

# IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA V 3. IN 4. RAZREDU UPORABE

Leaching of copper active ingredients from impregnated wood  
exposed in use class 3 and 4

*Povzetek: Bakrovi pripravki so ena izmed najpomembnejših skupin zaščitnih pripravkov za les. Uporabljajo se predvsem za zaščito lesa v 3. in 4. razredu izpostavitve. V tem prispevku smo želeli osvetliti izpiranje bakrovih učinkovin. Zato smo smrekov les, impregniran s pripravki na osnovi bakrovih, kromovih in borovih spojin (CCB), vgradili na prosto v dveh razredih uporabe, v določenih obdobjih izolirali lesne vzorce in s spektroskopijo XRF določili preostali baker v lesu. Rezultati so potrdili, da se testirani bakrovi pripravki dobro vežejo v smrekov les.*

*Ključne besede: bakrovi pripravki, smrekovina, izpiranje, les na prostem*

*Abstract: Copper based wood preservatives are one of the most important groups of wood preservatives. They are used mainly for impregnation of wood in 3<sup>th</sup> and 4<sup>th</sup> use classes. The purpose of this paper was to highlight the copper leaching from impregnated wood; therefore spruce wood was impregnated with two commercial aqueous solutions based on copper, chromium and boron compounds (CCB). Impregnated specimens were exposed in above mentioned use classes. After certain exposure times, specimens were isolated in order to determine residual copper in wood using XRF spectroscopy. The results confirm that copper preservative solutions tested are well bound in spruce wood.*

*Keywords: copper based preservatives, spruce wood, leaching, wood exposed outdoors*

## UVOD

Bakrovi pripravki ostajajo ena izmed najpomembnejših sestavin zaščitnih pripravkov za les tudi po implementaciji direktive o biocidih (BPD 98/8/EC). Njihovo uporabnost povečuje dejstvo, da so poleg krezotnega olja edino bakrovi zaščitni pripravki primerni za zaščito lesa v četrtem razredu uporabe (les v stiku z zemljo) (Humar, 2006). Bakrove učinkovine se za zaščito lesa ne uporabljajo samostojno, ker se iz lesa izpirajo. V preteklosti so za vezavo bakrovih pripravkov zaščitnim pripravkom dodajali kromove spojine, tako da je še danes v uporabi relativno veliko lesa,

impregniranega s pripravki na osnovi bakrovih in kromovih spojin. Kljub temu, da so bakrovi pripravki na trgu že več desetletij, vezava teh pripravkov v les še ni v celoti pojasnjena. Poleg tega ne vemo, zakaj s temi pripravki impregniran les včasih propade hitreje kot smo načrtovali. Ali so temu vzrok tolerantne glive, ali so tolerantne glive le posledica in so okužile les po tem, ko se je iz njega izprala velika večina aktivnih učinkovin? Naši eksperimentalni podatki jasno kažejo na to, da je les, impregniran s pripravki na osnovi bakrovih spojin, odlično zaščiten pred delovanjem lesnih gliv, saj se na tem materialu glive ne pojavljajo niti po petih letih uporabe (Lesar in Humar, 2010). Namen tega prispevka pa je osvetliti izpiranje bakrovih spojin iz lesa, vgrajenega v različnih razredih uporabe. Ti podatki so zelo pomembni za načrtovanje življenjske dobe lesa na prostem.

univ. dipl. inž., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana, e-pošta: nejc.thaler@bf.uni-lj.si

\* dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, SI 1000 Ljubljana, e-pošta: bostjan.lesar@bf.uni-lj.si

prof. dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana, e-pošta: miha.humar@bf.uni-lj.si



Slika 1. Vzorci, izpostavljeni v 3. razredu uporabe na terenskem polju oddelka za lesarstvo



slika 2. vzorci, izpostavljeni v 4. razredu uporabe na terenskem polju oddelka za lesarstvo

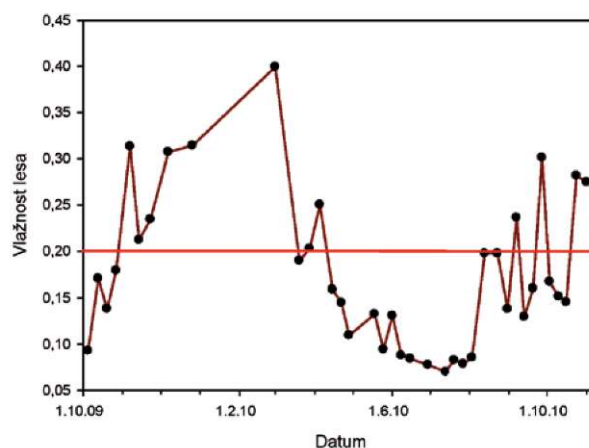
#### MATERIALI IN METODE

Iz smrekovega lesa (*Picea abies*) smo izdelali vzorce (1,5 cm X 2,5 cm x 30 cm) in jim določili maso v absolutno suhem stanju. Zatem smo jih v vakuumsko tlačni komori impregnirali s komercialnim pripravkom Silvanol G (Silva-produkt) v skladu s postopkom polnih celic (podtlak -85 kPa, 30 min; nadtlak 800 kPa, 90 min; podtlak -75 kPa, 10 min). Impregniranim vzorcem smo določili mokri navzem. Uporabili smo pripravka dveh koncentracij, v prvem je bila koncentracija bakra 0,25 % (CCB-V), v drugem pa 0,125 % (CCB-N). Poleg bakrovih učinkovin (bakrov sulfat pentahidrat) Silvanol G vsebuje še kromove spojine ( $K_2Cr_2O_7$ ), ki omogočajo vezavo bakrovih spojin v les in borove spojine ( $H_3BO_3$ ), ki impregniranemu lesu zagotavljajo insekticidnost in zaščito pred glivami, tolerantnimi na bakrove spojine. Po 4 tednih vezave v laboratoriju smo

5. 11. 2009 vzorce izpostavili na terenskem polju Oddelka za lesarstvo v dveh različnih izpostavitvenih položajih. Del vzorcev smo vgradili v zemljo (Slika 1), del pa v vodoravnem položaju zložili pol metra nad tlemi (Slika 2). Po določenem času (Preglednici 1 in 2) smo vzorce izolirali, jim določili vlažnost in jih posušili (103 °C, 24 h) v laboratorijskem sušilniku Kambič ter jim določili maso v suhem stanju. Suhe vzorce smo zmleli v laboratorijskem mlinu Retch (Rezalni mlin SM 2000). Zmlete vzorce smo s stiskalnico (Chemplex) izdelali tablete ( $r = 16 \text{ mm}$ ;  $d = 5 \text{ mm}$ ) za kemijske analize. Vsebnost bakra v ivereh smo določali z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF TwinX, Oxford instruments). Meritve so bile opravljene s PIN-detektorjem ( $U = 26 \text{ kV}$ ,  $I = 112 \text{ MA}$ ,  $t = 360 \text{ s}$ ). Iz podatkov o mokrem navzemu, koncentraciji bakra oziroma kroma v pripravku in količine preostalega bakra oziroma kroma v lesu, določenem z XRF, smo izračunali deleže izpranih težkih kovin. Eksperiment smo izvedli v treh ponovitvah. Vzporedno smo na vzorcih v 3. razredu uporabe gravimetrično spremljali vlažnost lesa (Slika 3).

#### REZULTATI IN RAZPRAVA

Eden izmed ključnih dejavnikov, ki je potreben za izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa, je ustrezna vlažnost. Izpiranje aktivnih učinkovin je v dobri korelaciji z vlažnostjo lesa. Višja kot je vlažnost, več se jih izpere iz lesa. Takoj, ko je vlažnost lesa dovolj visoka, se izpiranje začne (Peylo in Willeitner, 1995). Na primer, za difuzijo bora v lesu je potrebna vsaj 20 % vlažnost lesa. Bor pa najbolje difundira pri vlažnosti med 40 % in 60 %, medtem ko se hitrost difuzije pri višjih vlažnostih nekoliko upočasni (Morrell in Freitag, 1995).



slika 3. spreminjanje vlažnosti smrekovega lesa na prostem. Z rdečo črto je označena meja vlažnosti lesa (20 %), nad katero se prične intenzivnejša difuzija nevezanih aktivnih učinkovin. Ta vrednost označuje tudi minimalno vlažnost, potrebno za delovanje gliv razkrojevalk

**Preglednica 1. Vlažnost smrekovine, impregnirane s pripravkoma dveh različnih koncentracij, v odvisnosti od mesta uporabe in časa izpostavitve**

Čas izpostavitve (mesec)	Datum	Razred uporabe			
		3. RU		4. RU	
		Biocidni pripravek			
		CCB-N	CCB-V	CCB-N	CCB-V
Vlažnost lesa (%)					
0	5. 11. 2009	13	13	13	13
0,5	19. 11. 2009			84	56
1	3. 12. 2009			63	83
2	4. 1. 2010			63	93
4	2. 3. 2010	50	52	68	90
6	6. 5. 2010			72	78
7	3. 6. 2010	30	30		
9	9. 8. 2010			35	61
12	4. 11. 2010	40	77	54	91

**preglednica 2. Delež izpranih bakrovih učinkovin iz lesa, impregniranega s pripravkoma dveh različnih koncentracij, v odvisnosti od mesta uporabe in časa izpostavitve**

Čas izpostavitve (mesec)	Datum	Razred uporabe			
		3. RU		4. RU	
		Biocidni pripravek			
		CCB-N	CCB-V	CCB-N	CCB-V
Delež izpranega Cu iz impregniranega lesa (%)					
0	5. 11. 2009	1,4	5,3	1,4	5,3
0,5	19. 11. 2009			2,6	9,5
1	3. 12. 2009			1,4	8,9
2	4. 1. 2010			-0,8	4,5
4	2. 3. 2010	3,2	6,9	-4,7	-0,3
6	6. 5. 2010			-6,8	-4,6
7	3. 6. 2010	5,2	5,8		
9	9. 8. 2010			-1,7	-5,6
12	4. 11. 2010	4,3	5,4	6,9	9,3

Kakorkoli, upoštevati moramo, da so bakrovi pripravki za razliko od borovih vezani v les in na površino lahko difundirajo le bakrove spojine, ki so se iz takšnega ali drugačnega razloga »sprostile«. Iz podatkov, predstavljenih v preglednici 1, je razvidno, da je bila vlažnost lesa ob izpostavitvi 13 %. V vseh primerih, ko smo odvzeli vzorce, je bila

vlažnost lesa višja od točke nasičenja celičnih sten in je bil omogočen intenziven transport nevezanih oziroma slabo vezanih bakrovih učinkovin na površje, kjer so jih padavine sprale. Relativno visoka vlažnost lesa je razvidna tudi iz slike 3, kjer se jasno vidi visoka vlažnost lesa v jesenskih in zimskih mesecih. Lesar in Humar (2010) v svojih opazovanjih poročata, da je letna količina padavin na terenskem polju Oddelka za lesarstvo znaša med 1195 mm in 1440 mm. Menimo, da na izpiranje, kot tudi na življenjsko dobo veliko bolj vpliva število deževnih dni kot količina padavin. Opazili smo, da zadnja leta število deževnih dni narašča, in sicer je bilo v letu 2006 takšnih 113 dni, v letu 2009 že 166. V štirih letih in pol so bila v Ljubljani samo tri suha obdobja daljša od dveh tednov. Les se v takšnih razmerah ne osuši, kar je jasno vidno tudi iz slike 3. Še višje vlažnosti smo po pričakovanju zabeležili pri lesu v stiku z zemljo. Vlažnost pri lesu v stiku z zemljo je nihala med 35 % (les izoliran v sušnem avgustu) in 93 % (les izoliran v začetku januarja). Ta rezultat je pričakovan, saj se les v stiku z zemljo le počasi suši. Do nihanja pa prihaja tudi zaradi razlik v sestavi zemlje na sami lokaciji. Kakorkoli, velja opozoriti, da na izoliranih impregniranih vzorcih ni bilo opaziti nikakršnih znakov delovanja lesnih gliv. Ta rezultat je pričakovan, saj je bil navzem pripravkov zadoščal za večletno zaščito lesa v stiku z zemljo (Willeitner, 2001)

Glavni cilj naše raziskave je bil določiti izpiranje bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa na prostem. Pričakovali smo, da bo izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa v stiku z zemljo intenzivnejše, zato smo te vzorce vzorčili pogosteje kot vzorce v 3. razredu izpostavitve (Preglednica 2).

Če pogledamo podatke v preglednici 2, lahko opazimo, da smo določeno izpiranje zaznali že pri neizpostavljenih vzorcih. Pri vzorcih, ki sploh niso bili izpostavljeni, se je v primeru nižje koncentracije CCB iz lesa izpralo 1,4 % bakrovih učinkovin, pri vzorcih, impregniranih s pripravki višje koncentracije pa 5,3 % navzetih bakrovih učinkovin. Ta odstopanja lahko pojasnimo z več razlagami: nehomogenostjo lesa, specifično absorpcijo vode oziroma bakrovih učinkovin, izgub zaščitnega pripravka po tehtanju (iztekanje) ... Iz preglednice 2 se jasno vidi, da se pripravek CCB višje koncentracije

(CCB-V) slabše veže v les in se v 3. razredu izpostavitve praktično ne izpira iz lesa. Pripravek CCB-N se v les veže nekoliko bolje, saj se je iz lesa v uporabi v enem letu spralo med 3,2 % in 5,2 % navzetih bakrovih učinkovin. O podobnih deležih izpranih bakrovih učinkovin poročajo tudi v citirani literaturi (Hughes, 1999).

Iz vzorcev v stiku z zemljo se je izpral večji delež bakrovih učinkovin. Rezultat je pričakovan, saj so ti vzorci ves čas izpostavljeni vlagi, poleg tega pa še številnim glivam in mikroorganizmom, ki lahko vplivajo na vezavo bakrovih pripravkov v les. Iz impregniranega lesa se je v enem letu izpralo 6,9 % bakra pri vzorcih, impregniranih s pripravki nižje koncentracije (CCB-N) in 9,3 % bakra iz vzorcev, prepojenih s pripravki višje koncentracije (CCB-V). Najbolj zanimivo pa je nihanje posameznih podatkov. Zanimivo je, da vrednosti nihajo med -6,8 % (torej da se je količina bakra v lesu celo povečala) in 9,3 %. Menimo, da nihanja lahko pojasnimo z nehomogenostjo lesa, napakami pri gravimetričnem določanju navzema, izcejanju pripravkov takoj po impregnaciji ... Če primerjamo podatke o vezavi bakrovih pripravkov v les s podatki, pridobljenimi v laboratoriju, vidimo da se je iz impregniranega smrekovega lesa, izpiranega v skladu s standardom SIST ENV 1250-2 (1994) izpralo bistveno manj aktivnih učinkovin kot v praksi. Iz lesa, impregniranega s pripravki CCB, se med standardnim postopkom izpiranja izpere le med 1 % in 2 % navzetih bakrovih učinkovin (Cooper s sod., 2000).

Pri vrednotenju teh podatkov je potrebno upoštevati, da je specifična površina naših vzorcev v primerjavi s komercialnimi izdelki bistveno večja. Presek naših vzorcev je 1,5 cm X 2,5 cm, kar je kljub vsemu relativno malo. Poleg tega smo pričakovali, da bo prvo leto izpiranje intenzivnejše, saj se na površini po impregnaciji pogosto pojavijo depoziti - presežki bakrovih spojin v obliki kristalov, ki niso vezani v les in se zato relativno hitro sperejo iz lesa. Ti podatki so zanimivi z dveh vidikov. S praktičnega vidika je nujno poznati izpiranje biocidov iz lesa, saj intenzivno izpiranje ogrozi kvaliteto zaščite. Po drugi strani pa je dobra vezava aktivnih učinkovin pomembna tudi iz okoljskega in zdravstvenega vidika. Zato pričakujemo, da bo zanimivo spremljati vezavo bakrovih pripravkov v prihodnosti in jih primerjati z vezavo novejših generacij bakrovih pripravkov.

## ZAKLJUČKI

Predstavljeni podatki jasno kažejo, da se bakrovi pripravki na osnovi bakra in kroma dobro vežejo v les. Večina bakrovih učinkovin ostane v lesu po prvem letu uporabe. Izpiranje bakrovih učinkovin v 4. razredu uporabe je intenzivnejše kot v 3. razredu uporabe.

## ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujemo Javni agenciji za raziskovalno dejavnost republike Slovenije za finančno podporo v okviru programske skupine P4-0015-0481. Za tehnično podporo pri izvedbi testiranj se zahvaljujemo Boštjanu Kokalju.

## LITERATURA

1. **Peylo A., Willeitner H. (1995)** The problem of reducing the leachability of boron by water repellents. *Holzforschung*, 49, 3: 211-216
2. **Morrell J.J., Freitag C.M. (1995)** Effect of Wood Moisture-Content on Diffusion of Boron-Based Biocides through Douglas-Fir and Western Hemlock Lumber. *Forest Products Journal*, 45, 3: 51-55
3. **Lesar B., Humar M. (2010)** Vrednotenje življenjske dobe lesa, zaščitenega z emulzijami voskov in bakeretanolaminskimi pripravki v tretjem razredu izpostavitve *Zb. gozd. lesar.*, 93: 23-35
4. **Willeitner H. (2001)** Current national approaches to defining retentions in use. *COST E22*: 6 s.
5. **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
6. **Humar M. (2006)** Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. *Zb. gozd. lesar.*, 80: 111-118
7. **biocidal products Directive, 98/8/EC. 1998.** Official Journal of the European Communities, L 123, 1-63
8. **cooper p.A., Jeremic D., Taylor J.L., ung Y.T. (2000)** Effect of humic acid on leaching of CCA from treated wood. The International Research Group on Wood Preservation: IRG/WP 00-50151, 13
9. **STANDARD SIST 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