. Bruselj, COST E37, 26 s.
- LESAR, B. / KRALJ, P. / HUMAR, M., 2007. Vpliv emulzije PVA na izpiranje bora in bakra iz lesa ter na učinkovitost delovanja proti glivam razkrojvalkam lesa. Zb. Gozd. Les. 84, 27-32.
- LESAR, B. / KRALJ, P. / POHLEVEN, F. / HUMAR, M., 2008. Montan wax reduces boron leaching from impregnated wood. Ecowood conference. 8 s.
- OBANDA, D.N. / SHUPE, T.F. / BARNES, H.M., 2008. Reducing leaching of boron-based wood preservatives - A review of research. Bioresource Technology. 99, 15: 7312-7322.
- OECD Guideline for testing of chemicals, 2006. Estimation of Emissions from preservative – treated Wood to the Environment: Laboratory Method for Wood held in Storage after Treatment and for Wooden Commodities that are not covered, and are not in Contact with Ground.
- PODLESNIK, B., 2007. Učinkovitost pripravkov na osnovi bora in etanolamina na lesne glive. Diplomsko delo, univerzitetni študij. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, 58 s.
- POHLEVEN, F., 1998. Zaščita lesa pred škodljivci. Gradbenik, 2, 12: 10-13.
- PRESTON, A., 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest products journal. 50, 9: 12-19.
- RABERG, U. / BRISCHKE, C. / RAPP, A.O. / HOGBERG, N.O.S. / LAND, C.J., 2007. External and internal fungal flora of pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) specimens in above-ground field tests at six different sites in south-west Germany. Holzforschung. 61, 1: 104-111
- RAYNER, A.D.M. / BODDY L., 1995. Fungal Decomposition of Wood. Its Biology And Ecology. New York, John Wiley & Sons, Chichester: 587 s.
- RICHARDSON, B.A., 1993. Wood Preservation. Second edition. London, Glasgow, E & FN Spon: 226 s.
- STANDARD ENV 1250-2, 1994. Wood preservatives – Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber – Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. ENV 1250-2. Brussels. 16 s.
- STANDARD SIST EN 113., 1996. Zaščitna sredstva za les – določanje meje učinkovitosti proti glivam odprtostnicam, 32 s.
- STANDARD SIST EN 84, 1994. Wood preservatives: Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Leaching procedure. EN 84. Brussels. 16 s.
- STANDARD DIN 52172-2, 1972. Prüfung von Holzschutzmitteln; Beschleunigte Alterung von geschütztem Holz, Auswaschbeanspruchung für die Bestimmung der ausgewaschenen Wirkstoffmenge
- WILLEITNER, H. / PEEK, R.D., 1998. How to determine what is a realistic emission from treated wood - basic reflections, International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 98-50105.
- ZHANG, J. / KAMDEM, D.P., 2000. Interactions of copper-amine with southern pine: retention and Migration. Wood and Fiber Science, 32, 4: 332-339.