



ANALIZA RAZKROJENEGA SMREKOVEGA LESA, ZAŠČITENEGA Z BIOCIDNIM PROIZVODOM CCB, PO 14 LETIH IZPOSTAVITVE NA PROSTEM

ANALYSIS OF DECAYED NORWAY SPRUCE WOOD IMPREGNATED WITH CCB AFTER 14 YEARS OF OUTDOOR EXPOSURE

Miha Humar^{1*}, Boštjan Lesar¹, Davor Kržišnik¹, Angela Balzano¹

UDK 630*84

Izvirni znanstveni članek / Original scientific article

Prispelo / Received: 11. 12. 2020

Sprejeto / Accepted: 20. 1. 2021

Izvleček / Abstract

Izvleček: Les na prostem je izpostavljen delovanju abiotskih in biotskih dejavnikov. Če hočemo njihovo delovanje upočasniti, moramo les zaščititi. V preteklosti je bil biocidni proizvod na osnovi bakrovih, kromovih in borovih spojin (CCB) ena najpomembnejših rešitev za zaščito lesa v ostrih pogojih izpostavitve. Kljub temu, da se CCB v EU praktično ne uporablja več, lahko služi kot referenca za vrednotenje novih biocidnih proizvodov. Na terenskem polju Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete že 14 let poteka poskus v realnih pogojih, kjer so impregnirani vzorci izpostavljeni vremenskim vplivom v skladu z dvoslojnim testom. Pri zaščitenem lesu pogosto opažamo, da les propade hitreje kot je pričakovano. V okviru tega prispevka želimo na podlagi analize razkrojenega s CCB impregniranega lesa s terenskega polja Oddelka za lesarstvo ugotoviti, zakaj je prišlo do prezgodnjega razkroja. Rezultati kažejo, da ustrezno življenjsko dobo zagotavljata ustrezna retencija in penetracija aktivnih učinkovin v les.

Ključne besede: les, zaščita lesa, CCB, impregnacija, razkroj, lesne glive

Abstract: Wood in outdoor applications is exposed to abiotic and biotic factors. If we want to slow down the decay, the wood must be protected. In the past, biocidal products based on copper, chromium, and boron compounds (CCB) were one of the most important solutions for wood protection under extreme conditions. Although CCB is in practice no longer used in the EU, it can serve as a reference for the evaluation of new biocidal products. At the field test site of the Department of Wood Science and Technology, Biotechnical Faculty, an experiment has been carried out under real conditions for 14 years, in which impregnated samples are exposed to the weather according to a double-layer test. In the case of treated wood, we often find that the wood decays faster than expected. In this work we want to determine what contributes to decay based on the analysis of decayed impregnated wood from the field test site. The results show that sufficient retention and penetration of the active substances into the wood ensures the planned service life.

Keywords: wood, wood protection, CCB, impregnation, decay, wood inhabiting fungi

1 INTRODUCTION

1 UVOD

Les na prostem je izpostavljen delovanju biotskih in abiotskih dejavnikov. V našem podnebnem pasu glive sodijo med najpomembnejše vzroke za propadanje lesa na prostem. Na lesu iglavcev se najpogosteje pojavita glivi tramovka (*Gloeophyllum* sp.) in bela hišna goba (*Fibroporia* sp.) (Schmidt, 2006). Če neodporen les ni zaščiten, se razkroj v našem podnebnem pasu pojavi že po prvem ali najkasneje drugem letu izpostavitve (Humar et al., 2019a). V naravi so

razkrojni procesi zaželeni, ko les uporabljamo v gospodarske namene, želimo njegov razkroj upočasniti. V preteklosti smo v ta namen praviloma uporabljali le biocidne proizvode (Preston, 2000). Za zaščito lesa v bolj izpostavljenih pogojih se v EU in ZDA najpogosteje uporabljajo biocidni proizvodi na osnovi bakrovih spojin (Freeman & McIntyre, 2008).

Bakrovi pripravki ostajajo ena izmed najpomembnejših sestavin biocidnih proizvodov za zaščito lesa tudi po implementaciji evropske zakonodaje s področja biocidov (EC, 2000). Glavni razlogi za uporabo bakrovih spojin so dobra učinkovitost, nizka toksičnost za ne ciljne organizme, ugodno razmerje med kakovostjo in ceno in veliko povpraševanje po poceni impreg-

¹ Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Jamnikarjeva 101, Ljubljana, Slovenija

* e-mail: miha.humar@bf.uni-lj.si; +386 1 3203 638

niranem lesu (Humar, 2002). Poleg tega njihovo uporabnost povečuje dejstvo, da so v EU poleg kreozotnega olja edino bakrovi zaščitni pripravki primerni za zaščito lesa v četrtem razredu uporabe (les v stiku z zemljo) (Humar et al., 2018). Bakrove učinkovine se za zaščito lesa ne uporabljajo samostojno, ker se iz lesa izpirajo (Humar et al., 2007) in nimajo insekticidnih lastnosti (Mbitnkeu Fetnga Tchebe et al., 2020). V preteklosti so bakrovim pripravkom dodajali kromove spojine za izboljšanje vezave v les, tako da je še danes v uporabi relativno veliko lesa, impregniranega s pripravki na osnovi bakrovih in kromovih spojin (Eaton & Hale, 1993; Richardson, 1993; Freeman & McIntyre, 2008). Danes biocidnih proizvodov na osnovi bakrovih in kromovih spojin v EU skoraj ne uporabljamo več. Glavni razlog je šestvalentni krom, ki je škodljiv za okolje in živa bitja (Humar et al., 2006). Kljub temu, da so bakrovi pripravki na trgu že več desetletij, mehanizem vezave teh pripravkov v les še ni v celoti pojasnjen. Poleg tega ne vemo, zakaj s temi pripravki impregniran les občasno propade hitreje kot smo načrtovali (Ribera et al., 2017). Ali so temu vzrok na bakrove pripravke tolerantne glive, ali so tolerantne glive okužile les po tem, ko se je iz njega izprala velika večina aktivnih učinkovin? Toleranca gliv razkrojevalk na baker je povezana z izločanjem oksalne kisline, ki jo izločajo glive razkrojevalke (Takao, 1965). Oksalna kislina ima močno afiniteto na tvorbo kompleksov z bakrovimi spojinami. Bakrov oksalat je v vodi zelo slabo topen in zato za glive praktično nestrupen. Med glivami razkrojevalkami se toleranca najpogosteje pojavlja pri sivi hišni gobi (*Serpula lacrymans*), beli hišni gobi (*Fibroporia vaillantii*) in drugih glivah tega rodu (Steenkjær Hastrup et al., 2005; Liew & Schilling, 2012; Karunasekera et al., 2017).

Namen tega prispevka je raziskati lastnosti razkrojenega lesa in izpiranje bakrovih spojin iz lesa v tretjem razredu uporabe. Kljub temu da pripravkov na osnovi bakra in kroma (CCB in CCA) v Sloveniji skoraj ne uporabljamo več, so ti podatki zelo pomembni za načrtovanje življenjske dobe lesa na prostem in za razvoj novih biocidnih proizvodov na osnovi bakra.

2 MATERIALI IN METODE

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 MATERIALI IN IZPOSTAVITEV VZORCEV

2.1 MATERIALS AND EXPOSURE

Smrekove (*Picea abies*) vzorce dimenzij 2,5 cm × 5,0 cm × 50 cm smo pred impregnacijo tri tedne uravnovešali pri 20 °C in 65-odstotni relativni zračni vlažnosti (RH). Vzorci so bili polradialni, branike so z vzdolžno površino tvorile kot 45° ± 15°. Za impregnacijo smo uporabili biocidni proizvod CCB (Silvanol GBP, Silvaproduct), na osnovi bakrovega(II) sulfata, kalijevega dikromata(VI) in borove kisline (Richardson, 1993). Koncentracija aktivnih učinkovin v pripravku je ustrezala zahtevam za rabo v tretjem razredu uporabe (CEN, 2013). Predpisan suh navzem učinkovin biocidnega proizvoda CCB za uporabo v tretjem razredu uporabe je 4 kg/m³ (Willeitner, 2001). Vzorce smo impregnirali v skladu s postopkom polnih celic. Postopek je sestavljen iz treh stopenj: 1 h pri tlaku -0,02 MPa, 2 h pri tlaku 1 MPa in 2 h namakanja pri normalnem tlaku. Po impregnaciji smo vzorcem gravimetrično določili mokri navzem in jih štiri tedne počasi sušili ter s tem omogočili redukcijo kroma iz Cr(VI) v Cr(III). Za primerjavo smo uporabili neimpregnirane smrekove vzorce (kontrola).

Vzorce smo izpostavili vremenskim vplivom 7. 4. 2006 na terenskem polju Oddelka za lesarstvo v Rožni dolini v Ljubljani na pretežno senčni in zatišni legi (310 m n.m.). Izpostavljeni so bili v tretjem razredu izpostavitve (nepokrito na prostem nad tlemi, pogosto močenje) (CEN, 2013). Za določanje odpornosti lesa smo v raziskavi uporabili dvoslojni test (ang. double layer test) (Rapp & Augusta, 2004; CEN, 2015). Pet enako obdelanih vzorcev smo zložili v spodnjo in pet v zgornjo vrsto. Vzorci v zgornji vrsti so bili za polovico vzorca zamaknjeni. Na ta način smo ustvarili vodno past, kjer je zastajala voda. S tem smo pospešili glivni razkroj (slika 1).

Ocenjevanje vzorcev je potekalo vsako leto med petnajstim majem in petnajstim junijem. Vsak vzorec smo si natančno ogledali in ocenili stopnjo razkroja po standardu SIST EN 252 (CEN, 2015) (preglednica 1). Po 14 letih izpostavitve je propadel prvi zaščiten vzorec, ki smo ga podrobneje raziskali, da bi določili vzrok za razkroj. Vzorec smo prežagali na 12 mestih in z optičnim čitalcem preslikali preseke.



Slika 1. Dvoslojni test

Figure 1. Double-layer test

Preglednica 1. Ocene razkroja vzorcev (CEN, 2015).

Table 1. Decay ratings of samples (CEN, 2015).

Ocena / Rating	Razvrstitev / Classification	Opis preizkušanca / Definition of condition
0	Ni znakov razkroja	Na preizkušancu ni zaznavnih sprememb.
1	Neznaten razkroj	Na vzorcu so vidni znaki razkroja, vendar razkroj ni intenziven in je zelo prostorsko omejen: - Spremembe, ki se pokažejo predvsem kot sprememba barve ali zelo površinski razkroj, mehčanje lesa je najpogostejši kazalec, razkroj sega do 1 mm v globino.
2	Zmeren razkroj	Jasne spremembe v zmernem obsegu: - Spremembe, ki se kažejo kot mehčanje lesa 1 mm do 3 mm globoko na 1 cm ² ali večjem delu vzorca.
3	Močen razkroj	Velike spremembe: - Izrazit razkroj lesa 3 mm do 5 mm globoko na velikem delu površine (večje od 20 cm ²), ali mehčanje lesa globlje kot 10 mm na površini, večji od 1 cm ² .
4	Propad	Preizkušane je močno razkrojen: - Ob padcu z višine 0,5 m se zlomi.

2.2 ELEMENTNA ANALIZA

2.2 ELEMENTAL ANALYSIS

Lesene vzorce smo z dletom in krožnim žagalnim strojem razdelili v tri sloje in odstranili čela (2,5 cm od roba). Posebej smo ločili čela, ki jih je mogoče lažje impregnirati, ter zgornji, srednji in spodnji sloj. V nadaljevanju smo vzorce posameznih plasti zmleli (velikost sita = 1 mm) z rezalnim mlinom (Retsch SM 2000, Haan, Nemčija). Iz zmletega lesa smo s stiskalnico (Chemplex, Palm City, FL, Združene države Amerike) izdelali vsaj pet tablet. Te tablete smo uporabili za elementno analizo, ki smo jo izvedli z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (TwinX, Oxford instruments, Velika Britanija) in določili delež Cu. Vse meritve smo izvedli s PIN detektorjem ($U = 26$ kV, $I = 115$ μ A, $t = 300$ s).

2.3 MIKROSKOPSKA ANALIZA

2.3 MICROSCOPIC ANALYSIS

Na razkrojenem impregniranem vzorcu smo opravili tudi morfološko in mikroskopsko analizo. Za morfološko analizo smo uporabili laserski konfokalni vrstični mikroskop (Olympus, Lext OLS 5000). Ta tehnika ne zahteva posebne priprave, zato je še posebej primerna za preiskave vlažnega in trhlega lesa (Humar et al., 2019b; Žigon et al., 2020). Analizo smo izvedli na zgornji strani vzorca, na najmanj razkrojenem delu. Del vzorcev je bil analiziran tudi

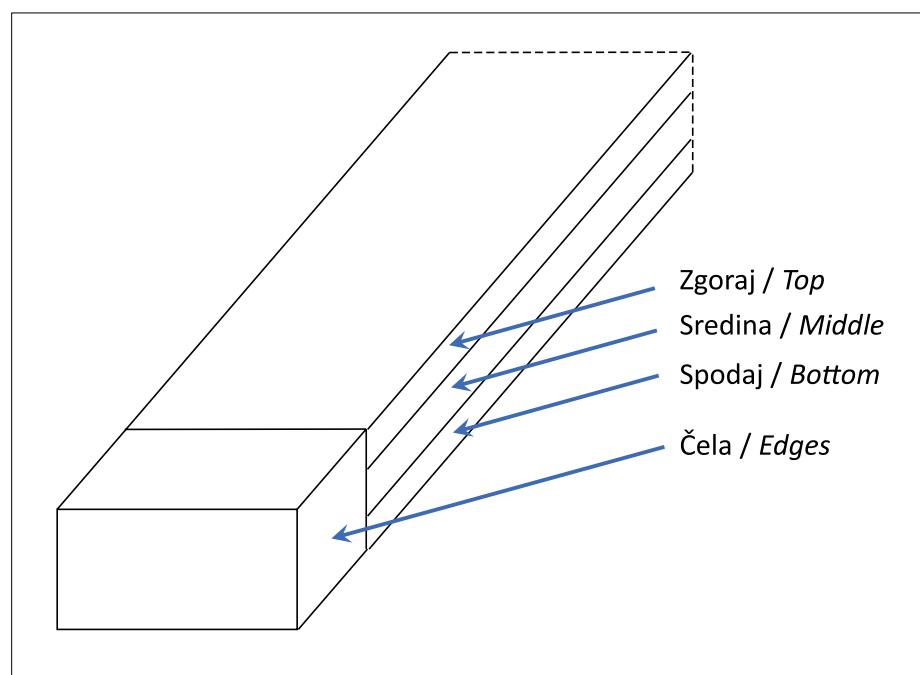
s klasično svetlobno mikroskopijo. Vzorce smo obrezali in jih vklopili v parafin. Pripravo rezin smo izvedli z rotacijskim mikrotomom (Leica, RM2245). Rezine so bile obarvane z barviloma safranin in astra-modro. Rezine so bile vklopljene v Euparal (Prislan et al., 2008).

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

3 RESULTS AND DISCUSSION

Gostota lesa je osnovni indikator, ki posredno nakazuje na nekatere ključne lastnosti lesa. Povprečna gostota (r_{12}) vremenskim vplivom izpostavljenih impregniranih in neimpregniranih vzorcev se med seboj značilno ne razlikuje (slika 3). Gostota lesa, impregniranega s CCB, je bila 488 kg/m³, gostota kontrolnih vzorcev 490 kg/m³. Te vrednosti so povsem v skladu z literaturnimi podatki za smrekovino (Wagenfuhr, 2007), kar nakazuje, da je bil za raziskavo uporabljen reprezentativen material.

Prve znake razkroja na nezaščiteni smrekovini smo opazili že po prvem letu izpostavitve. Šibek razkroj se je pojavil na dveh od desetih izpostavljenih vzorcev. V nadaljevanju je razkroj počasi napredoval. Prvi kontrolni vzorec je propadel po štirih letih, polovica vzorcev je propadla po šestih, vsi kontrolni vzorci so propadli po osmih letih izpostavitve (slika 4A). To obdobje je relativno dolgo. Neimpregnirani smrekovi vzorci na terenskem polju v Ljubljani



Slika 2. Prikaz vzorčenja z XRF analizo

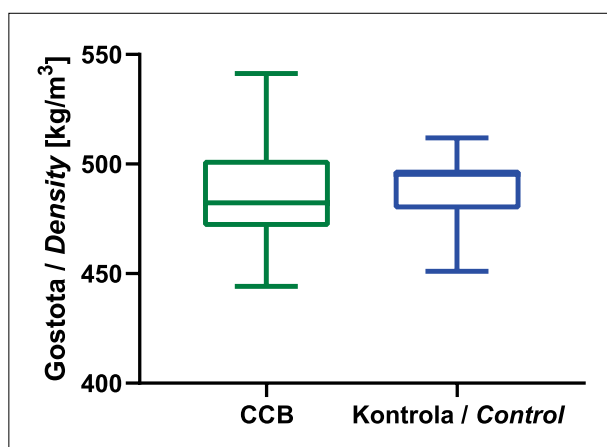
Figure 2. Sketch of the sampling for XRF analysis

navadno propadejo hitreje in sicer po 4 do 6 letih izpostavitve (Humar et al., 2019a; Humar et al., 2020). Impregnacija s CCB je bistveno upočasnila razkroj. Prvi znaki razkroja so se na smrekovini, impregnirani s CCB, pojavili po 10 letih testiranja. Razkroj je v povprečju potem počasi napredoval s povprečne ocene 0,3 po desetih letih na 1,1 po 14 letih izpostavitve (slika 4A). Kot je razvidno iz porazdelitve ocen, je po 14 letih delovanja biotskih in abiotskih dejavnikov potek razkroja relativno

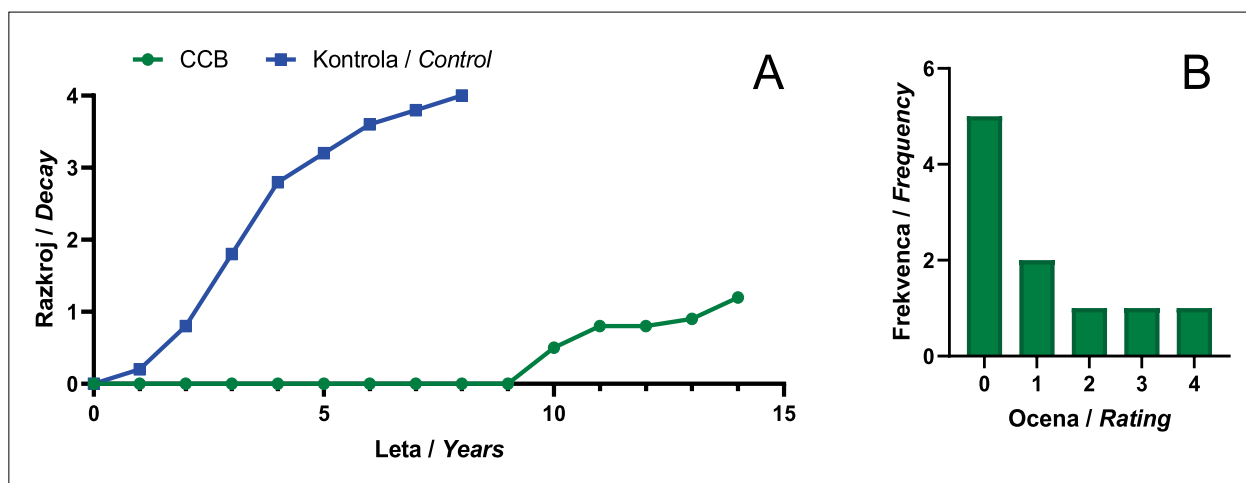
nehomogen. Vzorci izpostavljeni v spodnji vrsti, so ostali nerazkrojeni, medtem ko smo intenziven razkroj opazili predvsem na vzorcih v zgornjem sloju (slika 4B).

Dvoslojni test je zasnovan tako, da med vzorci zastaja voda, zato smo pričakovali, da se bo razkroj najprej razvil med obema slojema vzorcev. V nasprotju s pričakovanji je analiza preseka impregniranega vzorca pokazala, da se je razkroj impregniranih vzorcev pričel z zgornje strani (slika 5). Očitno je, da so se na zgornji strani pojavile razpoke. V razpokah je zastajala voda in s tem so se vzpostavili ugodni pogoji za razvoj gliv (slika 8). Hrapavost izpostavljene površine (S_a) znaša kar 500 μm , hrapavost referenčne, vremenskim vplivom neizpostavljene impregnirane smrekovine znaša le 20 μm .

Na podlagi barve razkrojenega lesa sklepamo, da so površino lesa razkrojile glive rjave trohno-be. Po 14 letih razkroja je bila površina močno razpokana, kar verjetno vodi v spiralo propada, v razpokah zastaja voda, zato so pogoji za razkroj ugodnejši skozi daljše časovno obdobje kot pri nerazpokanih vzorcih. Profil površine na najmanj razkrojenem delu vzorca je razviden na spodnji sliki (slika 6). Poleg tega se je na površini smrekovine, impregnirane s CCB, razvil intenziven biofilm (slika 7). Biofilm, pritrjen na podlago, je skupek mikroorganizmov in njihovih zunajceličnih izločkov, ki



Slika 3. Gostota zračno suhega impregniranega (CCB) in neimpregniranega (Kontrola) smrekovega lesa
Figure 3. Density of air dry impregnated (CCB) and non-impregnated (Control) wood



Slika 4. (A) Potek razkroja na impregniranih (CCB) in neimpregniranih (Kontrola) vzorcih smrekovega lesa; (B) Distribucija ocen razkroja vzorcev, impregniranih z biocidnim proizvodom CCB, po 14 letih izpostavitve na prostem

Figure 4. (A) Decay development on impregnated (CCB) and non-impregnated (Control) Norway spruce wood samples; (B) Distribution of decay ratings of wood impregnated with CCB preservative solution after 14 years of outdoor exposure

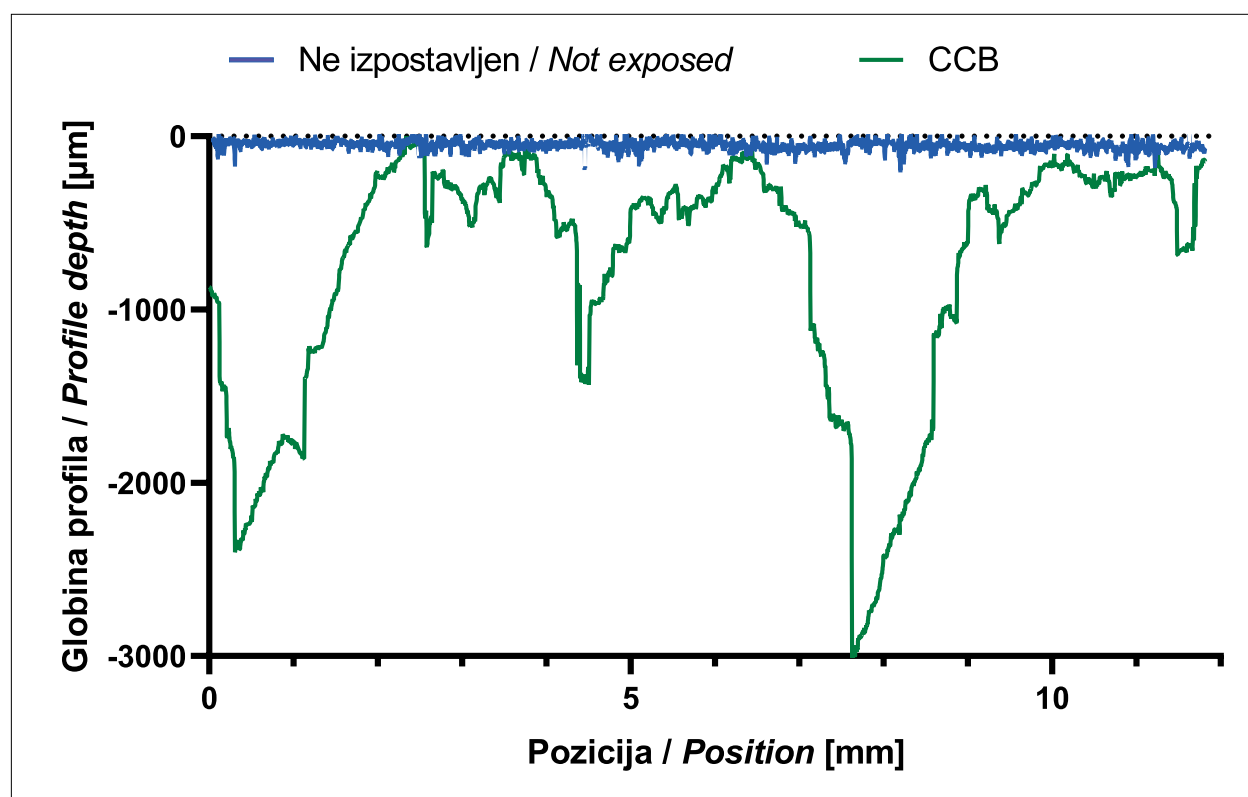
delujejo kot povezovalni člen. Na podlagi CLSM analize sklepamo, da so se na površini razvile glivne modrivke, plesni in alge. Ta pojav je značilen za les, izpostavljen na prostem. Najpogostejša gliva (črna kvasovka) na površini lesa je *Aureobasidium pullulans* (Sailer et al., 2010). Biofilmi na prostem



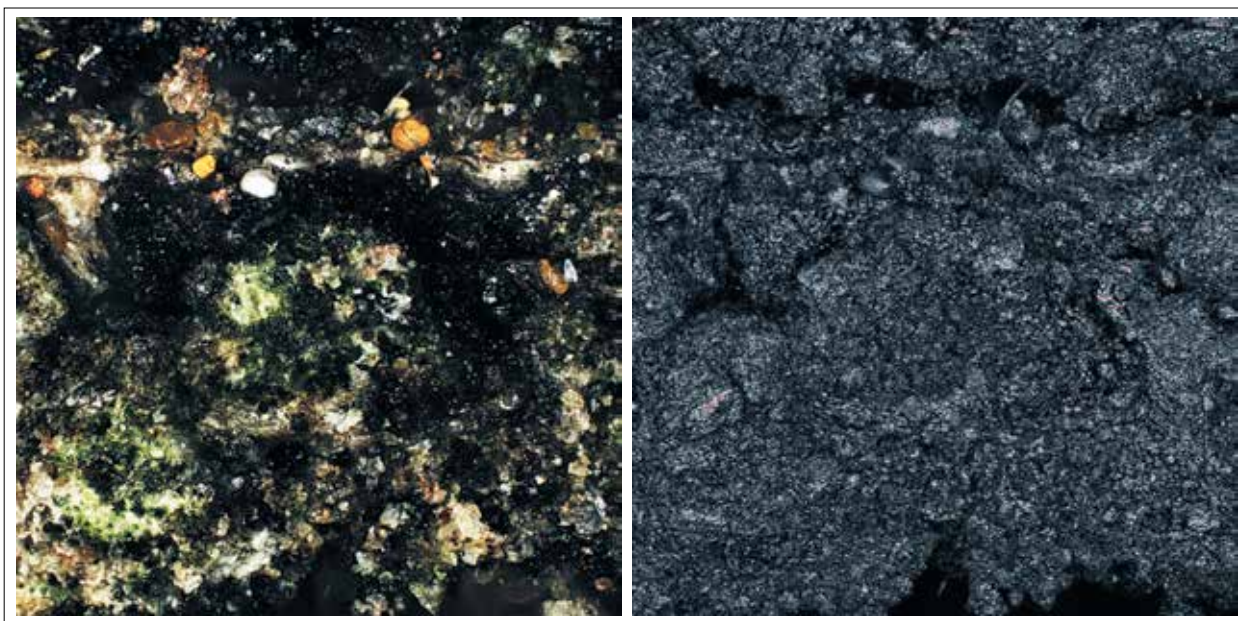
Slika 5. Presek vzorca, impregniranega z biocidnim proizvodom CCB po 14 letih izpostavitve na prostem
Figure 5. Several cross-sections of wood impregnated with CCB preservative solution after 14 years of outdoor exposure

ne nastajajo le na lesu, temveč tudi na drugih materialih, kot so beton ali polimerni materiali (Miao et al., 2019) in služijo kot substrat za kolonizacijo mikroorganizmov, ki tvorijo biofilme. Različne mikrobne združbe med mikroplastiko in obdajajočo vodo so bile dobro dokumentirane, kljub temu pa ni dovolj znanja o kolonizaciji plastičnih in neplastičnih substratov, kljub dejstvu, da se mikrobne združbe običajno pojavljajo na naravnih trdnih površinah. Biofilm pripomore k zadrževanju vode in ustvarjanju ugodnih pogojev za glivni razkroj. Biofilm na lesu, impregniranem s CCB, je tako debel, da pod biofilmom lesa sploh ni opaziti (slika 7).

Analiza lesa s svetlobno mikroskopijo je pokazala, da je na lesu opaziti razkroj, ki je značilen za glivne mehke trohnobe (slika 7). Za glivne mehke trohnobe je značilno, da z razkrojem celuloze in hemiceluloz ustvarijo vrzeli v S2 sloju sekundarne celične stene, v nadaljnjih stopnjah razkroja ta sloj povsem razgradijo (Reinprecht, 2016). Značilen pojav mehke trohnobe je viden na vzorcu impregniranem s CCB. Kljub temu, da je mehka trohnoba značilna za okolja z zelo visoko vlažnostjo



Slika 6. Profili površine vzorca, impregniranega z biocidnim proizvodom CCB po 14 letih izpostavitve na prostem
Figure 6. Profile of the CCB-treated wood after 14 years of outdoor exposure



Slika 7. Biofilm na površini s CCB impregniranega vzorca po 14 letih izpostavitve na prostem. Na levi (A) je barvna slika, na desni (B) sliki je razvidna morfologija. (540 μm $\times$ 540 μm)

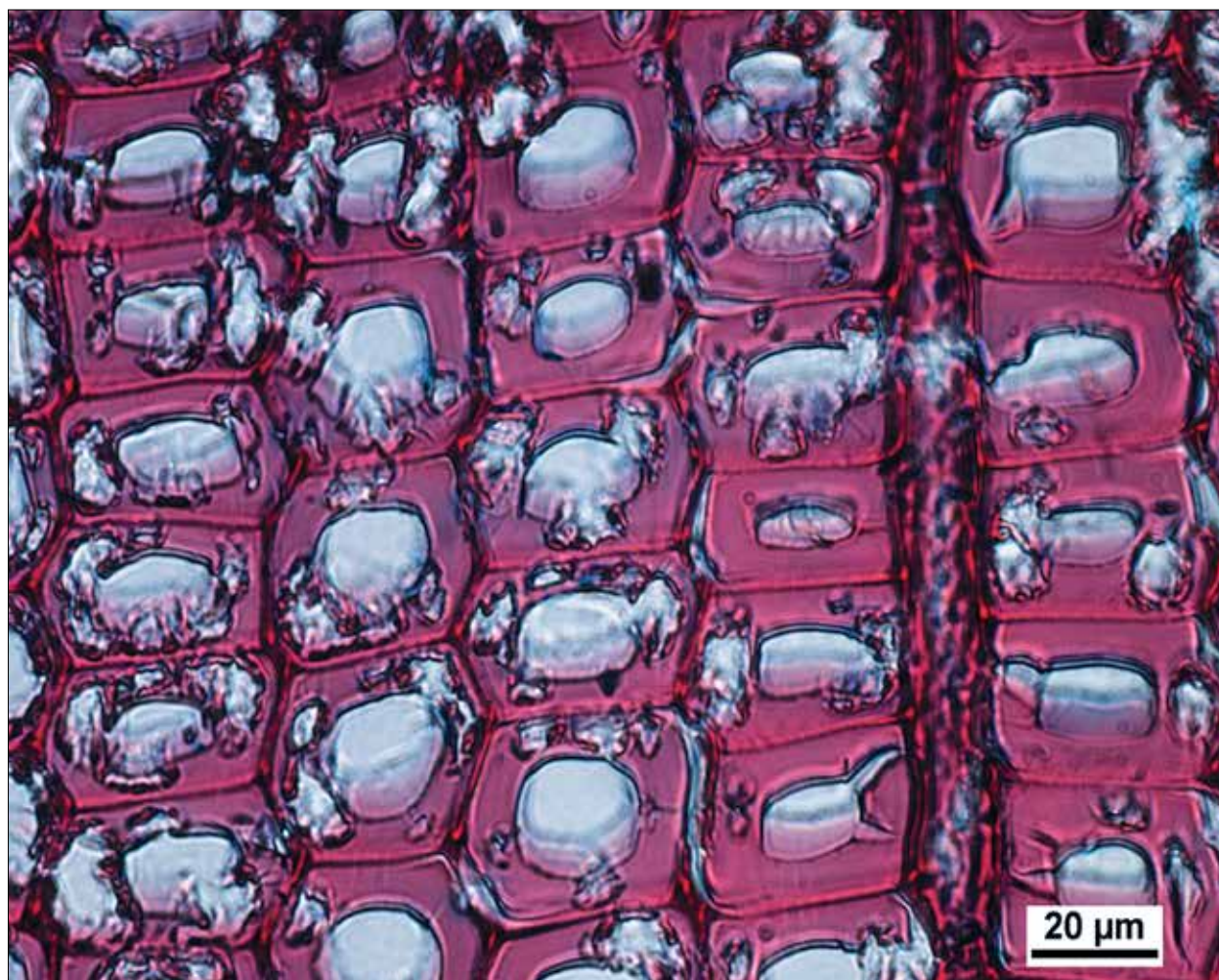
Figure 7. Biofilm on the surface of CCB-treated wood after 14 years of outdoor exposure. On the left (A) there is a colour image, and on the right (B) the morphology is resolved. (540 μm $\times$ 540 μm)

in vsebnostjo dušika, kot na primer les v vodnem okolju, se je ta trohnoba pojavila tudi na našem vzorcu, izpostavljenem v tretjem razredu uporabe. Po vsej verjetnosti so k temu pripomogle razpoke in biofilm, kar omogoča zastajanje vode. Tako se lahko tudi na lesu v tretjem razredu uporabe vzpostavijo ugodni pogoji za razkroj. Prisotni biocidi preprečujejo razvoj večine lesnih gliv. Na impregniranem lesu se lahko pojavijo na baker tolerantne glive. V tej skupini so tudi glive mehke trohnobe. K uspešnosti gliv mehke trohnobe pogosto pripomore dejstvo, da pogosto živijo v simbiozi z bakterijami, ki jim pomagajo razstrupiti impregniran les (Clausen, 1996).

Eden od ključnih vzrokov, ki preprečuje razvoj gliv na lesu, je prisotnost biocidnih učinkovin. Suhi navzem aktivnih učinkovin v impregniranih vzorcih je razviden iz slike 8A. Za tretji razred uporabe je priporočeno, da mora les vsebovati vsaj 4 kg aktivnih učinkovin na kubični meter (Willeitner, 2001). Pri izpostavljenih vzorcih smo v povprečju to vrednost dosegli. Povprečni suhi navzem znaša 4,2 kg/m³, vendar je med vzorci opaziti velike razlike. Suhi navzem niha med 1,8 kg/m³ in 7,0 kg/m³ (slika 9A). Razloge za te razlike lahko pripišemo slabi impregnabilnosti smre-

kovega lesa (CEN, 2016). Slaba impregnabilnost smrekovega lesa je med drugim povezana z aspiracijo pikenj v procesu ojedritve. Najnižji navzem smo zabeležili pri vzorcu 6, ki je po 14 letih propadel. Ta vzorec je tudi predmet analize, opisane v tem članku. Poleg nizkega suhega navzema je k hitremu razkroju pripomoglo še dejstvo, da se je vzorec nahajal v zgornjem sloju dvoslojnega testa, ki je bil bolj izpostavljen razkroju kot spodnji vzorci. Menimo, da navzem ni edini dejavnik, saj med navzemom aktivnih učinkovin in razkrojem nismo odkrili povezave.

V nadaljevanju opisujemo natančnejšo analizo porazdelitve aktivnih učinkovin po vzorcu. Glede na to, da sta koncentraciji bakrovih in kromovih učinkovin v impregniranem lesu prisotni v enakem razmerju, v nadaljevanju opisujemo le prisotnost bakra. Baker je v biocidnem proizvodu prisoten kot ključna aktivna učinkovina, medtem, ko kromove spojine nimajo biocidnih lastnosti. Kromove spojine v prvi vrsti omogočajo vezavo bakrovih spojin v les (Humar et al., 2004a). Rentgenska fluorescenčna spektrometrija (XRF) je pokazala, da je najvišji navzem bakra mogoče opaziti v okolici čel (c_{Cu} = 700 ppm). Biocidni proizvodi v les bistveno bolje prodirajo v aksialni smeri kot v tangencialni in ra-

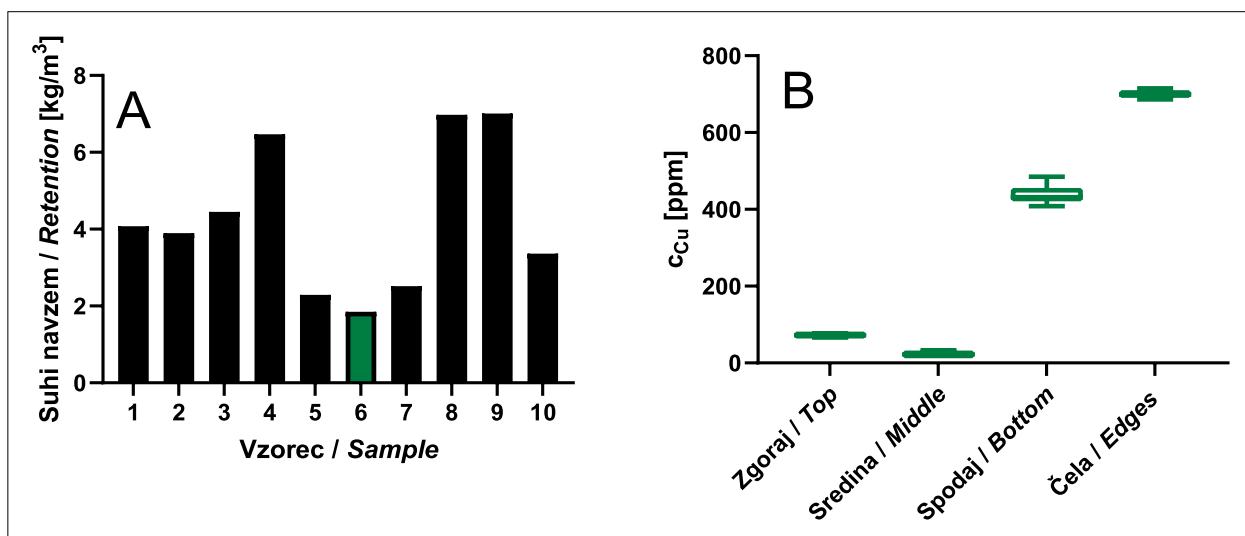


Slika 8. Prečni prerez s CCB impregniranega smrekovega vzorca (*Picea abies*) po 14 letih izpostavitve na prostem

Figure 8. Cross-section of CCB-treated Norway spruce wood (*Picea abies*) after 14 years of outdoor exposure

dialni, zato je ta rezultat pričakovan. Sredica vzorca je bila zelo slabo impregnirana, na kar nakazuje že nizek suhi navzem, zato je nizka koncentracija bakrovih učinkovin v sredini razumljiva ($c_{Cu} = 23$ ppm). Zanimiva je velika razlika med koncentracijo aktivnih učinkovin v zgornjem ($c_{Cu} = 72$ ppm) in spodnjem sloju vzorca ($c_{Cu} = 438$ ppm). Ocenjujemo, da je koncentracija bakra v čelih in spodnjem sloju primerljiva s koncentracijo te aktivne učinkovine v izhodišču. Po drugi strani je koncentracija bakra na zgornji površini skoraj šestkrat nižja od koncentracije bakra na spodnji strani. Menimo, da je k temu pripomoglo izpiranje zaradi kombinacije abiotskih (padavine, UV ...) in biotskih dejavnikov (bakterije, glive). Bakterije in glive izločajo

cel spekter organskih kislin (oksalna, metanojska, etanojska, hidroksi dikarboksilna butanojska ...) (Takao, 1965). V kislem okolju so aktivne učinkovine zaradi nastanka topnih kompleksov bolj topne in se izpirajo iz lesa (Humar et al., 2004b), kar prispeva k počasnemu razstrupljanju lesa in v nadaljevanju pripelje do razkroja. Ta proces se uporablja tudi za bioremediacijo odsluženega lesa za pridobivanje kovin z učinkovitimi biometalurškimi procesi iz jalovine, odpadne elektronike ipd. (Ilyas & Lee, 2015).



Slika 9. (A) Suhi navzem vzorcev, izpostavljenih na terenskem polju. Vzorec šest je bil uporabljen v tej študiji. (B) Koncentracija bakra v posameznih slojih vzorca 6, po 14 letih izpostavitve.

Figure 9. (A) Retention of the wood specimens exposed in the field test site. Sample no 6 was used in the current study. (B) Copper concentration in sample 6 after 14 years of exposure.

4 ZAKLJUČKI

4 CONCLUSIONS

Na nezaščitenem smrekovem lesu se je kmalu po izpostavitvi zunanjim biotskim in abiotskim dejavnikom pojavil razkroj. Prisotnost biocidnih učinkovin (CCB) v impregniranem lesu je uspešno upočasnila razkroj. Kljub vsemu je prvi vzorec, zaščiten z biocidnim proizvodom CCB propadel po 14 letih. Vzorec je propadel zaradi delovanja gliv rjave in mehke trohnobe. Razkroj na dvoslojnim testu je hitrejši pri vzorcih, ki so bili v dvoslojnim testu na zgornji strani, izpostavljeni vremenskim vplivom, zato sam dvoslojni test ni imel izrazitega vpliva na dinamiko razkroja.

Rezultati te raziskave nedvoumno kažejo, da je neodporen les smrekovine treba zaščititi, da mu zagotovimo ustrezno življenjsko dobo. Zaščita mora biti izvedena kvalitetno. Les mora biti prepojen po celotnem preseku, navzem mora ustrezati zahtevam proizvajalca. V nasprotnem primeru tudi zaščiten les lahko hitro propade.

5 POVZETEK

5 SUMMARY

Wood in outdoor applications is exposed to abiotic and biotic factors. Fungi are the most important reason for the failure of wooden construc-

tions. If we want to slow down the decay, there are three possibilities: Using naturally durable wood, wood modification and wood preservation. Since most wood species in Europe do not have durable wood and modification is quite expensive and not suitable for in ground exposures, impregnation with biocides remains the most commonly used alternative. In the past, biocidal products based on copper, chromium, and boron compounds (CCB) were one of the most important solutions for wood protection under extreme conditions. Today, these products have almost entirely been taken off the market in the EU. In order to assess the effectiveness of copper-based wood preservatives, a comprehensive field test site has been set up at the Department of Wood Science and Technology, Biotechnical Faculty. For 14 years, field tests have been carried out under real conditions, in which impregnated samples are exposed to the weather in a double-layer test, with the samples assessed annually for decay. With treated wood, we often find that the wood decays faster than expected. In this work we wanted to determine what contributes to the decay based on an analysis of decayed impregnated wood from the field test site. The decayed sample was analysed by light and laser scanning confocal microscopy. Furthermore, the presence of copper in decayed wood was determined by X-ray fluo-

rescence spectroscopy. The results show that the untreated control wood samples were completely degraded after eight years of exposure. In contrast, CCB-treated wood performed significantly better. The first signs of decay on CCB-treated wood were observed after 10 years of exposure. Decay is associated with surface cracks, biofilm formation and insufficient retention and penetration. Sufficient retention and penetration of the active substances into the wood ensures the planned service life.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGMENT

Prispevek je rezultat več med seboj povezanih projektov, ki jih je sofinancirala Agencija za raziskovalno dejavnost RS: V4-2017 - Izboljšanje konkurenčnosti slovenske gozdno-lesne verige v kontekstu podnebnih sprememb in prehoda v nizko-ogljeno družbo; P4-0015 – Programska skupina les in lignocelulozni kompoziti, 0481-09 Infrastrukturni center za pripravo, staranje in terensko testiranje lesa ter lignoceluloznih materialov (IC LES PST 0481-09). Del raziskav je potekal tudi v okviru Razvoj verig vrednosti v okviru razpisov Strategije pametne specializacije; Woolf - OP20.03520 in projekt DURASOFT, ki je sofinanciran iz programa Interreg Italia-Slovenija 2014-2020.

VIRI

REFERENCES

- CEN. (2013). European standard EN 335, Durability of wood and wood-based products - Use classes: definitions, application to solid wood and wood-based products. (European Committee for Standardization), Brussels.
- CEN. (2015). European Standard EN 252 - Field test method for determining the relative protective effectiveness of a wood preservative in ground contact.
- CEN. (2016). European Standard EN 350 - Durability of wood and wood-based products. Testing and classification of the durability to biological agents of wood and wood-based materials.
- Clausen, C. A. (1996). Bacterial associations with decaying wood: A review. In *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 37, Issues 1–2, pp. 101–107. DOI: [https://doi.org/10.1016/0964-8305\(95\)00109-3](https://doi.org/10.1016/0964-8305(95)00109-3)
- EC. (2000). REGULATION (EU) No 528/2012 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 22 May 2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. *Official Journal of the European Communities*, L 269(528), 1–15.
- Freeman, B. M. H., & McIntyre, C. R. (2008). Copper-Based Wood Preservatives. *Forest Products Journal*, 58(10523), 6–27.
- Humar, M., Pohleven, F., Amartei, S., & Šentjerc, M. (2004). Efficacy of CCA and Tanalith E treated pine fence to fungal decay after ten years in service. *Wood Research*, 49(1).
- Humar, M., Pohleven, F., & Šentjerc, M. (2004). Effect of oxalic, acetic acid, and ammonia on leaching of Cr and Cu from preserved wood. *Wood Science and Technology*, 37(6). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00226-003-0220-6>
- Humar, M., Žlindra, D., & Pohleven, F. (2007). Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. *Building and Environment*, 42(2), 578–583. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.09.023>
- Humar, M. (2002). Interakcije bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami (Doktorska disertacija) = Interactions of copper based preservatives with wood and wood decay fungi (Dissertation thesis). Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta.
- Humar, M., Lesar, B., Žagar, A., Balzano, A., & Kržišnik, D. (2019). Evaluation of the wood degradation in the underground fort Goli vrh = Ocena razkrojenosti lesa v Podzemni slemenski utrdbi Goli vrh. *Les*, 68(1), 61–70.
- Humar, M., Kržišnik, D., Lesar, B., & Brischke, C. (2019). The performance of wood decking after five years of exposure: Verification of the combined effect of wetting ability and durability. *Forests*, 10(10). DOI: <https://doi.org/10.3390/f10100903>
- Humar, M., Lesar, B., & Kržišnik, D. (2020). Technical and aesthetic service life of wood. *Acta Silvae et Ligni*, 121, 33–48. DOI: <https://doi.org/10.20315/asetl.121.3>
- Humar, M., Lesar, B., Thaler, N., Kržišnik, D., Kregar, N., & Drnovšek, S. (2018). Quality of copper impregnated wood in slovenian hardware stores. *Drvena Industrija*, 69(2), 121–126. DOI: <https://doi.org/10.5552/drind.2018.1732>
- Humar, M., Peek, R. D., & Jermer, J. (2006). Regulations in the European Union with emphasis on Germany, Sweden and Slovenia. In T. G. Townsend & H. Solo-Gabriele (Eds.), *Environmental Impacts of Treated Wood* (1st Editio, p. 520). CRC Press.
- Ilyas, S., & Lee, J. C. (2015). Hybrid leaching: An emerging trend in bioprocessing of secondary resources. In *Microbiology for Minerals, Metals, Materials and the Environment* (pp. 359–383). DOI: <https://doi.org/10.1201/b18124-18>
- Karunasekera, H., Terziev, N., & Daniel, G. (2017). Does copper tolerance provide a competitive advantage for degrading copper treated wood by soft rot fungi? *International Biodeterioration and Biodegradation*, 117, 105–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.12.006>
- Liew, F. J., & Schilling, J. S. (2012). Choice tests and neighbor effects during fungal brown rot of copper- and non-treated wood. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.07.003>
- Mbitnkeu Fetnga Tchebe, T., Saha Tchinda, J.-B., Ngueteu Kamlo, A., Chimeni Yomeni, D., Cheumani Yona, A. M., & Ndikontar Kor, M. (2020). Efficiency evaluation of Neem (*Azadirachta indica*)

- oil and copper-ethanolamine in the protection of wood against a subterranean termite attack. *Les/Wood*, 69(1), 47–56. DOI: <https://doi.org/10.26614/les-wood.2020.v69n01a04>
- Miao, L., Wang, P., Hou, J., Yao, Y., Liu, Z., Liu, S., & Li, T. (2019). Distinct community structure and microbial functions of biofilms colonizing microplastics. *Science of the Total Environment*, 650, 2395–2402. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.378>
- Preston, A. F. (2000). Wood Preservation. *Forest Products Journal*, 50(9), 12.
- Prislan, P., Gričar, J., Koch, G., Schmitt, U., & Čufar, K. (2008). Mikroskopske tehnike za študij nastanka lesa pri bukvi = Microscopy techniques to study wood formation in beech. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 113–122.
- Rapp, A.O., & Augusta, U. (2004). The full guideline for the “double layer test method” - a field test method for determining the durability of wood out of ground. *International Research Group on Wood Preservation*, 23.
- Reinprecht, L. (2016). Wood Deterioration, Protection and Maintenance. In *Wood Deterioration, Protection and Maintenance*. JohnWiley & Sons, Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119106500>
- Ribera, J., Schubert, M., Fink, S., Cartabia, M., & Schwarze, F. W. M. R. (2017). Premature failure of utility poles in Switzerland and Germany related to wood decay basidiomycetes. *Holzfor-schung*, 71(3), 241–247. DOI: <https://doi.org/10.1515/hf-2016-0134>
- Richardson, B. A. (1993). *Wood preservation* (2nd ed.). E. & F. N. Spon.
- Sailer, M. F., van Nieuwenhuijzen, E. J., & Knol, W. (2010). Forming of a functional biofilm on wood surfaces. *Ecological Engineering*, 36(2). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.02.004>
- Schmidt, O. (2006). Wood and tree fungi: Biology, damage, protection, and use. In *Wood and Tree Fungi: Biology, Damage, Protection, and Use*. DOI: <https://doi.org/10.1007/3-540-32139-X>
- Steenkjær Hastrup, A. C., Green, F. I., Clausen, C. A., & Jensen, B. (2005). Tolerance of *Serpula lacrymans* to copper-based wood preservatives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 173–177.
- Takao, S. (1965). Organic Acid Production by Basidiomycetes: I. Screening of Acid-Producing Strains. *Applied Microbiology*, 13(5), 732–737.
- Wagenfuhr, R. (2007). *Holzatlas*. Fachbuchverlag.
- Willeitner, H. (2001). Current national approaches to defining retentions in use. COST E22.
- Žigon, J., Todorović, D., Pavlič, M., Petrič, M., & Dahle, S. (2020). Vpliv izbranih parametrov obdelave lesa z atmosfersko plazmo na proces obdelave in omočljivost lesa. *Les/Wood*, 69(1), 71–84. DOI: <https://doi.org/10.26614/les-wood.2020.v69n01a05>