

Bakrovi pripravki in zaščita lesa

Cooper based formulations and wood preservation

avtorja **Miha HUMAR***, **Franc POHLEVEN**, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, Cesta VIII/34, Ljubljana

* e-pošta: miha.humar@bf.uni-lj.si

izvleček/Abstract

Bakrovi pripravki se za zaščito lesa uporabljajo že več kot 200 let in še danes so najpomembnejši fungicidi za zaščito lesa. Menimo, da se bodo ti pripravki v zaščiti lesa uporabljali tudi v prihodnosti, saj zaenkrat zanje še ni ustrezne alternative. V prispevku so opisani najpomembnejši mehanizmi fungicidnega in fungistatičnega delovanja bakrovih biocidov. Predstavljeni so tako starejši kot tudi najnovejši zaščitni pripravki za les na osnovi bakrovih spojin. Na koncu pa je opisana še problematika odpadnega lesa, zaščitena z bakrovimi pripravki,

Copper is the most important fungicide for more than 200 years. We believe that copper based preservatives will be used in the future, since there is no acceptable alternative available yet. In the present article the most important fungicidal and fungistatistical mechanisms of copper biocides are outlined. Additionally, the traditional and novel formulations for wood preservation that contains copper are described. Finally, issues regarding waste copper impregnated wood are outlined.

Ključne besede: zaščita lesa, bakrovi zaščitni pripravki, izpiranje, odpadni zaščiten les, zakonodaja

Keywords: wood preservation, copper based preservatives, leaching, waste impregnated wood, legislation

Uvod

Industrijska uporaba bakrovih pripravkov za zaščito lesa se je pričela s patentiranjem Boucherie postopka, za zaščito sveže posekane hlodovine z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Tako zaščiten les na prostem ni imel velike trajnosti, kajti baker se je iz lesa hitro izpiral. Ko so v začetku dvajsetega stoletja rešili težave povezane z izpiranjem bakrovih pripravkov iz lesa, je njihova poraba strmo narasla. Zaščitna sredstva, ki vsebujejo bakrove spojine, ščitijo les tako pred glivami kot tudi pred algami. Poleg tega preprečujejo tudi usidranje morskih škodljivcev na podvodne dele ladij in lesenih konstrukcij. Letno se za zaščito lesa porabi več kot 100.000 ton bakrovih pripravkov (Hughes, 1999; Preston, 2000), količina pa še narašča. Razlogov za to je več:

- bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah učinkoviti za glive, bakterije in alge, na višje rastline ne vplivajo; v nizkih koncentracijah je baker celo nujno potreben za njihovo rast in razvoj (Gupta, 1979),
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in sorazmerno varna v primerjavi z drugimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997),

- prepoved oziroma strožji nadzor nad nekaterimi klasičnimi organskimi biocidi za les, zaradi strupenosti ali njihove okoljske neprimernosti (pentaklorofenol, DDT, Lindan, kreozotno olje, organokositrovi pripravki) (Pohleven, 1998),
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezane večje potrebe po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

Z bakrovimi pripravki zaščiten les pa ogrožajo vedno bolj razširjeni na baker prilagojeni sevi gliv (Zabel, 1954; Tsunoda et al., 1997; Woodward in De Groot, 1999). Ta problem postaja vedno bolj pereč v Zahodni Evropi, ker tolerantne glive ogrožajo zaščiten les v uporabi, torej les, ki ima največjo uporabno in s tem povezano ekonomsko vrednost.

Fungicidne in fungistatične lastnosti bakrovih spojin

Baker je eden izmed sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za rast gliv in rastlin. Višje koncentracije spojin bakra pa delujejo fungicidno (Gupta, 1979). Fungicidno delovanje bakrovih spojin je v primerjavi z delovanjem organskih fungicidov zelo nespecifično. Kljub dolgi in mno-

žični uporabi bakrovih biocidov v fungicidne namene njihovo delovanje na glive še ni v celoti raziskano (Richardson, 1997). Znano je, da mora biti bakrova aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju, da deluje fungicidno oziroma fungistatično. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot rezervoar, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološko aktivni obliki.

V zadnjem času so se razširile glive, ki lahko razkrajajo tudi z bakrovimi pripravki zaščiten les. Tolerantnost gliv na baker so v prvih raziskavah povezovali s produkcijo oksalne kisline. Za te glive je namreč značilno, da izločajo velike količine oksalne kisline, ki z bakrovimi biocidi tvori netopne in zato nestrupene komplekse bakrovega oksalata (Tsunoda et al., 1997). V najnovejših raziskavah (Humar et al., 2005) pa smo dokazali, da je toleranca na baker veliko bolj povezana s pH vrednostjo okolja kot pa s topnostjo bakro-

vih spojin. Večina gliv, tako netolerantnih kot tudi tolerantnih, lahko do določene meje razkrajajo les, ki je zaščiten s pripravkom CCB in kasneje zakisan z organskimi ali z anorganskimi kislinami (slika 1).

Težke kovine v živih celicah povzročijo poškodbe, ki so rezultat usklajenih učinkov. Z oksidacijo funkcionalnih skupin blokirajo ali deaktivirajo delovanje encimov (Lukens, 1971), reagirajo z nekaterimi drugimi pomembnimi kovinami tako, da jih odstranijo ali nadomestijo iz mitohondrijev ter vakuol (Gadd, 1993) ali negativno vplivajo na permeabilnost membrane celic (Hughes, 1999). Zaradi tako raznolikih interakcij med toksičnimi kovinami in živimi organizmi (tudi glivami) je lahko prizadeta prav vsaka stopnja v razvoju, diferenciaciji in metabolizmu. Stopnja poškodbe je odvisna od organizma, oblike bakrove spojine in njene koncentracije ter različnih fizikalno-kemijskih

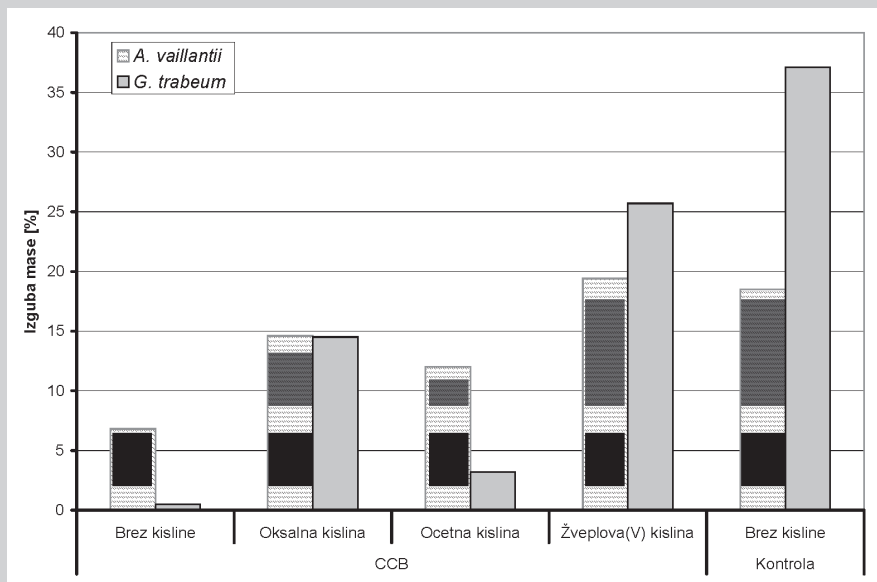
vplivov. Tudi simptomi delovanja so zelo različni in odvisni od že naštetih faktorjev. Pri večini zastrupitev se najprej poškodujejo celične membrane. In ko membrana ni več selektivno prepustna, lahko v celico vdrejo snovi iz okolice (Cooney et al., 1989).

Pri posrednem vplivu pa baker povzroči nastanek prostih radikalov, ki lahko sprožijo verižno reakcijo depolimerizacije makromolekul. Prosti radikali nastajajo pri normalnem metabolizmu, vendar glive preprečujejo depolimerizacijo s tvorbo zaščitnih encimov, ki so dobri antioksidanti. Ti encimi ponavadi vsebujejo naslednje kovine: Mn, Fe, Zn ali Cu (Greco et al., 1990). Encimi so učinkoviti do določene koncentracije prostih radikalov. Če pa je prostih radikalov preveč, ne morejo več kompenzirati verižnih reakcij, ki jih izzovejo prosti radikali.

Vse pomembnejši biocidi postajajo organo-kovinske spojine, ker so bolj fungicidno aktivne v primerjavi s prostimi kovinskimi bakrovimi ioni. Njihova biološka aktivnost se zelo spreminja glede na vrsto in obliko organske molekule (Cooney et al., 1989; Petrič, 1994). Največkrat delujejo na membrano mitohondrijev tako, da depolarizirajo elektrokemični gradient in s tem ovirajo akumulacijo energije. Poleg tega lahko organo-kovinske spojine s cepitvijo vezi med kovinskim in organskim delom tvorijo proste radikale. Tretja možnost pa je, da organo-kovinske spojine razdiralno delujejo na celične membrane in povzročijo primanjkljaj kalijevih ionov, kar prizadene transportne procese membrane (Cooney et al., 1989).

Klasični bakrovi pripravki za zaščito lesa

Od prve komercialne uporabe bakrovih pripravkov za impregnacijo lesa po



Slika 1. Izgube mase kontrolnih in s CCB impregniranih vzorcev, prepojenih z različnimi kislinami po osmih tednih delovanja na baker tolerantne bele hišne gobe (*A. vaillantii*) in na baker občutljive tramovke (*G. trabeum*) (Humar et al., 2005)

Figure 1. Mass losses of control and CCB treated specimens treated with different acids after eight weeks of exposure to copper tolerant *A. vaillantii* and copper sensitive *G. trabeum* (Humar et al., 2005)

Boucherie postopku v letu 1838 so bili razviti številni pripravki, ki vsebujejo baker. Eden izmed pomembnejših pripravkov je bil ACZOL, ki so ga razvili leta 1907. To je bila raztopina fenola, bakra, cinka in amoniaka. Ko je amoniak iz lesa izhlapel, so v lesu ostali netopni bakrovi in slabo topni cinkovi kompleksi. Ta pripravek se je uporabljal za zaščito lesa več kot 30 let (Hughes, 1999).

Veliko prelomnico v razvoju zaščitnih pripravkov za les pomeni Bruningovo odkritje iz leta 1913, ko so odkrili, da kromove spojine bistveno izboljšajo vezavo aktivnih komponent. Poleg tega pa močno omilijo tudi korozijo materialov med obdelavo zaščitnega lesa. To odkritje je omogočilo obsežen komercialen razmah zaščitnih pripravkov. Prvi znani komercialni pripravek na osnovi bakrovega sulfata in natrijevega dikromata je leta 1926 patentiral Gilbert Gunn iz škotskega podjetja Celcure. Odlično se je obnesel na severu, ko pa so ga preizkušali v angleških kolonijah, so odkrili, da tako zaščiteni les ni odporen proti termitom in tolerantnim izolatom lesnih gliv (Humar in Pohleven, 2003).

Te težave so bile v veliki meri odpravljene, ko je indijski vladni raziskovalec Sonti Kamesam odkril, da krom ne fiksira le bakrovih spojin temveč tudi arzenove. Vodno raztopino bakrovega sulfata, natrijevega dikromata in arzenovega pentoksida so po sestavinah poimenovali Ascu. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je kasneje (1953) to zmes po glavnih sestavinah poimenovalo kot CCA. V letu 1998 je proizvodnja pripravkov CCA znašala 100 000 t. Drugih anorganskih zaščitnih sredstev so v istem letu proizvedli le 15 000 t. Dodatek arzena v pripravke je izboljšal tako fiksacijo bakra in kroma kot tudi odpornost s CCA zaščitnega lesa proti termitom in tolerantnim izolatom gliv (Richardson, 1993).

CCA pripravki so danes na trgu dostopni pod različnimi komercialnimi imeni (Celcure A, Tanalith C, Ascu - Greensalts, Osmose K33, Langwood ...). Njihova sestava je približno enaka, različna so le razmerja med bakrom, arzenom in kromom. Razmerje med njim je odvisno predvsem od namena uporabe. Večji delež arzena se uporablja tam, kjer je les bolj izpostavljen insektom. V stiku z zemljo, kjer je nevarnost napada insektov manjša, pa je slabše vezanega arzena manj, več pa je bakra in kroma. V nekaterih primerih so modro galico zamenjali z bakrovim oksidom (CuO) in kalijev dikromat s kromovim oksidom (CrO₃).

Arzenovih spojin pa niso dodajali le zaščitnim pripravkom na osnovi kromovih in bakrovih spojin temveč tudi pripravkom na osnovi bakrovih spojin in amoniaka. Leta 1940 je Gordon patentiral takšen pripravek in ga poimenoval Chemonite. Amoniakalni pripravki so v ZDA v uporabi še danes. Poleg bakrovih soli v amoniakalne pripravke dodajajo tudi cinkove. Ko iz impregniranega lesa amoniak izhlapi, v lesu ostanejo netopni kompleksi bakra oziroma cinka z amoniakom. Večjega razmaha zaradi dražčnega vonja amoniaka in neugledne površine zaščitnega lesa niso doživeli (Humar, 2004).

Uporaba arzena za zaščito lesa je v skladu z direktivo o biocidih (BPD 98/08/EC) zaenkrat še vedno dovoljena. Vendar pa uporabo arzena v EU omejujejo druge direktive. Najpomembnejši je "Draft working document (ENTR PE 2001/144/E3 Arsenic)", ki prepoveduje uporabo arzenovih zaščitnih pripravkov za zaščito otroških igral, vrtnega pohištva, stavbnega pohištva ... Arzen je dovoljeno uporabljati edino še za zaščito telekomunikacijskih drog, infrastrukture in lesa v stiku z morskovo vodo. Ta uredba je pričela veljati 1. julija 2004. V ZDA je uporaba

arzena za zaščito lesa še vedno dovoljena, vendar so proizvajalci zaščitnih pripravkov za les in impregnacijske postaje zaradi pritiska javnosti in tožb prostovoljno prenehali uporabljati arzen za zaščito lesa v stiku z ljudmi (Murphy et al., 2004).

Danes so na trgu na voljo številna komercialna zaščitna sredstva, ki ne vsebujejo arzenovih spojin. Najbolj razširjeni so pripravki, v katerih so arzenove spojine nadomestili z borovimi. Imenujemo jih CCB pripravki. Nekateri, predvsem skandinavski proizvajalci, pa namesto arzena uporabljajo fosfor (Jermer, 2004). Fiksacija bakra in kroma je v kombinaciji s fosforjem bistveno boljše kot v kombinaciji z borom, zato so ti pripravki primernejši za uporabo na vodnatih območjih, saj je baker zelo nevaren za vse vodne organizme.

Poleg vodotopnih so za zaščito lesa veliko uporabljali tudi bakrove karboksilate, topne v lak bencinu. Bakrov naftenat so odkrili leta 1889 v Rusiji. Prvi komercialni pripravek so leta 1911 na Danskem prodajali pod blagovno znamko Cuprinol. Po drugi svetovni vojni so z njim ščitili telekomunikacijske droge, v ZDA pa zaboje za municijo in vrvi za ladje (Richardson, 1993). Zelena raztopina bakrovega naftenata je še danes dokaj množično uporabljano zaščitno sredstvo za les, prodaja se pod različnimi blagovnimi znamkami (Oborex, KP Cuprinol). Z bakrovimi naftenati prepojeni les pa ni odporen proti insektom, razen v primeru, ko je še vedno opazna prosta organska kislina. Slabost bakrovega naftenata je nekompatibilnost s površinskimi premazi. V Sloveniji so do sredine devetdesetih let bakrov naftenat proizvajali tudi v tovarni Arbo.

Bakrov kinolinolat (Baker oksin) je zelo podoben bakrovemu naftenatu. Za zaščito celuloznih materialov so ga

prvič uporabili že leta 1944. Ameriški FDA (Food and Drug Administration) edino za ta bakrov zaščitni pripravek dovoljuje, da z njim ščitimo les, ki je v stiku s hrano (Richardson, 1997). Slaba topnost v vodi in v številnih organskih topilih omejuje širšo uporabnost tega biocida. Bakrov kinolinolat z lesom ne reagira. Ko topilo izhlapi, v lesu izpade v netopni obliki (Richardson, 1997).

Novejši bakrovi pripravki za zaščito lesa

Prva resna alternativa klasičnim zaščitnim pripravkom na osnovi bakra in kroma je bila aktivna učinkovina, imenovana Cu-HDO (N-cikloheksil-N-nitrozohidroksil amin baker), ki so jo razvili v podjetju dr. Wolman. Na trgu je bila najprej dostopna pod komercialnim imenom Wolmanit CXS, danes pa kot Wolmanit CX. Na prodaj je kot 10 % vodna raztopina. Na leto izdelajo okoli 1000 ton te učinkovine za zaščito lesa (Hughes, 1999). Nad vrednostjo pH 7 je Cu-HDO topen v vodi, ko pa se pH vrednost zniža, izpade kot netopna sol. Les je kisel in ima veliko pufersko kapaciteto, zato med impregnacijo nastanejo tvorbe netopnih kompleksov Cu-HDO.

Omenili smo, da so se v preteklosti že uporabljali zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin in amoniaka. V novejših pripravkih pa so amoniak uspešno nadomestili z amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombinirajo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki rabijo tudi kot sekundarni fungicidi. Takšne pripravke v ZDA označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000). Na trgu jih prodajajo pod različnimi komercialnimi imeni: ACQ Preserve, Osmose-Naturewood, Celcure AC... V Sloveniji podjetje Re-

generacija proizvaja podoben pripravek in ga prodaja pod komercialnim imenom Kuproflorin. Les, zaščiten s pripravki na osnovi aminov in bakra, v določenih primerih lahko vgrajujemo tudi v zemljo. Vendar je navzem pripravka v tem primeru skoraj še enkrat večji kot pri lesu, ki smo ga zaščitili s CCA.

Ker se bor kot sekundarni biocid iz lesa zelo izpira, so dolgo časa iskali primeren biocid, vodotopen biocid, ki bi imel tako fungicidne kot tudi insekticidne lastnosti. Kot zelo učinkoviti so se izkazali pripravki na osnovi bakrovih spojin aminov in azolov. V Veliki Britaniji podjetje Arch prodaja takšne pripravke pod blagovno znamko Tanalith E. Zaradi izredno dobre propagandne akcije je večina impregnacijskih postaj v Veliki Britaniji namesto CCA pričela uporabljati ta pripravek. Les, zaščiten s Tanalithom E je odporen proti večini gliv razkrojevalk, ne zaščiti pa ga pred tolerantnimi izolati gliv (Humar et al., 2004).

Večina novejših pripravkov je manj učinkovitih, kot sta klasična pripravka CCA in CCB, zato moramo les prepo-

jiti z večjo količino zaščitnih učinkovin. Priporočen navzem za lesene drogove, vgrajene v zemljo, je za pripravek na osnovi bakra, aminov in kvartarnih amonijevih spojin (ACQ) skoraj šestkrat višji kot pri impregnaciji s sredstvom CCA (preglednica 1). Zaradi večjih navzemov, se bodo iz tako zaščenega lesa sproščale tudi večje količine težkih kovin. Tako se postavlja vprašanje, ali je uvedba novih zaščitnih pripravkov res vedno najboljša rešitev. Baker je še posebej škodljiv za morske organizme, zato se za zaščito lesa v stiku z morskovo vodo še vedno najpogosteje uporabljajo pripravki CCA.

Odpadni zaščiten les

Ena največjih težav, povezanih z zaščitenim lesom, je vprašanje, kaj storiti z njim po koncu uporabe. V odpadnem zaščitenem lesu je celo po 50 letih uporabe ostala še večina biocidov (Humar in Pohleven, 2004). V skladu z evropsko direktivo o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive (2000/76/EC)) lahko sežigamo odpadni les le v posebnih, temu namenjenih sežigalnih napravah. V Sloveniji žal takšne naprave še ne obratujejo. Pri sežiganju zaščite-

□ Preglednica 1. Navzem zaščitnih pripravkov glede na razred ogroženosti (Hughes, 2004)

Table 1. Retentions of wood preservatives according to the hazard class (Hughes, 2004)

Zaščitni pripravek	Razred ogroženosti *	Navzem (kg/m ³)
CCA	III	4
	IV	6,4
CCB	III	6
	IV	9
ACQ (Cu,Quat)	III	12
	IV	36
Tanalith E	III	9
	IV	18
CuHDO	III	12
	IV	24

* III razred ogroženosti: les, ki ni pokrit, vendar ni v stiku z zemljo

** IV razred ogroženosti: les, ki ni pokrit, in v stiku z zemljo ali sladko vodo

nega lesa težke kovine povzročajo še najmanj težav, kajti večina jih ostane v pepelu in ne zaidejo v dimne pline. Po drugi strani pa pepela, v katerem je ostala večina anorganskih biocidov, ne smemo odlagati na običajne deponije pepela. V Evropi ga najpogosteje odlagajo v stare rudnike soli. Arzen povzroča bistveno več težav, kajti pri temperaturah okoli 270 °C postane hlapen, zato moramo zagotoviti posebno kvalitetno filtriranje dimnih plinov, če želimo v takšnih kotlih sežigati tudi s CCA pripravki zaščiten odpadni les.

Opadni zaščiten les bi lahko uporabili tudi za izdelavo lesnih kompozitov. V Sloveniji nimamo sprejete še nobene zakonodaje, ki bi to preprečevala. Proizvajalci plošč se ravna po priporočilih Evropske federacije ivernih plošč, ki pravijo, naj bodo koncentracije biocidov v lesu primerljive s tistimi v neobdelanem lesu (preglednica 2). Vsebnosti onesnaževal v odpadnem lesu so višje od predpisanih, zato jih slovenski proizvajalci ivernih plošč ne uporabljajo kot surovino.

V Sloveniji je trenutno edina možna rešitev odlaganje odpadnega lesa na deponije. To področje ureja Pravilnik o odlaganju odpadkov (2000). Les je kot vsi drugi odpadki razvrščen v tri kategorije: nenevarni odpadki, inertni odpadki in nevarni odpadki. Najpomembnejši kriterij za razvrstitev je izpiranje škodljivih snovi iz odpadka in vsebnost posameznega onesnaževala. Mejne vrednosti izpiranja arzena in nekaterih težkih kovin so podane v preglednici 3.

Biocidne učinkovine so navadno v les dobro vezane tako, da ne nastajajo hujše emisije, kljub temu moramo zaradi visoke vsebnosti težkih kovin in arzena takšen les odlagati na skladišča nevarnih odpadkov (preglednica 4). Če les zdrobimo ali razžagamo na manjše kose, se emisije biocidov iz lesa bistveno povečajo (Humar in Pohleven,

- **Preglednica 2.** Najvišje vrednosti izbranih onesnaževal v ivernih ploščah (EPF, 2004) in primerjava z literaturnimi podatki za neobdelan les (Fengel in Wegener, 1989)

Table 2. Limit values for selected chemical elements in particle boards (EPF, 2004) in comparison with literature data for untreated wood (Fengel and Wegener, 1989)

Element - onesnaževalo	Mejna vrednost v kilogramu suhih ivernih plošč (EPF, 2004) [mg/kg]	Vrednost v lesu (Fengel in Wegener, 1989) [mg/kg]
Arzen	25	0,1 - 1
Kadmij	50	1 - 10
Krom	25	1 - 10
Baker	40	0,1 - 1
Svinec	90	
Živo srebro	25	1 - 10
Flor	100	10 - 100
Klor	1000	

- **Preglednica 3.** Maksimalne vrednosti onesnaževal v izlužkih iz odpadkov, ki se odlagajo na odlagališča za inertne, nenevarne ali nevarne odpadke (Pravilnik o odlaganju odpadkov, 2000)

Table 3. Maximum values of pollutants in leachates from wastes that are deposited as ordinary, inert or dangerous waste (Pravilnik o odlaganju odpadkov, 2000)

Element onesnaževalo [mg/L]	Nenevarni odpadki [mg/L]	Inertni odpadki [mg/L]	Nevarni odpadki
Arzen	0,1	1,0	5,0
Krom	1,0	50	100
Baker	1,0	10	10
Svinec	0,5	2,0	10
Živo srebro	0,005	0,05	0,05

- **Preglednica 4.** Maksimalne vrednosti onesnaževal v odpadkih, ki se lahko odlagajo na odlagališča za inertne in nevarne odpadke (Pravilnik o odlaganju odpadkov, 2000)

Table 4. Maximum values of pollutants in wastes that can be deposited as inert or dangerous waste (Pravilnik o odlaganju odpadkov, 2000)

Element onesnaževalo	Inertni odpadki [mg/kg]	Nevarni odpadki [mg/kg]
Arzen	200	5000
Krom	500	/
Baker	500	/
Svinec	500	10 000
Živo srebro	10	3000

2004). Na deponijah odpadnega lesa imamo velikokrat opravka tudi s trošenjem odpadnega zaščenega lesa; takrat se emisije iz njega še povečajo in kratkotrajno lahko presežejo mejne vrednosti tudi na deponijah nevarnih odpadkov (Humar in Pohleven, 2004).

Povprečna vrednost As, Cu in Cr v odpadnem zaščitenem lesu je v območju med 1500 in 4000 mg/kg (Humar in Pohleven, 2004). Vsebnosti treh najpomembnejših sestavin klasičnih zaščitnih pripravkov za les so torej večje od dovoljenih za odlagališča inertnih odpadkov, zato jih lahko odlagamo edino na deponijah za nevarne odpadke.

Sklep

Naslednja generacija zaščitnih sredstev za les bo zaradi ugodnega razmerja med ceno, fungicidnimi lastnostmi in strupenostjo najverjetneje še vedno vsebovala baker. Veliko raziskav pa bo še potrebnih, da bomo brez dodatka kromovih soli še bolj zmanjšali izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa ter izboljšali odpornost proti tolerantnim izolatam lesnih gliv. Bakrovi pripravki se bodo v Evropi in Severni Ameriki uporabljali, dokler ne bomo razvili okoljsko primernejših in cenovno sprejemljivih nadomestkov. V nerazvitih državah sveta bakrovi zaščitni pripravki še dolgo ne bodo imeli ustrezne alternative. Ob koncu življenjske dobe zaščenega lesa pa bomo tudi v Sloveniji morali poskrbeti za celovito rešitev te problematike.

Zahvala

Prispevek je nastal ob finančni pomoči Ministrstva za visoko šolstvo in znanost RS, v sklopu financiranja projekta Razvoj anorganskih zaščitnih sredstev za les brez kromovih spojin L4-6209-0481-04/4.01.

literatura

- 1. Barceloux D.G. 1999.** Chromium. *Clinical Toxicology*, 37, 3: 173-194
- 2. Biocidal Products Directive (98/8/EC) 1998.** Official Journal of the European Communities L 123, 1-63
- 3. Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gadd G.M. 1989.** Effects of organotin and organoleads on yeasts. *New Phytologist*, 61, 2: 214-237 Gadd G.M. 1993. Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytologist*, 64, 2: 25-60
- 4. EPF. 2004.** EPF industry standard. The use of recycled wood for wood panels. 3 str.
- 5. Fengel D., Wegener G. 1989.** Wood; Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 58-258 str.
- 6. Greco M.A., Hrab D.I., Magner W., Kosman D.J. 1990.** Cu, Zn super oksid dismutase and copper deprivation and toxicity in *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Bacteriology*, 37, 5: 317-325
- 7. Gupta U. 1979.** Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley & Sons: 215 str.
- 8. Härtner H. 2005.** Incineration of metal-organics preserved timber. COST E37 / E31 joint meeting, Antibes, France. 15 str.
- 9. 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 str.
- 10. Hughes A.S. 2004.** The tools at our disposal. Bruselj, COST E22, 11 str.
- 11. Humar M. 2004.** Zaščita lesa danes - jutri. *Les*, 56, 6: 184-185
- 12. Humar M., Pohleven F. 2004.** Fungicidne lastnosti 50 let starega odpadnega zaščenega lesa. *Les*, 56, 10: 317-320
- 13. Humar M., Pohleven F., Amartey S.A., Šentjurs M. 2004.** Efficacy of CCA and Tanalith E treated pine fence to fungal decay after ten years in service. *Drev. vĳsk*, 49, 1: 13-20
- 14. Humar M., Šentjurs M., Amartey S.A., Pohleven F. 2005.** Influence of acidification of CCB (Cu/Cr/B) impregnated wood on fungal copper tolerance. *Chemosphere*, 58, 6: 743-749
- 15. Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000.** Official Journal of the European Communities, L 332, 91-112
- 16. Jermer J., Ekvall A., von Bahr B., Tullin C. 2004.** Waste wood management in Sweden - an update. Final Workshop COST Action E22 "Environmental Optimisation of Wood Protection" Lisboa - Portugal, 7 str.
- 17. Lukens R.J. 1971.** Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.
- 18. Murphy R., McQuillan P., Jermer J., Peek R.D. 2004.** Preservative treated wood as a component in the recovered wood stream in Europe - A Quantitative and qualitative review. Management of recovered wood recycling, bioenergy and other options, Thessaloniki, Greece, 169-189
- 19. Petrič M. 1994.** Sinteza, karakterizacija in biološka učinkovitost karboksilatov bakra z višjimi maščobnimi kisljinami in njihovih derivatov. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani: 108 str.
- 20. 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 str.
- 21. Pravilnik o odlaganju odpadkov. 2000.** Uradni list RS. 5/2000, 511-530
- 22. Preston A. 2000.** Wood preservation. *Trends of* today that will influence the industry tomorrow. *Forest products journal*, 50, 9: 12-19
- 23. Richardson B.A. 1993.** Wood Preservation. Second edition. London, Glasgow, E & FN Spon: 226 str.
- 24. Richardson H.W. 1997.** Handbook of copper compounds and applications. New York M. Dekker: 93-122
- 25. Tsunoda K., Nagashima K., Takahashi M. 1997.** High tolerance of wood-destroying brown-rot fungi to copper-based fungicides. *Material und Organismen*, 31, 1: 31-44
- 26. Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001.** Conservation of wood Artifacts. Berlin, Springer: 165-265
- 27. Woodward B., De Groot R. 1999.** Tolerance of *Wolfiporia cocos* isolated to copper in agar media. *Forest Products Journal*, 49, 3: 87-94
- 28. Zabel R.A. 1954.** Variations in preservative tolerance of wood-destroying fungi. *Forest product research society journal*, 4, 2: 166-169
- 29. Zhang J., Kamdem D.P. 2000.** Interactions of copper-amine with southern pine: retention and Migration. *Wood and Fiber Science*, 32, 4: 332-339