

GDK: 844.2(045)=163.6

Prispelo / Received: 04.12.2007

Sprejeto / Accepted: 17.12.2007

Izvirni znanstveni članek

Original scientific paper

Vpliv emulzije PVA na izpiranje bora in bakra iz lesa ter na učinkovitost delovanja proti glivam razkrojevalkam lesa

Boštjan LESAR¹, Polona KRALJ², Miha HUMAR³

Izvelek

Borove spojine učinkovito delujejo proti glivam razkrojevalkam, a se na žalost v vlažnem okolju izpirajo iz lesa. Z namenom doseči čim boljšo vezavo v les, smo borovo kislino, boraks in bakrov(II) sulfat pentahidrat kombinirali s polivinil acetatno (PVA) emulzijo. Z izbranimi pripravki smo impregnirali vzorce smreke (*Picea abies*) in jih izpostavili trem različnim glivam razkrojevalkam lesa (*Antrodia vaillantii*, *Gloeophyllum trabeum* in *Trametes versicolor*) po postopku mini blok. Del impregniranih vzorcev smo izpirali v skladu s standardom SIST EN 1250-2. Ugotovili smo, da dodatek PVA-emulzije rahlo izboljša vezavo borovih in bakrovih ionov v les. Smrekovina, impregnirana s pripravki z najnižjo koncentracijo borovih učinkovin ($c_B = 0,1\%$), je odporna na vse testne glive, medtem ko je les, zaščiten z raztopinami na osnovi bakra, dobro zaščiten pred glivama *Gloeophyllum trabeum* in *Trametes versicolor* in neustrezno zaščiten pred glivo *Antrodia vaillantii*. Dodatek emulzije PVA že sam po sebi nekoliko zavre delovanje gliv in izboljša delovanje bakrovih in borovih učinkovin.

Gljučne besede: baker, bor, PVA emulzija, smreka, vezava, zaščita lesa

Influence of PVA emulsion on leaching of boron and copper from wood and efficacy on wood decay fungi

Abstract

Boron compounds are very effective fungicides, but they leach from wood in wet environments, unfortunately. In order to improve boron fixation, boric acid, borax and copper(II) sulphate were combined with polyvinyl acetate emulsion (PVA). Selected preservative solutions were chosen for impregnation of Norway spruce wood specimens (*Picea abies*). Wood blocks were exposed to three wood decay fungi *Antrodia vaillantii*, *Gloeophyllum trabeum* and *Trametes versicolor* according to the mini block procedure. Part of impregnated specimens was leached according to the EN 1250-2 procedure. The results showed that addition of PVA emulsion slightly improves copper and boron fixation. Spruce wood impregnated with the lowest concentration of boron based solutions ($c_B = 0.1\%$) was found resistant against tested fungi. In contrast, wood blocks impregnated with copper were sufficiently protected against *G. trabeum* and *T. versicolor* but not against *A. vaillantii*. Furthermore, PVA itself has a negative impact on fungal growth, and it improves performance of boron and copper based aqueous solutions.

Keywords: boron, copper, fixation, Norway spruce, PVA emulsion, wood preservation

1 Uvod

1 Introduction

Borove spojine so ene izmed najstarejših aktivnih učinkovin, ki se še vedno uporabljajo za zaščito lesa. Njihova uporaba je dovoljena tudi po uvedbi direktive o biocidih (Biocidal Products Directive) (BPD 98/8EC; HUMAR, 2004). Glavne lastnosti borovih spojin so širok spekter delovanja proti insektom in glivam, dobra difuzivnost, ki omogoča kakovostno prepojitev slabo permeabilnih lesnih vrst in nizka toksičnost za ljudi in okolje. Akutna toksičnost

(LD₅₀) borove kisline in boraksa za sesalce je podobna strupenosti kuhinjske soli (NaCl) (LLOYD 1998). Poleg že naštetega pa imajo borove spojine tudi zaviralni učinek na gorenje, kar je še posebej pomembno za konstrukcijski les (RICHARDSON 1993).

Slaba stran dobre difuzivnosti in topnosti boratov je, da se borove spojine iz impregniranega lesa izpirajo. Zato je uporaba borovih spojin za zaščito lesa omejena na uporabo v prvem in drugem razredu izpostavitve (uporaba v suhih razmerah z občasnim zvišanjem lesne

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 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

vlažnosti nad 18 %). V tretjem razredu izpostavitve se les, impregniran z borovimi spojinami, lahko uporablja v kombinaciji s površinskimi premazi, a izpiranja bora ne moremo preprečiti (ORSLER / HOLLAND 1993), ampak ga lahko le upočasnimo (PEYLO / WILLEITNER 1999). Ena izmed možnosti za zmanjšanje izpiranja bora je uporaba okolju prijaznih hidrofobnih sredstev (PEYLO / WILLEITNER 1995). Hidrofobna sredstva v celičnih lumnih ne vplivajo na zmanjšanje izpiranja bora, zato morajo biti molekule hidrofobnih sredstev tako majhne, da lahko prodrejo v celično steno (PEYLO / WILLEITNER 1995).

Namen našega dela je bil določiti vpliv polivinil acetatne emulzije (PVA) na izpiranje aktivnih učinkovin spojina iz lesa in njihov vpliv na glive razkrojevalke. Emulzija PVA je cenovno ugodna in okoljsko sprejemljiva kemikalija, za katero domnevamo, da bi lahko zmanjšala izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa. Glavni cilj raziskave je bilo določiti vpliv emulzije na izpiranje borovih spojin (borova kislina in boraks), za primerjavo pa smo pripravili še vodno raztopino bakrovega(II) sulfata z dodatkom PVA.

2 Materiali in metode

2 Materials and methods

2.1 Zaščitni pripravki

2.1 Preservative solutions

V raziskavi smo uporabili dva tipa vodnih raztopin. Prve so kot aktivno učinkovino vsebovale borove, druge pa bakrove ione. Kot vir bora smo uporabili borovo kislino (Ba) ali boraks (Bx), kot vir bakra pa bakrov(II) sulfat pentahidrat (Cu). Vodne raztopine so vsebovale 0,1 ali 0,5 % bora oziroma bakra. Za zmanjšanje izpiranja aktivnih učinkovin iz lesa smo raztopini dodali PVA-emulzijo (Mekol D3, Mitol Sežana). Zaščitni pripravki so vsebovali dve koncentraciji PVA; 1 in 5 %. Suha snov komercialne PVA-emulzije je znašala 50 %.

2.2 Izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa

2.2 Leaching of active ingredients from wood

Vzorci beljave smrekovine (*Picea abies*) ($1,5 \times 2,5 \times 5$ cm) smo vakuumsko impregnirani s šestimi različnimi zaščitnimi pripravki po standardu SIST EN 1250-2 (1994). Po impregnaciji smo vzorce štiri tedne sušili, kot to zahteva omenjeni standard.

Izpiranje je potekalo po nekoliko modificiranem protokolu SIST EN 1250-2 (1994). Zaradi poenostavitve in hitrejšega poteka dela smo naredili dve spremembi, v čašo smo vstavili po tri vzorce namesto po pet in mešanje je potekalo na stresalniku (65 hodov/min), medtem ko standard zahteva mešanje z magnetnim mešalom. Izpiranje je potekalo v treh paralelnih čašah, v katere smo vstavili po tri vzorce, skupaj po devet vzorcev na posamezno raztopino/koncentracijo. Zatem smo vzorce obtežili in jih prelili s 300 g destilirane vode. Vodo smo menjavali v

intervalih, kot jih zahteva standard. Izpirke iz iste čaše smo zbirali in zivali v isto posodo.

Za določitve koncentracij bora v izpirkih smo uporabili kvadрупolni masni spektrometer z induktivno sklopljeno plazmo proizvajalca Agilent Technologies, Palo Alto, ZDA (HP 4500). Raztopine smo v sistem vnašali z razpršilnikom (Burgener Mira Mist). Moč plazme je bila 1300 W. Pretok plazemskega plina je bil 15 L min^{-1} , pomožnega plina $0,7 \text{ L min}^{-1}$ in nosilnega plina $1,05 \text{ L min}^{-1}$. Temperatura razpršilne komore je bila $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Oba stožca (vzorčevalni in posnemovalni) sta bila nikljeva.

Standardne raztopine bora za umeritveno krivuljo smo pripravili z razredčevanjem standardne raztopine bora s koncentracijo 1000 mg L^{-1} proizvajalca Merck (Darmstadt, Nemčija). Vzorce smo pred meritvijo 50-krat razredčili z MQ prečiščeno vodo. Končne standardne raztopine bora in raztopine vzorcev (pripravljene za meritev) so vsebovale 1 % (v/v) dušikove(V) kisline. Spominski efekt, ki se pojavi kot posledica vnosa raztopin z visokimi koncentracijami bora, smo preprečili tako, da smo po vsaki meritvi sistem spirali z 20 % (v/v) raztopino amoniaka. Čas izpiranja je bil 60 sekund. Dušikova(V) kislina in raztopina amoniaka (oba proizvajalca Merck) sta bila kvalitete p.a. Za preverjanje točnosti meritev koncentracij bora smo uporabili standardni referenčni material NIST 1643e (kovine v sledovih v vodi).

Delež izpranega bora smo izračunali iz gravimetrično določene količine vnesenega bora v vzorce in količine bora v zbranih izpirkih.

2.3 Test mini blok

2.3 Mini block test

Vzorci beljave smrekovine (*Picea abies*) ($0,5 \times 10 \times 25$ mm) smo vakuumsko impregnirali z zaščitnimi raztopinami, kot zahteva standard SIST EN 113 (1996). Po štirih tednih sušenja vzorcev na sobni temperaturi smo jih sušili še 24 ur na $103 \text{ }^\circ\text{C}$. Nato smo jim določili absolutno suho maso in jih pred izpostavitvijo glivam 30 min sterilizirali s paro pri tlaku 1,5 bara.

Vzorci smo izpostavili trem različnim glivam razkrojevalkam lesa, dvema izolatoma gliv rjave trohnobe *Gloeophyllum trabeum* – tramovka (Gt2) (ZIM L017) in *Antrodia vaillantii* – bela hišna goba (Pv2) (ZIM L037) ter izolatu, ki povzroča belo trohnobo *Trametes versicolor* – pisana ploskocevka (ZIM pred kratkim izoliran sev). Petrijevke s sterilnim hranilnim gojiščem (krompirjev glukozni agar, PDA – Difco) smo inokulirali z majhnim kosom micelija. V sterilizirano plastično petrijevko z micelijem smo vstavili tri impregnirane in en nezaščiten vzorec (kontrola). Po osmih tednih izpostavitve lesa glivam v rastni komori ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 85 \%$) smo vzorcem površinsko odstranili micelij ter jim določili absolutno suho maso in izračunali izgubo mase. Eksperiment smo napravili s petimi ponovitvami.

3 Rezultati in razprava

3 Results and discussion

Borove spojine imajo omejeno topnost v vodi borova kislina ($50,0 \text{ g/L} = 8,7 \text{ g B/L}$) in boraks ($51,4 \text{ g/L} = 5,8 \text{ g B/L}$) pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (MERCK 2007). Ob dodajanju PVA-emulzije pa se topnost še poslabša. Maksimalna možna koncentracija emulzije PVA v raztopini z borovo kislino oziroma boraksom je 10 %. Pri pripravi raztopin je pomembno upoštevati vrstni red dodajanja posameznih komponent. PVA-emulzijo je treba najprej razredčiti na želeno koncentracijo (največ 10 %) in nato dodati ustrezno količino borove kisline oziroma boraksa. Enako velja za pripravo raztopin z bakrovim(II) sulfatom pentahidratom.

3.1 Izpiranje

3.1 Leaching

Bor v lesu ni trdno vezan, temveč v primeru višje lesne vlažnosti dobro prehaja z mest z višjo koncentracijo na mesta z nižjo. To je razvidno tudi iz primerjave vezave borovih in bakrovih ionov iz lesa. Na primer, iz smrekovine, zaščitene s pripravkom na osnovi borove kisline (Ba) nizke koncentracije ($c_B = 0,1 \%$), se je izpralo 40 % več aktivnih učinkovin (67,2 %) kot iz smrekovine, prepojene s pripravki na osnovi bakra iste koncentracije (38,9 %). Nekoliko manjša razlika je opazna pri pripravkih z višjo koncentracijo biocidov. Dobra difuzivnost bora je vzrok za močno izpiranje iz lesa v vlažnih razmerah.

Iz kontrolnih vzorcev, impregniranih z borovo kislino (Ba) oziroma boraksom (Bx), se je izpralo med 49,7 in 67,2 % bora (preglednica 1). Podobne vrednosti smo zasledili tudi v literaturi (PEYLO / WILLEITNER 1995; GEZER / MICHAEL / MORRELL 1999). Citirani avtorji poročajo, da se je iz lesa, impregniranega z borovo kislino v laboratorijskih razmerah, v povprečju izlužilo med 50 in 75 % borovih učinkovin. Dobra izpirljivost borovih učinkovin je razlog, da teh biocidov ne uporabljamo samostojno v tretjem oziroma četrtem razredu izpostavitve. Pripravki, kjer smo kot vir bora uporabili boraks, so se v les vezali rahlo bolje kot pripravki na osnovi borove kisline. Pri obeh pripravkih pa smo opazili, da so se pripravki z višjo koncentracijo borovih ionov v les vezali boljše kot tisti, kjer je bilo bora manj (preglednica 1), kar se ujema z ugotovitvami iz literature (GEZER / MICHAEL / MORRELL 1999).

Dodatek emulzije PVA je v večini primerov zmanjšal izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa. Količina izpranega bora iz vzorcev, impregniranih s pripravki borovih spojin in PVA-emulzije, variira med 25,9 in 78,7 % (preglednica 1). Vezava bora je odvisna od koncentracije in sestave zaščitnega pripravka. Dodatek emulzije PVA zaščitenim pripravkom na osnovi borovih spojin izboljša vezavo pripravkov z višjo koncentracije bora, medtem ko na vezavo bora v les, impregniran s pripravki nizke koncentracije, nima vpliva, ali pa je vpliv celo negativen (preglednica 1). Pripravek na osnovi boraksa ($c_B = 0,5 \%$) in 1 % emulzije PVA se je izkazal za najbolj odpornega proti izpiranju, saj

se je iz lesa izločilo le 25,9 % borovih spojin. V primeru, ko smo les prepojili s pripravkom na osnovi boraksa ($c_B = 0,5 \%$) in 5 % emulzije PVA, je dodatek emulzije vplival negativno na vezavo borovih spojin v les. Negativen, vendar ne tako izrazit, vpliv višjih koncentracij emulzije PVA smo opazili tudi pri primerljivem pripravku na osnovi borove kisline. Razlogov za to razliko si ne znamo v celoti pojasniti, možen vzrok za to razliko pa je viskoznost. Morda so bile raztopine s 5 % emulzijo PVA preveč viskozne in zaradi prevelikih monomerov niso prodrle dovolj globoko v celično steno in zato niso imele tako izrazitega vpliva na vezavo kot pripravki z nižjo koncentracijo emulzije. Zato je večina pripravka ostala v lumnih celic, kjer so se borove spojine oborile in bile tako bistveno bolj izpostavljene izpiranju kot tiste borove spojine, ki so prodrle v celično steno. Na splošno lahko zaključimo, da je bil vpliv emulzije PVA na vezavo bora pozitiven, vendar ne v zadostni meri, da bi tako prepojeni les lahko uporabili v tretjem oziroma četrtem razredu izpostavitve. Naši rezultati se ujemajo z ugotovitvami GEZER / MICHAEL / MORRELL (1999), ki so skušali izboljšati vezavo borovih spojin v les z dodatkom polietilenglikola. Ugotovili so, da polietilenglikol v zaščitenem pripravku z borovo kislino oziroma boraksom nima učinka na vezavo bora, ker večina polietilen glikola ostane v celičnem lumnu in ne prodre v celično steno. Drugi razlog za večje izpiranje lesa, impregniranega s pripravki na osnovi PVA, je nasproten. Če so vodne emulzije PVA prodrle v celično steno, se impregnirani les med sušenjem zaradi fizičnih ovir ni toliko skrčil kot neimpregnirani les. Ker so celične fibrile ostale razmaknjene, je voda laže in hitreje prodrla v les, kar se kaže v večjem izpiranju borovih spojin iz lesa.

Preglednica 1: Izpiranje borovih in bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa, določeno v skladu z metodo SIST EN 1250-2

Table 1: Leaching of boron and copper ingredients from impregnated specimens determined according to the standard procedure (SIST EN 1250-2)

Zaščitni pripravek Preservative solution	c_{pva} [%]	$c_B = c_{Cu}$ [%]	Izpiranje bora [%] Boron/copper leaching [%]
Ba	-	0,1	67,2
		0,5	50,0
Bx	-	0,1	60,7
		0,5	49,7
Cu	-	0,1	38,9
		0,5	37,2
PVABa	1	0,1	70,9
		0,5	38,7
	5	0,1	50,8
		0,5	44,1
PVABx	1	0,1	68,2
		0,5	25,9
	5	0,1	78,7
		0,5	55,4
PVACu	5	0,1	54,6
		0,5	24,2

Za primerjavo smo primerjali tudi les, impregniran z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata in emulzijo PVA. Podobno kot pri borovih pripravkih smo ugotovili, da dodatek emulzije PVA poslabša vezavo pripravkov z nizko koncentracijo učinkovin in izboljša vezavo pripravkov z visoko koncentracijo Cu (preglednica 1). Kakorkoli že, PVA ni bistveno izboljšala vezave bakrovih spojin v les. Izpiranje Cu iz lesa je še vedno previsoko, da bi to rešitev lahko uporabili za zaščito lesa na prostem. Bistveno boljše vezavo bakrovih učinkovin v les lahko dosežemo že z dodajanjem etanolamina (HUMAR / ŽLINDRA / POHLEVEN 2007). Menimo, da bi morali za boljše vezavo borovih spojin v les uporabiti spojine, ki omogočajo tvorbo tankih, za vodo slabo prepustnih filmov, kot so na primer vodne emulzije voskov.

3.2 Fungicidne lastnosti impregniranega lesa

3.2 Fungicidal properties of impregnated wood

Za praktično uporabo zaščitenega lesa je poleg zadostne vezave aktivnih učinkovin v les pomembno, da je zaščiten les v zadostni meri odporen proti lesnim glivam. Zato smo v drugem delu eksperimenta preverjali učinkovitost delovanja testnih zaščitnih pripravkov na glivne razkrojevalke lesa. Vse uporabljene glive so bile vitalne. Izguba mase kontrolnih vzorcev je bila pri vseh glivah pričakovana in je znašala 35,1 % pri tramovki (*Gloeophyllum trabeum*), 23,4 % pri beli hišni gobi (*Antrodia vaillantii*) in 11,0 % pri pisani ploskocevki (*Trametes versicolor*) (preglednica 2). Vzrok za tako

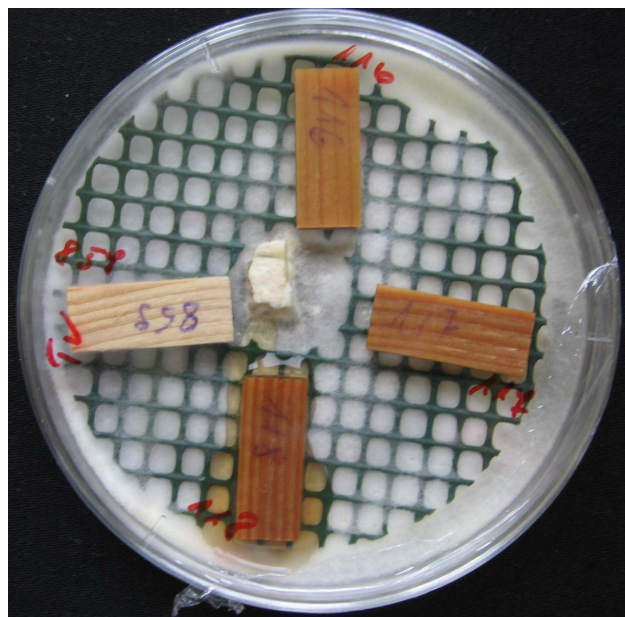
Preglednica 2: Izguba mase kontrolnih in impregniranih vzorcev smrekovine (*Picea abies*) po osmih tednih izpostavitve glivam razkrojevalkam lesa.

Table 2: Mass loss of control and impregnated Norway spruce (*Picea abies*) specimens after eight weeks of their exposure to wood decay fungi.

Zaščitni pripravek Preservative solution	C _{PVA} [%]	C _B = C _{Cu} [%]	Izguba mase [%] Mass loss [%]		
			<i>G. trabeum</i>	<i>A. vaillantii</i>	<i>T. versicolor</i>
Ba	-	0,1	0,1	-0,9	0,3
		0,5	1,5	0,9	1,6
Bx	-	0,1	0,6	-0,3	0,8
		0,5	3,7	1,7	3,8
Cu	-	0,1	2,9	8,5	3,8
		5	16,6	10,3	1,2
PVA	-	0,1	2,9	11,1	1,0
		5	16,6	10,3	1,2
PVABa	1	0,1	0,7	0,1	1,0
		0,5	1,0	0,6	1,0
	5	0,1	0,6	0,1	0,6
		0,5	1,3	0,9	1,5
PVABx	1	0,1	0,6	-0,4	0,9
		0,5	2,4	1,8	3,5
	5	0,1	0,6	0,1	0,8
		0,5	2,7	2,5	2,6
PVACu	5	0,1	2,7	6,3	2,6
kontrola control	-	-	35,1	23,4	11,0

nizko izgubo mase kontrolnih vzorcev, izpostavljenih glivi *T. versicolor*, je v uporabljeni lesni vrsti vzorcev. *T. versicolor* je gliva bele trohnobe, ki v naravi bolje razkrajja les listavcev kot pa les iglavcev, mi pa smo za eksperiment uporabili smrekovino.

Izguba mase vseh vzorcev, impregniranih z zaščitnimi pripravki na osnovi borove kisline in boraksa nizke koncentracije (c_B = 0,1 %), tistih z dodano emulzijo in tistih brez emulzije, je bila nižja od treh odstotkov (preglednica 2), medtem pa je bila izguba mase vzorcev, zaščitnih s sredstvi na osnovi 0,5 % boraksa (Bx, PVABx), med 1,7 in 3,8 %. Menimo, da ta izguba mase ni posledica delovanja gliv, ampak izpiranja zaščitnega sredstva, saj vzorci z višjo koncentracijo boraksa niso bili preraščeni z micelijem, bili pa so zelo vlažni. Okoli vzorcev so stale lužice rumeno obarvane tekočine (slika 1). Zato predvidevam, da je med izpostavitvijo glivam prišlo do izpiranja borovih učinkovin iz lesa (ORSLER / HOLLAND 1993). Vzrok za visoko vlažnost lesa je velika higroskopnost borovih spojin (WHITE / DIETENBERGER 1999).



Slika 1: Izcedek pod impregniranimi vzorci med izpostavitvijo glivi *T. versicolor*

Fig. 1: Water spots beneath impregnated specimens exposed to fungus *T. versicolor*

Kakorkoli, pozitivno nas je presenetilo dejstvo, da so dobršno mero odpornosti proti lesnim glivam izkazali tudi vzorci, impregnirani le z vodno emulzijo PVA brez dodanih biocidov. Smrekovina, prepojena z najnižjo koncentracijo PVA, je bila popolnoma odporna proti glivi bele trohnobe *T. versicolor*, medtem ko je bilo treba za zaščito pred glivo tramovko uporabiti petkrat višjo koncentracijo emulzije PVA. Žal pa emulzija sama po sebi ne zaščiti lesa pred glivo *A. vaillantii*. Možnih razlogov za te razlike je več. Glivi *G. trabeum* in *T. versicolor* razkrajata les pretežno z encimatskimi mehanizmi (GREEN III / HIGHLEY 1997).

Verjetno film, ki ga tvori PVA na celičnih stenah, omejuje dostop encimov do celične stene, kar se kaže v nižjih izgubah mase glivam izpostavljenega lesa. Po drugi strani razkroj lesa z glivo *A. vaillantii* temelji predvsem na neencimatskem razkroju lesa, pri čemer igra glavno vlogo oksalna kislina (GREEN III / HIGHLEY 1997). Molekula oksalne kisline je manjša, in zato lahko prodre globlje v les, kar se kaže tudi v večjih izgubah mase (preglednica 2). Rezultati nakazujejo, da bi bilo smiselno preveriti uporabnost emulzije PVA za zaščito lesa tudi v eni izmed prihodnjih raziskav.

Tudi kombinacija bakrovega sulfata in emulzije PVA je dobro zaščitila les pred delovanjem tramovke in pisane ploskocevke (preglednica 2). Žal pa ta koncentracija Cu ni bila zadosti, da bi zaščitila les pred glivo *A. vaillantii*, za katero je dobro znano, da je tolerantna na bakrove pripravke (HUMAR et al. 2005). Za zaščito lesa pred to glivo bi morali kombinirati bakrove in borove učinkovine.

4 Zaključki

4 Conclusions

PVA-emulzija nekoliko zmanjša izpiranje borovih učinkovin iz lesa, vendar ne v tolikšni meri, da bi tako prepojeni les lahko uporabili v tretjem oziroma četrtem razredu izpostavitve. Podoben učinek PVA smo opazili tudi pri zaščitnih pripravkih na osnovi bakra. PVA-emulzija tudi bistveno ne izboljša vezave bakra v les. Po drugi strani pa smo opazili, da impregnacija lesa z vodno emulzijo PVA zavre delovanje gliv *G. trabeum*, *A. vaillantii* in *T. versicolor*. Razkrojne procese gliv *G. trabeum*, *T. versicolor* učinkovito preprečuje že PVA-emulzija (5 %) brez dodanih biocidov, medtem ko proti glivi *A. vaillantii* sama emulzija ni učinkovita. Fungicidno delovanje emulzije PVA lahko izboljšamo z dodajanjem borovih ali bakrovih učinkovin.

5 Povzetek

Les je izpostavljen biotskim in abiotskim dejavnikom razkroja. Glive razkrojevalke lesa so najpomembnejši dejavnik v našem klimatskem prostoru. Da bi preprečili glivni razkroj lesa za zunanjo uporabo, ga moramo zaščititi. Kemična zaščita se danes uporablja samo za namene, kjer razkroja ne moremo preprečiti na kak drug način. Med klasičnimi biocidi so v uporabi ostale samo še borove spojine. Večina drugih biocidov je bila umaknjena s trga po uvedbi direktive o biocidih. Borove spojine so zelo učinkovit fungicid, a se žal v vlažnih razmerah izpirajo iz lesa.

Za zmanjšanje izpiranja bora, borove kisline, boraksa in bakrovega(II) sulfata smo te učinkovine kombinirali s polivinil acetatno emulzijo (PVA). Koncentracija bora ali bakra v zaščitni raztopini je bila 0,1 in 0,5 %, koncentracija PVA pa 1 ali 5 %. Z izbranimi zaščitnimi raztopinami smo impregnirali vzorce smreke (*Picea abies*). Les smo izpostavili trem glivam razkrojevalkam lesa, *Antrrodia vaillantii*, *Gloeophyllum trabeum* in *Trametes versicolor*,

kot zahteva postopek mini blok. Del impregniranih vzorcev smo izpirali po standardu EN 1250-2.

Rezultati kažejo da dodatek PVA-emulzije rahlo izboljša vezavo bakra in bora v les, toda ne dovolj za zaščito lesa v stiku z zemljo. Vzorci smrekovine, impregnirani z raztopino na osnovi najnižje koncentracije bora ($c_B = 0,1 \%$), so bili odporni proti testiranim glivam. Po drugi strani pa je bil les, impregniran z bakrom, zaščiten pred glivama *G. trabeum* and *T. versicolor*, a ne pred baker tolerantno *A. vaillantii*. Zelo pomembna pa je ugotovitev, da ima že sama emulzija PVA zaviralni učinek na rast gliv in izboljša učinek vodnih raztopin na osnovi bora in bakra. Rezultati so pomembni s praktičnega vidika in kažejo na možnost uporabe lesa, zaščitene s kombinacijo PVA-emulzije in biocidov v zunanjih razmerah, če vlaženje ni prepogosto.

6 Summary

Wood is exposed to biotic and abiotic factors of decay. Wood decay fungi are the most important decay factors in our climate region. In order to prevent fungal decay of wood used outdoors we have to preserve it. Chemical preservation is nowadays utilized only for purposes where decay cannot be prevented by other means of protection. Among classical biocides, only boron compounds are still being used. Most of the other biocides were removed from the market after the implementation of biocidal products directive. Boron compounds are very effective fungicides, but they frequently leach from wood in wet environment, unfortunately.

In order to reduce boron leaching, boric acid, borax and copper(II) sulphate were combined with polyvinyl acetate emulsion (PVA). Concentration of boron or copper in preservative solutions was 0.1 and 0.5%, respectively. The concentration of PVA in aqueous solutions was 1 or 5%. Selected preservative solutions were chosen for impregnation of Norway spruce wood specimens (*Picea abies*). Wood blocks were exposed to three wood decay fungi *Antrrodia vaillantii*, *Gloeophyllum trabeum* and *Trametes versicolor* according to the mini block procedure. Part of impregnated specimens was leached according to the EN 1250-2 procedure.

The results showed that addition of PVA emulsion slightly improves copper and boron fixation, but not enough to be applied for wood in ground contact. Spruce wood impregnated with the lowest concentration of boron based solutions ($c_B = 0.1\%$) was found resistant against tested fungi. In contrast, wood blocks impregnated with copper were sufficiently protected against *G. trabeum* and *T. versicolor* but not against copper tolerant *A. vaillantii*. Furthermore, PVA itself has inhibitory influence on fungal growth, and it improves performance of boron and copper based aqueous solutions. This result is important from practical point of view, and indicates that combination of PVA emulsion and biocides can be used for protection of wood in outdoor applications, if wetting is not too frequent.

Zahvala**Acknowledgements**

Raziskavo je omogočila Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije s sofinanciranjem projektov L4-7163-0481 in L4-0820-0481.

7 Viri**7 References**

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

GEZER, E. D. / MICHAEL, J. H. / MORRELL, J. J., 1999. Effect of glycol on leachability and efficacy of boron wood preservatives. *Wood and Fibre Science*, 31 (2), 136–142.

GREEN III, F. / HIGHLEY, T. L., 1997. Mechanism of brown-rot decay: Paradigm or paradox. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 39, 3: 113–124.

HUMAR, M., 2004. Zaščita lesa danes - jutri. *Les*, 56, 184–189.

HUMAR, M. / ŠENTJURC, M. / AMARTEY, S. A. / POHLEVEN, F., 2005. Influence of acidification of CCB (Cu/Cr/B) impregnated wood on fungal copper tolerance. *Chemosphere* 58, 743–749.

HUMAR, M. / ŽLINDRA, D. / POHLEVEN, F., 2007. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. *Building environment* 42 (2): 578–583.

LLOYD, J. D., 1998. Borates and their biological applications. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 30178, 26.

MERCK, 2007. Merck. <http://www.merck-chemicals.com>. MERCK, Damstadt, Nemčija, 15.10.2007.

ORSLER, R. / HOLLAND, G., 1993: The rate of redistribution and loss of leachable preservatives under service conditions. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 30026, 16 s.

RASPOR, P. / SMOLE-MOŽINA, S. / PODJAVORŠEK, J. / POHLEVEN, F. / GOGALA, N. / NEKREP, F. V. / ROGELJ, I. / HACIN, J., 1995. Zbirka industrijskih mikroorganizmov Ljubljana, Katalog biokultur. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, 98 s.

RICHARDSON, B. A., 1993. Wood Preservation. Second edition. London, Glasgow, E & FN Spon: 226 s.

PEYLO, A. / WILLEITNER, H., 1995. The problem of reducing Leachability of Boron by Water Repellents. *Holzforschung*. 49, 211–216.

PEYLO, A. / WILLEITNER, H., 1999. Five years leaching of Boron. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 30195, 7 s.

STANDARD SIST EN 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.

STANDARD SIST EN 113., 1996. Zaščitna sredstva za les – določanje meje učinkovitosti proti glivam odprtotosnicam, 32 s.

WHITE, R. H. / DIETENBERGER, M. A., 1999. Fire safety. Wood handbook. General Technical Report 113 FPL-GTR-113. Madison, WI: U.S.D.A. Forest service, Forest products Laboratory (Chapter 17) 17s.