

Fungicidne lastnosti 50 let starega odpadnega zaščenega lesa

Fungicidal properties of 50 years old waste impregnated wood

avtorja **Miha HUMAR** in **Franc POHLEVEN**,

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, C. VIII/34, SI-1000 Ljubljana

izvleček/Abstract

Količine odpadnega zaščenega lesa se bodo v bližnji prihodnosti zelo povečale. Zaradi visoke vsebnosti biocidov, prosto odlaganje in sežiganje odpadnega zaščenega lesa ni dovoljeno. Zato smo proučili možnosti ponovne uporabe odpadnega, s CCA pripravki zaščenega lesa. Z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF) smo določili, da je v drogu po 50 letih izpostavitve ostalo še veliko kromovih in arzenovih spojin, večina bakrovih soli pa se je iz lesa izprala. Laboratorijsko izpiranje je pokazalo, da se preostali biocidi iz lesa bistveno več ne izpirajo. Z uporabo mini blok metode pa smo potrdili, da je preiskovani del droga tudi po dolгих letih uporabe še vedno odporen proti glivam rjave trohobe in bi ga bilo možno ponovno uporabiti.

Amounts of waste impregnated wood will increase significantly in the future years. Ordinary burning and land fielding is not allowed due to high biocide contents. Possibility of reuse of waste CCA treated wood was elucidated herein. Using method of X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) was confirmed,

that the major part of the Cr and As compounds remained in the 50 years old CCA treated timber, on the other hand, the major part of copper salts leached from wood. Laboratory leaching confirmed that after such extensive period, the mayor part of biocides remained fixed and did not leach from wood. In addition, mini block method proved that CCA treated wood, that was in use for 50 years, is still resistant against brown rot fungi and we could reuse it.

Ključne besede: odpadni les, CCA, izpiranje, ponovna uporaba, lesne glive

Keywords: waste wood, CCA, leaching, reuse, wood decay fungi

Uvod

Zaščitna sredstva na osnovi bakrovih, kromovih in arzenovih spojin (CCA) so že od odkritja v letu 1933 ena najpogostejše uporabljanih zaščitnih pripravkov za les (Humar, 2004). V Sloveniji jih že od leta 1988 ne uporabljamo več (Pohleven, 1998), v uporabi pa so še vedno velike količine lesa zaščenega s temi pripravki.

Življenjska doba s CCA pripravki zaščenega lesa je med 20 in 50 let, odvisno od postopka zaščite in mesta uporabe. Po preteku življenjske dobe, se postavlja ključno vprašanje kaj storiti z odpadnim zaščitenim lesom. Zaradi vsebnosti težkih kovin in arsena pomeni odpaden zaščiten les poseben odpad, ki ga ne smemo prosto sežigati ali odlagati (Biocidal Products Directive, 1998; Incineration of Waste Directive, 2000). Na voljo je več rešitev, najpogostejše pa so naslednje:

1. Sežiganje odpadnega zaščenega lesa v posebnih, temu namenjenih sežigalnicah (incineratorjih). Žal v Sloveniji nimamo primerne sežigalnice, ki bi omogočala okolju prijazno uničevanje

zaščitenega lesa. Največji problem predstavljajo plinasti arzenovi oksidi, ki nastanejo pri temperaturah nad 270°C (Helsen in sodelavci, 2004). Pri sežiganju odpadnega lesa nastajajo tudi relativno velike količine pepela z visoko vsebnostjo težkih kovin, za katere v Sloveniji še nimamo primerne odlagališča. V svetu pepel odlagajo v globoke rudnike soli, oziroma ga zabetonirajo v bloke in jih spuščajo na dno oceanov!

2. Remediacija ali razstrupljanje (bioremediacija, elektromediacija, mikoremediacija). Z remediacijskimi tehnikami želimo pretvoriti anorganske biocide v lesu v topno obliko in jih nato sprati iz lesa (Amartey in sodelavci, 2003). Na trgu še ni razvite remediacijske tehnologije, ki bi omogočala razstrupljanje večjih količin odpadnega zaščitenega lesa. Še najbližje komercialni aplikaciji so elektromediacijski postopki, ki se že uporabljajo za čiščenje s težkimi kovinami onesnažene zemlje (Ribeiro in sodelavci, 2000). Ta postopek je energijsko potraten in zato po vsej verjetnosti ne bo namenjen za razstrupljanje ogromnih količin lesa.

3. Odlaganje lesa na posebne deponije je zgolj začasna rešitev. Na ta način problem odpadnega zaščitenega lesa prestavimo na naslednje generacije. Navsezadnje je kapaciteta teh skladišč omejena, javno mnenje pa ni naklonjeno odpiranju novih skladišč (Stephan in Peek, 1992). Nezadovoljstvo prebivalcev, ki bivajo v okolici deponij odpadnega zaščitenega lesa, pa iz dneva v dan narašča. Odlaganje lesa na deponije bo v prihodnosti še manj verjetno, ker

bo po letu 2005 na območju celotne EU odlaganje deponiranje odpadnega zaščitenega lesa močnejše obdavčeno (Connell, 2004).

4. Ponovna uporaba nepoškodovanega impregniranega lesa se zdi zelo primerna rešitev. Namesto, da odpadni les uničimo, ga predelamo v drugačno obliko in ponovno uporabimo. Veliko starih elektro in telekomunikacijskih drog se uporablja za stebre ograj in pilote. Kakorkoli, tudi ta rešitev je po eni strani le začasna, kajti po koncu druge življenjske dobe bo ta les ponovno postal poseben odpadek.

V prispevku želimo predstaviti možnost ponovne uporabe zaščitenega lesa. Osvetliti želimo kakšne so fungicide lastnosti po petdeset letih njegove uporabe.

Materiali in metode

Za raziskave smo uporabili odslužen telegrafski drog, zaščiten z zaščitnim sredstvom CCA. Drog smo dobili s Primorskega iz okolice Tolmina. Na podlagi dokumentacije Elektra-Primorske sklepamo, da je bil v uporabi približno 50 let. Izdelan je bil iz jelovine in impregniran po Boucherie postopku. Drog je bil zelo dobro ohranjen, saj na njem nismo opazili trohnobe. Na prerezu se dobro vidi, da je bila beljava prepojena od 3 do 5 cm globoko.

Izpiranje Cr, As in Cu spojin iz lesa

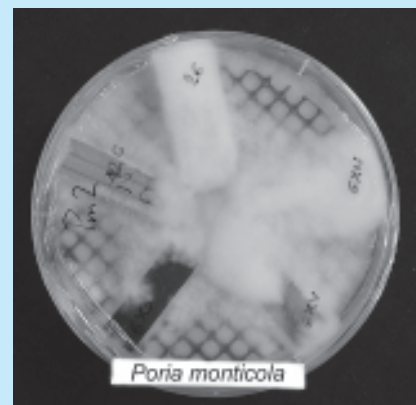
Iz impregniranega droga smo izdelali iveri velikosti do 3 mm. V čaše smo zatehtali po 15 gramov iveri in jih prelili s 500 mL vode, ki smo jo vsakih 24 urah zamenjali. Po sedmih dneh izpiranja smo iveri posušili in jih shranili za kemijsko analizo.

Kemijska analiza droga

Kemijsko analizo lesa smo izvedli z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF). Analizirali smo izprane in neizprane iveri. Pred meritvijo smo iveri še dodatno pomleli. Meritve so opravili na Inštitut Jozef Stefan, Oddelek za fiziko nizkih in srednjih energij. V vzorcih smo določili vsebnost sledečih elementov: K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Rb in Sr.

Mini blok metoda

Iz droga smo izdelali vzorce velikosti $0,5 \times 1 \times 3$ cm. Polovica vzorcev je bila izdelana iz impregniranega, druga polovica pa iz neimpregniranega osrednjega dela droga. Kot kontrolo pa smo uporabili še vzorce izdelane iz beljave sveže posekane jelovine. Polovico vzorcev smo pred izpostavitvijo izpirali z navadno vodo, kot je opisano v prejšnjem poglavju. Vsem vzorcem smo določili maso v absolutno suhem stanju in jih nato sterilizirali s pomočjo pare. Sterilne lesne vzorce smo vstavili na hranilno gojišče (PDA, Difco), ki je bilo preraslo z micelijem lesnih gliv. Vzorce smo polagali na mrežico in s tem preprečili stik vzorcev z gojiščem. Uporabili smo naslednje izolate gliv



□ Slika 1. Petrijevka z vzorci po štirih tednih izpostavitve beli hišni gobi (*P. monticola*) v skladu z mini blok metodo (Foto: Miha Humar).

rjave trohnobe: *Gloeophyllum trabeum* – tramovka (Gt2) (ZIM L017), *Antrodia vaillantii* – bela hišna goba (Pv2) (ZIM L037), *Poria monticola* – bela hišna goba (Pm2) (BAM 102) in *Leucogyrophana pinastri* (Yf) (HPT 595) (Raspor in sodelavci, 1995). Izolata *A. vaillantii* in *L. pinastri* sta po naših predhodnih raziskavah tolerantna na baker (Pohleven in sodelavci, 2002). Petrijevke z vzorci so bile postavljene v rastno komoro (25 °C, RH = 75 %). Po osmih tednih izpostavitve smo vzorce odstranili z gojišča, jih očistili in jim gravimetrično določili izgubo mase.

Rezultati in razprava

Kemijska analiza zaščitenega droga je pokazala, da odpadni les vsebuje velike količine kroma (3.573 ppm), arzena (1.933 ppm), bakra (3,6 ppm) in tudi cinka (219 ppm) (preglednica 1). Presenetila nas je relativno nizka vsebnost Cu spojin. V lesu smo določili v povprečju 3,6 ppm Cu, kar je sicer trikrat več kot v nezaščitenem lesu, vendar bistveno manj kot As in Cr spojin (preglednica 1). Na podlagi sestave zaščitnih pripravkov CCA smo pričakovali, da bomo določili tudi vsebnost Cu v tem območju. Glavni vzrok za tako

nizko vsebnost bakra je po vsej verjetnosti njegovo izpiranje iz lesa tekom življenjske dobe. Ta predpostavka je še posebej verjetna, saj na Tolminskem letno v povprečju pade med 2.000 in 2.500 mm padavin (ARSO, 2004). Hughes (1999) poroča, da se iz lesa v povprečju izpere med 0,1 in 1 % Cu spojin letno, odvisno od postopka zaščite, kvalitete fiksacije, tal ... Možno je tudi, da zaščitno sredstvo v teh drogih ni bilo pravilno fiksirano (nizke temperature, padavine), zato se je Cu iz lesa lahko bistveno hitreje izpiral, saj je fiksiranje Cr in As spojin v primerjavi z Cu hitrejše (Hughes, 1999).

Poleg nizke vsebnosti Cu spojin nas je presenetila visoka vsebnost cinka (219 ppm), ki je bistveno višja od normalnih vrednosti (10-100 ppm) (Fengel in Wegener, 1989). Visoka vsebnost cinka je lahko posledica dejstva, da je zaščitni pripravek poleg Cu, Cr in As spojin vseboval tudi Zn spojine. Druga možnost pa je, da je med pripravo vzorcev prišlo do kontaminacije s cinkom.

Med izpiranjem lesnih drobcev z navadno vodo smo iz lesa v sedmih dneh izprali v povprečju 13,6 % kromovih in 12,4 % arzenovih spojin (preglednica 2). Ta delež je relativno nizek, saj smo izpirali lesne drobce, kjer je specifična površina bistveno večja kot pri masivnem lesu droga. Vsebnost bakrovih spojin je po izpiranju celo nekoliko narasla. Vzrok za to je verjetno tudi velika nehomogenost vzorcev. Ti rezultati nakazujejo, da ob ponovni uporabi ne bo prišlo do intenzivnejšega izpiranja, v kolikor bi ostale dimenzije primerljive. Po drugi strani, pa zmlatega odpadnega zaščitenega lesa ne moremo uporabiti za prekrivanje tal ob

□ Preglednica 2. Vsebnost Cr, Cu in As po sedemdnevem izpiranju

| | Cr | Cu | As |
|----------------|-------------------------------|-----|---------|
| | Koncentracija elementov (ppm) | | |
| CCA - neizpran | 3.573,4 | 3,6 | 1.933,3 |
| CCA - izpran | 3.086,6 | 5,2 | 1.693,4 |

okrasnih rastlinah v parkih, kar je še posebej popularno v ZDA (Townsend in sodelavci, 2003).

V petdesetih letih uporabe se je iz lesa izprala večina bakrovih spojin, zagotovo pa tudi dobršen del kromovih in arzenovih. Zato nas je zanimalo, kakšna je odpornost droga na lesne glive po petdeset letih uporabe. V raziskavo smo namenoma vključili le glive rjave trohnobe, saj te pogosteje najdemo na lesu iglavcev kot glive, ki povzročajo belo trohnobo (Green, 1997). Po drugi strani pa je znano, da so glive rjave trohnobe manj občutljive na težke kovine kot glive, ki povzročajo belo trohnobo (Humar in Pohleven, 2000).

Vzorci izdelani iz delov droga, ki je bil prepojen z zaščitnim pripravkom, so v osmih tednih izpostavitve izgubili med 1,7 % in 5,6 % mase. Najmanj je vzorce razkrojila bela hišna goba (*A. vaillantii*), ki je v osmih tednih razkrojila le 1,7 % mase vzorca. Ta gliva je tolerantna na bakrove pripravke, očitno pa je, da ne razkroja lesa, ki vsebuje veliko arzenovih spojin. Po drugi strani je vzorce najbolj razkrojila tramovka (*G. trabeum*), ki je na baker močno občutljiva, višje koncentracije arzena pa očitno ne zavirajo razkroja tako močno kot pri ostalih glivah. Kljub vsemu je izguba mase impregniranih vzorcev desetkrat manjša od izgube mase kontrolnih vzorcev (preglednica 3).

Dotatno izpiranje ni vplivalo na izgubo mase. Pri izpranih impregniranih vzorcih, izpostavljenih glivam rjave trohnobe, smo ugotovili popolnoma

□ Preglednica 1. Vsebnost kemijskih elementov v zaščitenem drogu in primerjava z literaturnimi podatki o vsebnosti kemijskih elementov v nezaščitenem lesu

| Element | Zaščiten les | Nezaščiten les* |
|---------|--------------|-----------------|
| | ppm | |
| As | 1.933,3 | 1-0,1 |
| Ca | 1.144,0 | 1.000-100 |
| Cr | 3.573,3 | 10-1 |
| Cu | 3,6 | 1-0,1 |
| Fe | 15,4 | 1.000-100 |
| Pb | 2,5 | |
| Sr | 4,6 | 100-10 |
| Tl | 19,0 | 100-10 |
| Zn | 218,7 | 100-10 |

* Fengel in Wegener, 1989

□ **Preglednica 3.** Izgube mas izpranih in neizpranih vzorcev, izdelanih iz impregniranega ter neimpregniranega dela droga in kontrolnih vzorcev izdelanih iz neimpregnirane jelovine, po osmih tednih izpostavitve glivam rjave trohnobe. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

| Tip vzorcev | Gliva | Izguba mase (%) |
|-----------------------------|----------------------|-----------------|
| Impregniran del - neizprano | <i>A. vaillantii</i> | 1,7 (0,8) |
| | <i>L. pinastri</i> | 2,7 (0,9) |
| | <i>P. monticola</i> | 2,4 (0,5) |
| | <i>G. trabeum</i> | 5,6 (1,6) |
| Impregniran del - izprano | <i>A. vaillantii</i> | 1,8 (0,8) |
| | <i>L. pinastri</i> | 2,6 (0,3) |
| | <i>P. monticola</i> | 2,7 (0,2) |
| | <i>G. trabeum</i> | 4,3 (0,7) |
| Neimpregniran del droga | <i>A. vaillantii</i> | 1,6 (1,0) |
| | <i>L. pinastri</i> | 9,4 (10,1) |
| | <i>P. monticola</i> | 30,3 (13,0) |
| | <i>G. trabeum</i> | 48,7 (8,9) |
| Kontrola - jelovina | <i>A. vaillantii</i> | 20,5 (5,2) |
| | <i>L. pinastri</i> | 17,2 (6,0) |
| | <i>P. monticola</i> | 40,8 (10,2) |
| | <i>G. trabeum</i> | 56,2 (6,8) |

primerljive izgube mase, kot pri neizpranih vzorcih (preglednica 3).

Manjšo izgubo mase kot pri kontrolnih smo opazili tudi pri vzorcih, izdelanih iz osrednjega dela droga, kar nakazuje, da je del biocidov difundiral tudi v jedrovino. To je še posebej opazno pri glivah *A. vaillantii* in *L. pinastrii* (preglednica 3).

Sklepi

V petdesetih letih uporabe se je iz droga izprala večina bakrovih spojin. V lesu so ostale le kromove in arzenove soli. Med naknadnim laboratorijskim izpiranjem smo iz lesnih drobcev v sedmih dneh izprali še 13,6 % kromovih in 12,4 % arzenovih spojin. Kljub dejstvu, da se je v petdesetih letih uporabe iz lesa izprala večina bakra, je preostanek biocidov v lesu še učinkovito preprečil glivni razkroj lesa. Na podlagi tega sklepamo, da je odpornost zaščitenega lesa po uporabi še vedno zadostna in ga lahko ponovno uporabimo, vendar v razmerah, kjer ne bo izpostavljen intenzivnemu močenju.

Zahvala

Hvala Matjažu Feltrinu univ. dipl. inž. les. za koristne informacije o izvoru električnega droga. □

literatura

1. **Amartey S.A., Humar M., Pohleven F. 2003.** Recycling of CCA/CCB treated wood waste through bioremediation. *Drev. Visk.* 48: 1-12
2. **ARSO, 2004.** Klimatski podatki, <http://www.warsogovsi/cd/klima1>
3. **Biocidal Products Directive (98/8/EC). 1998.** Official Journal of the European Communities L 123, 1-63
4. **Connell M. 2004.** Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj, COST E22, 8
5. **Fengel D., Wegener G. 1989.** Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter, 58-258
6. **Green III F., Highley T.L. 1997.** Mechanism of brown-rot decay: Paradigm or paradox. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 39: 113-124
7. **Helsen L., Van den Bulck E., Van Bael M.K., Vanhoyland G., Mullens J. 2004.** Thermal behaviour of arsenic oxides (As_2O_5 and As_2O_3) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon). *Thermochimica Acta*, 414: 145-153
8. **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
9. **Humar M. 2004.** Zaščita lesa danes - jutri. *Les*, 56: 184-185
10. **Humar M., Pohleven F. 2000.** Značilnosti razkroja lesa z rjavo trohnobo. *Les*, 52: 229-234
11. **Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000.** Official Journal of the European Communities L 332, 91-112
12. **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
13. **Pohleven F., Humar M., Amartey S.A., Benedik J. 2002.** Tolerance of Wood Decay Fungi to Commercial Copper Based Wood Preservatives. *International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 02-30291*, 12
14. **Raspor P., Smole-Možina S., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F.V., Rogelj I., Hacin J. 1995.** ZIM: zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Katedra za biotehnologijo, 98
15. **Ribeiro A.B., Mateus E.P., Ottosen L.M., Bech-Nielsen G. 2000.** Electrolytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate treated timber waste. *Environmental science and technology*, 34: 784-788
16. **Stephan I., Peek R.D. 1992.** Biological detoxification of wood treated with salt preservatives, The international research group for wood preservation, IRG/WP 92-3717, 12
17. **Townsend T.G., Solo-Gabriele H., Tolaymat T., Stook K. 2003.** Impact of chromated copper arsenate (CCA) in wood mulch. *The Science of the Total Environment*, 309: 173-185