

GDK: 841(045)=863

Prispelo / Received: 08. 06. 2006

Sprejeto / Accepted: 29. 06. 2006

Pregledni znanstveni članek

Scientific review paper

IZPIRANJE BAKER-ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV IZ LESA

Miha HUMAR¹

Izvleček

Baker-etanolaminski zaščitni pripravki za les uspešno nadomeščajo klasične pripravke na osnovi bakra in kroma. V prispevku so opisani osnovni mehanizmi vezave, podrobneje pa je predstavljen nekaj dejavnikov, ki vplivajo na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. To so sestava in koncentracija pripravka, čas in temperatura vezave, uporabljena drevesna vrsta in postopek zaščite. Številni rezultati kažejo, da etanolamin bistveno izboljša vezavo bakrovih učinkovin v les, po drugi strani pa kasneje lahko povzroči tudi depolimerizacijo lesnih polioz, kar se kaže v intenzivnejšem izpiranju bakra iz lesa.

Ključne besede: zaščita lesa, bakrovi pripravki, amini, etanolamin, vezava, izpiranje, fungicidnost

LEACHING OF COPPER-ETHANOLAMINE BASED PRESERVATIVES FROM WOOD

Abstract

Copper-ethanolamine based preservatives are successfully replacing classical copper-chromium based preservative solutions. In this paper, the proposed fixation mechanisms are described. Additionally, basic facts that influence copper leaching from wood are elucidated: composition and concentration of solutions, time and temperature of fixation as well as wood species and treatment method used. The results show that addition of ethanolamine significantly improves copper fixation, but can on the other hand cause depolymerisation of wood polymers, which results in increased leaching of copper.

Key words: wood preservation, copper based preservatives, amines, ethanolamine, fixation, leaching, fungicidal properties

UVOD

INTRODUCTION

Bakrovi pripravki se zaradi ugodnega razmerja med ceno in učinkovitostjo uporabljajo za zaščito lesa že skoraj 250 let (RICHARDSON 1997). V preteklosti so bakrove učinkovine zaradi boljše vezave v les kombinirali s kromovimi solmi (WILKINSON 1979), danes pa je uporaba kromovih spojin za zaščito lesa zaradi potencialne rakotvornosti (BARCELOUX 1999) vedno bolj omejena ali celo prepovedana (BPD (98/8/EC) 1998). Pričakujemo, da bo uporaba spojin kroma za zaščito lesa v prihodnjih letih močno upadla. V številnih bakrovih zaščitnih pripravkih za les so zato kromove spojine že danes nadomestili amini. Še posebej se je izkazal etanolamin, ki se že uporablja v številnih komercialnih bakrovih pripravkih za les (CAO / KAMDEM 2004; HUMAR / POHLEVEN 2005).

Kljub temu da se baker-etanolaminski pripravki za zaščito lesa uporabljajo že skoraj dve desetletji, podroben mehanizem vezave teh pripravkov v les še ni pojasnjen. Les je rahlo kisel substrat in večina reakcij poteče med karboksilnimi skupinami lignina ter polioz in etanolaminom. V literaturi je moč zaslediti naslednje možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov:

- izmenjava ligandov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloz, pri tem pa se sprosti ena ali več molekul amina (THOMASON / PASEK 1997);
- med impregnacijo se zaradi spremembe vrednosti pH nevtralni kompleksi bakra in etanolamina nabijejo ter reagirajo s karboksilnimi in hidroksilnimi skupinami lignina in polioz;

¹ doc. dr. M. H., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina C. VIII/34, Ljubljana, e: miha.humar@bf.uni-lj.si

- nastanek vodikovih vezi med amsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (THOMAS / KRINGSTAD 1971, WALKER *et al.* 1993);
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko amini odparijo iz lesa (HARTFORD 1972).

Zadnja razlaga pojasni del fiksacije pri zaščitnih sredstvih na osnovi močno hlapnega amoniaka, pri zaščitnih sredstvih na osnovi manj hlapnih aminov, z višjim vreliščem, pa omejnjeni mehanizem ne velja za bistvenega. Pri lesu, impregniranem s pripravki na osnovi etanolamina, so dokazali, da ves etanolamin iz lesa ne izpari, temveč ga del reagira tudi z lesom, del pa ostane koordiniran na baker (HUMAR / PETRIČ 2000).

Vrednost pH-raztopine ima pomembno vlogo tudi pri vezavi bakrovih zaščitnih pripravkov na osnovi aminov. Od vrednosti pH-pripravka je namreč odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in amskim kompleksom bakra. Absorpcija bakra je pri višjih vrednostih pH pripravka večja kot pri nižjih. Pri višjih vrednostih pH se zaščitno sred-

stvo tudi enakomerneje porazdeli po celični steni (COOPER 1998, ZHANG / KAMDEM 2000a).

V tem prispevku so opisani nekateri dejavniki, ki vplivajo na učinkovitost vezave baker-etanolaminskih pripravkov v les: sestava pripravka, koncentracija, temperatura med fiksacijo, čas vezave, uporabljena drevesna vrsta oziroma tip vode za izpiranje in postopek zaščite.

VPLIV SESTAVE IN KONCENTRACIJE BAKER-ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA INFLUENCE OF COMPOSITION OF A COPPER-ETHANOLAMINE FORMULATION AND CONCENTRATION ON COPPER LEACHING FROM WOOD

Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les je navadno slabša od vezave klasičnih zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in kroma. Iz vzorcev, impregniranih s pripravki na osnovi bakra in kroma, se v povprečju izpere med 0,1 in 0,5

Preglednica 1: Izpiranje bakrovih učinkovin ($c_{Cu} = 1\%$) iz impregniranih vzorcev, določeno v skladu z metodo SIST EN 1250, ter izgube mas impregniranih in izpranih smrekovih vzorcev (SIST EN 84), izpostavljenih delovanju lesnih gliv v skladu z metodo mini blok za osem tednov. Standardni odkloni so podani v oklepajih (HUMAR *et al.* 2005, HUMAR *et al.* 2007, GORŠE 2005).

Table 1: Leaching of copper ingredients ($c_{Cu} = 1\%$) from impregnated specimens determined according to the standard procedure (SIST EN 1250) and mass losses of impregnated and leached (SIST EN 84) Norway spruce wood specimens exposed to wood decay fungi according to mini block procedure. Standard deviations are given in the parenthesis (HUMAR *et al.* 2005, HUMAR *et al.* 2007, GORŠE 2005).

Zaščitni pripravek <i>Preservative solution</i>	Sestava zaščitnega pripravka <i>Composition of preservative solution</i>						Delež izpranega Cu (%) <i>Percentage of leached Cu (%)</i>	Izguba mase (%) <i>Mass loss (%)</i>		
	Cu sulfat <i>Cu sulfate</i>	Etanolamin <i>Ethanolamine</i>	Oktanojska kislina <i>Octanoic acid</i>	Borova kislina <i>Boric acid</i>	*Quat	<i>Gloeophyllum trabeum</i>		<i>Antrodia vaillantii</i>	<i>Trametes versicolor</i>	
Cu	X					48,2 (1,5)	14,4 (4,3)	27,2 (3,1)	2,2 (0,2)	
CuE	X	X				3,5 (0,2)	9,3 (3,3)	29,8 (4,3)	1,0 (0,5)	
CuEO	X	X	X			2,4 (0,3)	1,4 (0,4)	20,9 (4,2)	1,3 (0,2)	
CuEOB	X	X	X	X		3,2 (0,1)	1,5 (0,3)	20,5 (2,3)	1,1 (0,4)	
CuEOBQ	X	X	X	X	X	4,1 (0,4)	0,4 (0,4)	0,2 (0,1)	0,4 (0,1)	
Kontrola / <i>Control</i>						/	32,1 (5,6)	20,1 (3,7)	18,4 (4,1)	

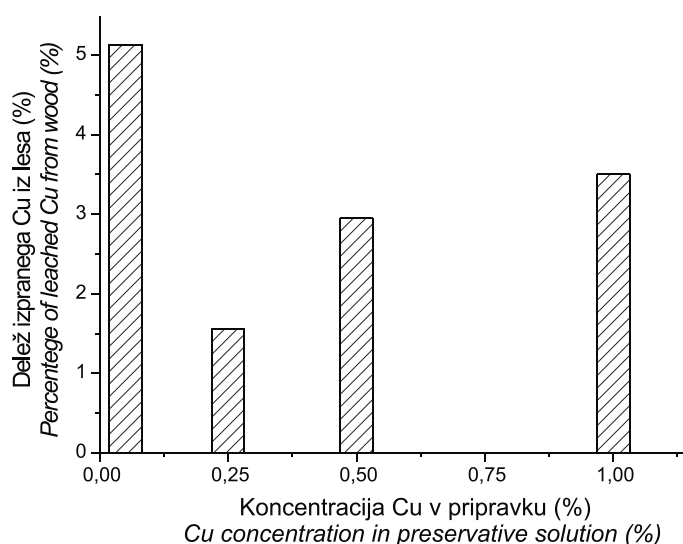
* Kwartarna amonijeva spojina / *Quaternary ammonium compound*

% navzetega bakra. Po drugi strani pa je izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa, zaščitene s pripravki na osnovi bakra in etanolamina, mnogo višje (1,6–20 %) (HUMAR *et al.* 2005). Vezavo bakrovih spojin lahko močno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Na splošno velja: nižja so razmerja, boljša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih molsko razmerje med bakrom in etanolaminom znaša med 1 : 2,5 do 1 : 6 (ZHANG / KAMDEM 2000b). To razmerje je odvisno od vira bakra in dodanih kobiocidov ter drugih aditivov. Kobiocidi v pripravku večinoma negativno vplivajo na vezavo bakrovih učinkovin (preglednica 1). Razlogov za to si ne znamo v celoti pojasniti. Sekundarni biocidi pa so nujno potrebni v lesu, da zagotovimo ustrezno zaščito tudi pred najodpornejšimi lesnimi glivami. Najpogosteje se kot sekundarni biocid uporabljajo borove spojine. Navadno pa borove spojine v pripravku niso dovolj, zato je v večini komercialnih pripravkov poleg bakra, etanolamina in bora moč zaslediti še kvartarne amonijeve spojine ali triazole. Le ta kombinacija učinkovito zaščiti les tudi pred najodpornejšimi lesnimi glivami (HUMAR / ŽLINDRA / POHLEVEN 2007).

Presežek etanolamina bistveno poslabša vezavo baker-etanolaminskih kompleksov v les, kajti med reakcijo etanolamina z lesom nastanejo prosti radikali, ki depolimerizirajo predvsem lignin (PETRIČ *et al.* 2004). Med izpiranjem se

ti depolimerizirani fragmenti lignina izperejo iz lesa, zato se masa lesa po izpiranju zmanjša (HUMAR *et al.* 2003). Med fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov del aktivnih učinkovin reagira tudi z depolimeriziranimi lesnimi fragmenti, ki jih med izpiranjem izlužimo iz lesa (HUMAR *et al.* 2007). Mehanizem depolimerizacije ligninskih makromolekul z etanolaminom še ni v celoti pojasnjen. Znano pa je, da lignin cepi predvsem β -aril etrske vezi (WALIS 1976, CLAUS *et al.* 2004). Zaradi tega se po vsej verjetnosti poslabšajo tudi mehanske lastnosti lesa, impregniranega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina.

Poleg sestave zaščitnih pripravkov ima na vezavo v les velik vpliv tudi koncentracija zaščitnih pripravkov. Najboljšo fiksacijo smo določili pri pripravkih, ki so vsebovali 0,25 % Cu. Če smo testirali les, impregniran z nižjimi ali višjimi koncentracijami, se je iz lesa izlužil večji delež bakra (slika 1). Razlogov za te razlike je več. Ko smo les impregnirali z manj koncentriranimi pripravki, se je zaradi velike pufrske kapacitete lesa (Albert *et al.* 1999) pH sistema pomaknil od bazičnih proti nevtralnim vrednostim, kar se kaže v slabši vezavi v les. Po drugi strani pa, če v les vnesemo preveliko količino bakrovih učinkovin, zmanjka reakcijskih mest v lesu, zato se del bakrovih učinkovin le obori v celičnih lumnih, ko se les posuši. Zaradi slabših interakcij z lesom so te bakrove spojine bolj dovzetne za izpiranje kot tiste, ki so kemijsko ve-



Slika 1: Izpiranje bakrovih učinkovin iz smrekovine, zaščitene s pripravkom na osnovi bakra in etanolamina v odvisnosti od koncentracije Cu v vodni raztopini (HUMAR *et al.* 2007)

Fig. 1: Leaching of copper ingredients from Norway spruce wood specimens impregnated with copper ethanolamine wood preservatives in dependence to Cu concentration in preservative solutions (HUMAR *et al.* in print)

zane na lesne polimere. Na slabšo vezavo pripravkov z višjo koncentracijo v les vpliva tudi etanolamin. V bolj koncentriranih pripravkih ga je več, zato je večja verjetnost, da pride do depolimerizacije lignina in s tem povezanega povečanega izpiranja iz lesa.

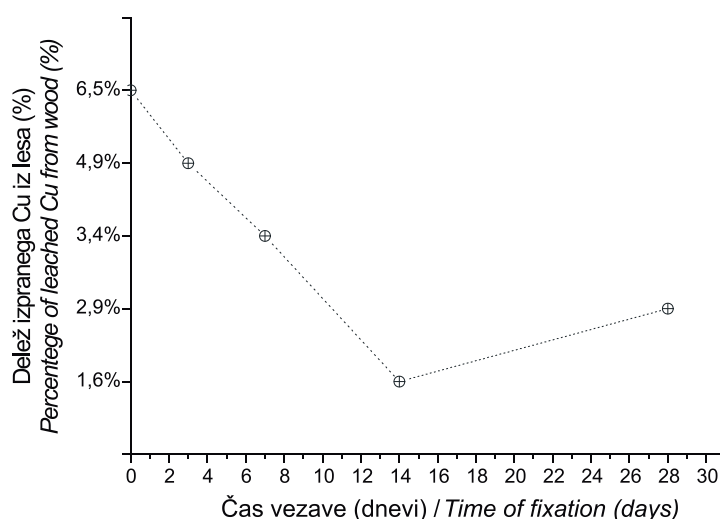
VPLIV TIPA VODE NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA INFLUENCE OF WATER PROPERTIES ON COPPER LEACHING FROM WOOD

Lastnosti vode za izpiranje ne vplivajo bistveno na izluževanje bakrovih biocidov iz lesa. Ne glede na to, ali za izpiranje uporabimo destilirano, rečno, morsko ali navadno vodovodno vodo, je izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa, impregniranega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina, primerljivo. Edina bistvena razlika nastopi pri impregniranem lesu, ki ga izpiramo z barjansko vodo, bogato s huminsko kislino. Kisla voda (pH = 2,5) in močna afiniteta huminske kisline do tvorbe kompleksov s kovinami (CHEN / WU 2004) sta močno pospešila izpiranje bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa (HUMAR *et al.* 2006). Primerljivi vplivi huminske kisline na izpiranje bakrovih učinkovin so značilni tudi za les, impregniran s pripravki na osnovi bakra in kroma (COOPER *et al.* 2000).

VPLIV ČASA IN TEMPERATURE FIKSACIJE NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA

INFLUENCE OF TIME AND TEMPERATURE OF FIXATION ON COPPER LEACHING FROM WOOD

Vezava zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina je bistveno hitrejša kot vezava pripravkov na osnovi bakra in kroma (RICHARDSON 1993). Takoj po končani impregnaciji se je iz lesa izpralo le 6,5 % navzetega bakra. Po drugi strani pa se iz lesa, impregniranega s pripravki na osnovi bakra in kroma, takoj po impregnaciji izpere kar 32 % Cu (HUGHES 1999). Najboljšo vezavo bakrovih pripravkov v les smo opazili 14 dni po impregnaciji, ko se je iz lesa izpralo le 1,5 % bakra. Po štirih tednih vezave pa se je vezava poslabšala. Iz lesa se je po štirih tednih kondicioniranja izpralo skoraj še enkrat več bakrovih učinkovin (2,9 %) kot po dveh tednih vezave (slika 2). Podobne rezultate je moč zaslediti tudi v literaturi (KLINAR / HUMAR / POHLEVEN 2003). Menimo, da se tudi v tem primeru glavni vzrok za povečano izpiranje skriva v prostem etanolaminu. Prosti etanolamin povzroča nastanek prostih radikalov v lesu, ki sčasoma poslabšujejo vezavo bakrovih pripravkov v les. Domnevamo, da je depolimerizacija



Slika 2: Vpliv časa fiksacije na izpiranje bakrovih učinkovin iz smrekovih vzorcev, impregniranih s pripravkom na osnovi bakra in etanolamina ($c_{Cu} = 0,5\%$) (GOLEŽ 2006)

Fig. 2: Influence of time of fixation on leaching of copper ingredients from Norway spruce wood specimens impregnated with copper-ethanolamine based preservative solutions ($c_{Cu} = 0.5\%$) (GOLEŽ 2006)

lesa zaradi delovanja teh radikalov relativno počasna in je zato njen vpliv v prvih tednih prekrit. Zato se po vsej verjetnosti njen vpliv izkaže šele po štirih tednih fiksacije. Verjetno se depolimerizacija lignina sčasoma nekoliko ustali, vprašanje pa je, ali smo po štirih tednih fiksacije dosegli stabilno stanje, ali se učinkovitost vezave v les s časom še poslabšuje. Poleg tega bi bilo zelo zanimivo ovrednotiti, kako nihanje vlažnosti lesa vpliva na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov.

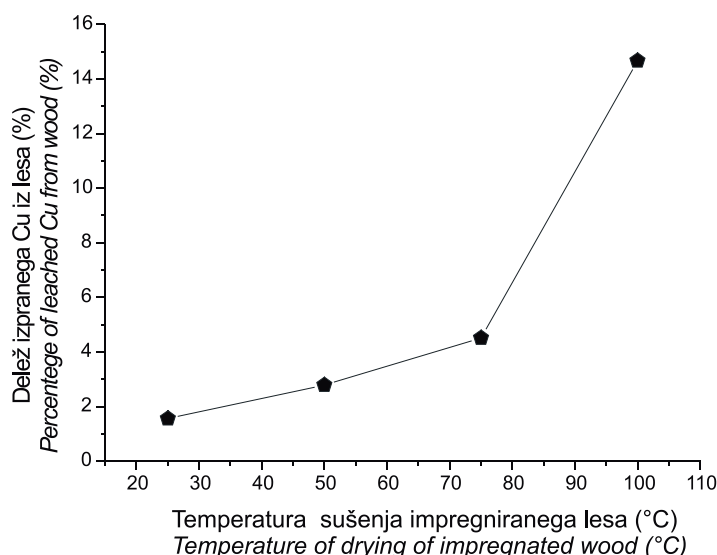
V nasprotju s pripravki na osnovi bakra in kroma (RICHARDSON 1993), povišana temperatura negativno vpliva na vezavo pripravkov, ki vsebujejo baker in etanolamin. Iz vzorcev, impregniranih s pripravkom na osnovi bakra in etanolamina ($c_{Cu} = 0,25\%$), sušenih pri sobni temperaturi, se je izpralo 1,6 % bakrovih spojin, medtem ko se je iz vzorcev, sušenih pri 103 °C, izpralo skoraj desetkrat več bakra (14,7 %) (KARLO 2006). Podobno, kot sem že opisali, je eden izmed razlogov za slabšo vezavo bakra v impregniranem lesu etanolamin. Depolimerizacija lignina poteka pri višjih temperaturah bistveno hitreje kot pri sobni temperaturi (CLAUS *et al.* 2004), kar se kaže tudi v večjem izpiranju bakra iz lesa (slika 3). Drugi razlog, ki pojasnjuje negativni vpliv temperature na fiksacijo bakrovih pripravkov, je dejstvo, da je za dobro fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov potrebna

ustrezno visoka vlažnost lesa (CAO / KAMDEM 2004). Če voda iz lesa prehitro izhlapi, je vezava Cu v les slabša. Med sušenjem pri 103 °C je večina vode relativno hitro izhlapela iz lesa, kar se pozna tudi na slabši fiksaciji v les.

VPLIV DREVESNE VRSTE NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA

INFLUENCE OF WOOD SPECIES ON COPPER LEACHING FROM WOOD

Baker-etanolaminski pripravki se ne vežejo v vse lesne vrste enako učinkovito. Najboljšo vezavo smo ugotovili pri smrekovini, najslabšo pa pri bukovih vzorcih. Razlike med bukovimi in smrekovimi vzorci so večje pri bolj koncentriranih pripravkih, pri manj koncentriranih pa je vezava v les primerljiva, ne glede na to, katero drevesno vrsto smo uporabili (slika 4). Kot je bilo že večkrat omenjeno, je po vsej verjetnosti glavni vzrok za povečano izpiranje etanolamin. Znano je, da se v ligninu cepi predvsem β -aril etrske vezi (WALIS 1976, CLAUS *et al.* 2004). V ligninu bukovine je večji delež β -aril etrskih vezi kot v smrekovem ligninu (ADLER 1977), kar se kaže tudi v bolj intenzivni depolimerizaciji bukovega lesa in posledično večjem izpiranju bakrovih učinkovin.



Slika 3: Izpiranje pripravkov na osnovi bakra in etanolamina ($c_{Cu} = 0,25\%$) iz smrekovine v odvisnosti od temperature med fiksacijo (KARLO 2006)

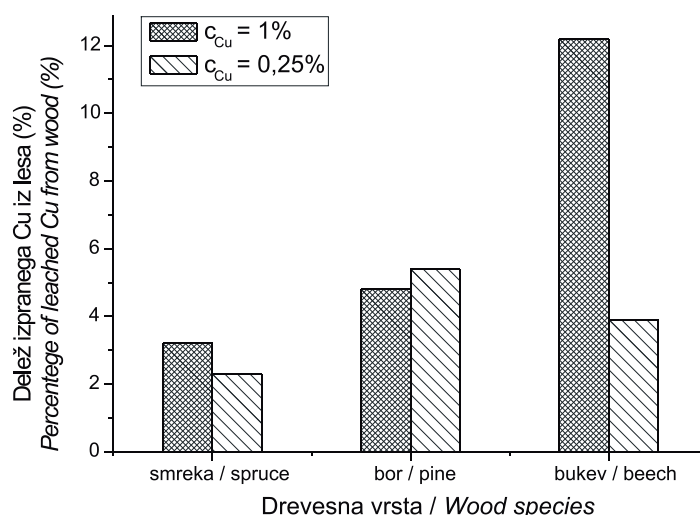
Fig. 3: Leaching of copper-ethanolamine based wood preservatives ($c_{Cu} = 0.25\%$) from Norway spruce wood specimens in dependence on temperature of fixation (KARLO 2006)

VPLIV POSTOPKA ZAŠČITE NA IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA

INFLUENCE OF METHOD OF TREATMENT ON COPPER LEACHING FROM WOOD

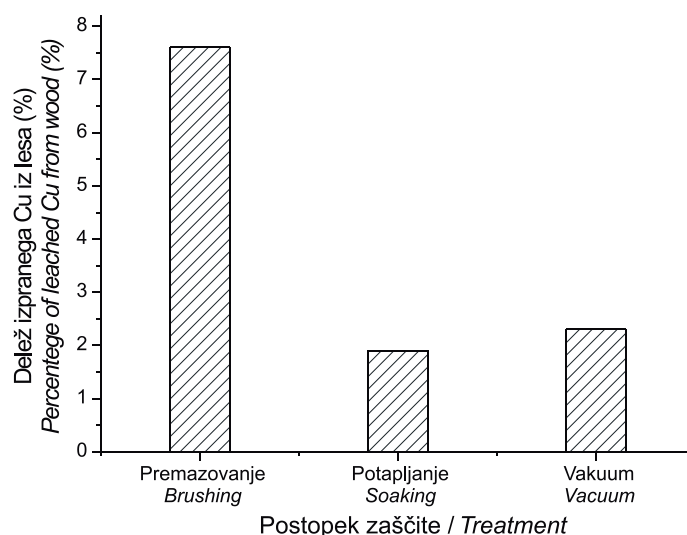
Tudi postopek, s katerim smo vnesli baker-etanolaminske pripravke v les, vpliva na kvaliteto fiksacije. Načeloma se iz

premazanih vzorcev izpere večji delež bakrovih učinkovin kot iz vakuumsko impregniranih ali potapljanih vzorcev (slika 5) (HUMAR *et al.* 2007). Najmanj bakra se izloča iz vzorcev, ki smo jih 24 ur potapljali v vodni raztopini bakra in etanolamina. Razlogov za to je verjetno več. Med potapljanjem je v les zaradi relativno počasne difuzije prodrlo manj biocidnih pripravkov kot med vakuumsko impregnacijo, zato je bilo bakrovim učinkovinam na voljo dovolj reakcijskih mest. Po-



Slika 4: Izpiranje bakra iz vzorcev, vakuumsko impregniranih s pripravki na osnovi bakra in etanolamina v odvisnosti od uporabljenih lesnih vrst (HUMAR *et al.* 2007)

Fig. 4: Leaching of copper from specimens vacuum impregnated with copper-ethanolamine based aqueous solutions in dependence from wood species used (HUMAR *et al.* 2007)



Slika 5: Vpliv postopka zaščite na izpiranje bakra iz smrekovine, zaščitene s pripravkom na osnovi bakra in etanolamina ($c_{Cu} = 0,25\%$) (HUMAR *et al.* 2007)

Fig. 5: Influence of treatment method on leaching of copper-ethanolamine preservatives from specimens made of Norway spruce wood ($c_{Cu} = 0.25\%$) (HUMAR *et al.* 2007)

leg tega so bili potapljeni vzorci v vodnem okolju 24 ur. V prejšnjih odstavkih sem že omenili, da zaščitni pripravki na osnovi bakra in etanolamina za dobro vezavo v les potrebujejo vodno okolje (CAO / KAMDEM 2004). Verjetno je lahko tudi to eden izmed razlogov za boljšo vezavo bakra v les, ki je bil med potapljanjem v vodnem okolju 24 ur, v primerjavi z vakuumsko impregniranim lesom, ki se je v zaščitnem pripravku namakal le dve uri, po tem pa se je površina vzorcev že pričela sušiti.

ZAKLJUČKI

CONCLUSIONS

Etanolamin je ena izmed ključnih sestavin bakrovih pripravkov v lesu, ki omogoča hitro in učinkovito vezavo bakrovih pripravkov v les. Menim, da bo etanolamin skupaj z dodatki v prihodnosti v celoti nadomestil krom kot fiksativ v bakrovih pripravkih.

Če pa je v zaščitnem pripravku preveč etanolamina, le-ta povzroči depolimerizacijo lignina, kar se kaže v povečanem izpiranju bakrovih pripravkov iz lesa. Etanolamin še posebej pospeši razgradnjo lignina pri višjih temperaturah, bolj koncentriranih pripravkih in lesu listavcev.

POVZETEK

SUMMARY

Cu-ethanolamine based preservatives are currently the most important alternatives for classical chromated-copper formulation. However, emissions of Cu from wood, impregnated with copper-ethanolamine based preservatives, are still higher compared to emissions from wood, preserved with copper-chromium based preservatives.

The most important weaknesses of copper-amine preservatives is quite high leaching compared to leaching from wood protected with classical copper-chromium preservatives. Emissions of the copper from wood, impregnated with copper-amine preservatives, can be reduced with the proper copper-amine molar ratio and addition of different hydropho-

bic agents. Octanoic acid is one of the chemicals that significantly decrease copper leaching from wood. This carboxylic acid has multiplicative effect, beside hydrophobic, there are new less water soluble complexes formed between copper-amine and octanoic acid in the preserved wood what decreases leaching as well. Additionally, octanoic acid has fungicidal effect itself, which results in improved quality of impregnated wood.

Leaching of copper from copper impregnated wood is significantly affected by concentration of a preservative, method of preservation and wood species. The lowest leaching rates were generally determined at Norway spruce wood specimens among different species and the highest ones at beech wood. This fact seems very promising, considering that Norway spruce is one of the most important nondurable species in Central Europe. Furthermore, copper leaching is significantly affected by concentration of active ingredients. Lower leaching was determined at specimens treated with preservative solutions of the lowest biocide concentration. Increased temperature of fixation increases copper leaching as well. Additionally, copper leaching depends on a method of treatment. Brushing resulted in higher leaching in comparison to vacuum impregnation or soaking procedure.

On the one hand, ethanolamine significantly improves copper fixation, whereas on the other hand free ethanolamine causes a lot of problems. Ethanolamine in solutions of higher concentration and at higher temperatures depolymerise lignin, and afterwards a part of copper/ethanolamine/lignin complexes can be cut from the wood structure and leached from wood. Depolymerisation of lignin is due to ethanolamine particularly expressed at beech wood treated with preservative solutions of higher concentrations.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENTS

Raziskavo je omogočila Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije s sofinanciranjem projektov L4-6209-0481 in L4-7163-0481.

LITERATURA REFERENCES

- ADLER, E., 1977. Lignin Chemistry-Past, Present and Future. Wood science and technology 11:169-218.
- ALBERT, L., NEMETH, I., HALASZ, G., KOLOSZAR, J., VARGA, S.Z., TAKACS, L., 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus sylvatica L.*) wood. Holz als Roh- und Werkstoff 57: 75-76.
- BARCELOUX, D.G., 1999. Chromium. Clinical Toxicology 37: 173-194.
- Biocidal Products Directive (98/8/EC), 1998. Official Journal of the European Communities L 123, 1-63.
- CAO, J., KAMDEM, D.P., 2004. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated Southern yellow pine (*Pinus spp.*). Holzforschung 58: 32-38.
- CHEN, J.P., WU, S., 2004. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science 280: 334-342.
- CLAUS, I., KORDSACHIA, O., SCHRÖDER, N., KARSTENS, T., 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. Holzforschung 58: 573-580.
- COOPER, P.A., JEREMIC, D., TAYLOR, J.L., UNG, Y.T., 2000. Effect of humic acid on leaching of CCA from treated wood and coworkers influence of humic acid. The International Research Group on Wood Preservation: IRG/WP 00-50151, 13 s.
- COPPER, P.A., 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre science 30: 382-395
- DAHLGREN, S.E., HARTFORD, W.H., 1972. Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Part I. pH behaviour and general aspects of fixation. Holzforschung 26: 62-69.
- GOLEŽ, B., 2006. Vpliv časa fiksacije na izpiranje zaščitnih pripravkov za les na osnovi bakra. Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana, Visokošolske (strokovne) diplomske naloge, 45 s.
- GORŠE, M., 2005. Vpliv alkilamonijevega klorida na vezavo in učinkovitost bakrovih pripravkov. Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana, Visokošolske (strokovne) diplomske naloge, 57 s.
- HARTFORD, W.H., 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- 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.
- HUMAR, M., KALAN, P., ŠENTJURC, M., POHLEVEN, F., 2005. Influence of carboxylic acids on fixation of copper in wood impregnated with copper amine based preservatives. Wood science and technology 39: 685-693 .
- HUMAR, M., PETRIČ, M., 2000. Etanolamin v zaščitenem lesu. Zbornik gozdarstva in lesarstva 61: 143-159.
- HUMAR, M., PETRIČ, M., POHLEVEN, F., DESPOT, R., 2003. Upgrading of spruce wood with ethanolamine treatment. Holz als Roh- und Werkstoff 61: 29-34
- HUMAR, M., POHLEVEN, F., 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les 57: 57-62
- 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: 578-583
- HUMAR, M., ŽLINDRA, D., POHLEVEN, F., 2006. Influence of water properties on leaching of copper-based preservatives from treated wood, Wood research, 51: 69-76
- KARLO, D., 2006. Vpliv temperature na fiksacijo zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina. Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana, Visokošolske (strokovne) diplomske naloge, 52 s.
- KLINAR, A., POHLEVEN, F., HUMAR, M., 2003. Elaborat atestiranja izpirljivosti bakra in bora iz lesa impregniranega s sredstvom Kuprofluorin, Biotehniška fakulteta – Oddelek za lesarstvo, 8 s.
- PETRIČ, M., KRIČEJ, B., HUMAR, M., PAVLIČ, M., TOMAŽIČ, M., 2004. Patination of cherry wood and spruce wood with ethanolamine and surface finishes. Surf. coat. int., Part B, Coat. Trans 87:149-156
- RICHARDSON, B.A., 1993. Wood Preservation. Second edition. E & FN Spon, London, 226 s.
- RICHARDSON, H.W., 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122 s.
- THOMAS, R.J., KRINGSTAD, K.P., 1971. Holzforschung, 25: 143-152.
- THOMASON, S.M., PASEK, E.A., 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper adsorption. The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP 97-30161, 14 s.
- WALLIS, A.F.A., 1976. Reaction of lignin model compounds with ethanolamine, Cellulose Chemistry and Technology, 10: 345-355
- WALKER, J.C.F., BUTTERFIEL, B.G., HARRIS, J.M., LANGRISH, T.A.G., UPRICHARD, J.M., 1993. Primary wood Processing: Principles and practice, London, Chapman & Hall: 121-151.
- WILKINSON, J.G., 1979. Industrial timber preservation. Associated Buisness Press, London, 478 s.
- ZHANG, J., KAMDEM, D.P., 2000a. EPR analysis of copper amine treated southern pine. Holzforschung, 54: 343-348.
- ZHANG, J., KAMDEM, D.P., 2000b. Interactions of copper-amine with southern pine: retention and Migration. Wood and Fiber Science, 32: 332-339.