

BAKIR İÇEREN EMPRENYE MADDELERİNİN ODUNLA OLAN ETKİLEŞİMİ

Ali TEMİZ

Ümit C. YILDIZ

KTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Müh. Bölümü 61080 TRABZON

Engin D. GEZER

Kafkas Üniversitesi, Artvin Orman Fakültesi, 08000 ARTVİN

Sibel YILDIZ

Eylem DİZMAN

KTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Müh. Bölümü 61080 TRABZON

Geliş Tarihi: 30.11.2004

Özet: Bakır, mantarlara karşı sahip olduğu yüksek orandaki zehirlilik etkisinden dolayı, son 50 yıldır emprenye endüstrisinde pek çok odun koruma formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır içeren emprenye maddeleriyle odun arasındaki etkileşim, hem emprenye maddesinin performansı hem de bu maddelerin çevresel etkileri bakımından önemlidir. Bakır, odunda olası bakır-selüloz kompleksi, bakır-lignin kompleksi ve kristal veya amorf inorganik/organik bakır bileşikler formalarında bulunabilir.

Bu derleme çalışmasında; bakırın odunla olan etkileşimi, bakır adsorpsiyonunu etkileyen faktörler ve emprenyeli odundaki bakır formları irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır içeren emprenye maddeleri, Bakır adsorpsiyonu, Odundaki bakır formları

INTERACTION OF COPPER BASED PRESERVATIVES WITH WOOD

Abstract: Copper is highly toxic to fungi and the element is widely used in many preservative formulations over 50 years. The interactions of wood and copper-based preservatives impact both the performance and the environment aspects of treated wood. Copper might be present in treated wood as copper-cellulose complex, copper-lignin complex, and crystalline or amorphous inorganic/organic copper compounds.

In this review; it was aimed to investigate the interactions of wood and copper-based preservatives, Copper Adsorption factors and copper forms in treated wood

Keywords: Copper-based wood preservatives, Copper adsorption, copper forms in treated wood.

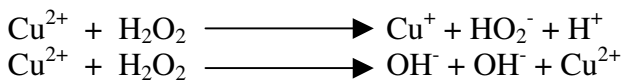
1. GİRİŞ

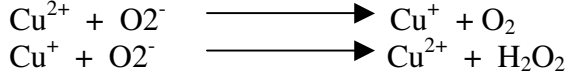
Bakır, odun tahripçisi mantarlara karşı yüksek zehirlilik etkisine sahip olmakla birlikte toprakla temasta yıkanması, *Postia placenta* gibi odun tahripçisi mantarlar tarafından tolere edilebilmesi ve emprenye işlemi sırasında tesisatta korozyona neden olmasından dolayı genellikle diğer metallerle veya tamamlayıcı maddelerle birlikte kullanılmaktadır (1).

Mantarlara karşı kullanılan odun koruyucu kimyasalların pek çoğu, ya asetil koenzim oluşumunun engellenmesi (CoA) ya da respiratory zincir formülasyonlarının engellenmesi yoluyla etkileşime girmektedir (2, 3). Bakır içeren emprenye maddeleri ise, DNA'nın modifikasyonu ve bakır iyonları tarafından oluşturulan yüksek aktiviteye sahip serbest radikal oluşumuyla metal-enzim etkileşimini sağladıkları düşünülmektedir (3).

Süperoksit radikaller (O_2^-) ve H_2O_2 pek çok biyolojik sistemler tarafından oluşturulmaktadır. Bunlar düşük katılımla biyomoleküllerle reaksiyona girdiği için zararsız olup spesifik enzimler tarafından da uzaklaştırılabilir. Serbest Cu^{2+} iyonları, O_2 ve H_2O_2 'yi katalize edip yüksek reaktiviteye sahip (373 kJ/mol^{-1}) hidroksil radikaline ($OH^\cdot$) dönüştürebilir. Sistemde hidroksil radikalının bulunması, kontrol edilemeyen oksidasyon işlemlerine neden olmaktadır. Bu nedenle biyolojik hücreler, metal iyonlarını daha az reaktif kısımlarda oldukça yüksek bağlanmayla tutmaktadırlar.

Küprik tuzların, O_2^- ve H_2O_2 'la reaksiyonları aşağıdaki gibidir:





Serbest küprik iyonlarının sistemde bulunması, oldukça reaktif olan hidroksil radikallerinin ($\text{OH}^\cdot$) oluşumunu sağlamaktadır. Oluşan bu hidroksil radikalleri protein moleküllerine zarar verebilmektedir. Fungisit olarak bakır iyonu (+2 değerliliğinde) DNA ve enzimlere zarar verebilen reaktivitesi yüksek serbest radikal oluşumuna neden olabilmektedir (3).

2. BAKIR İÇEREN EMPRENYE MADDELERİYLE ODUN ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLER

Bakır içeren emprenye maddeleriyle odun arasındaki etkileşim, hem emprenye maddesinin performansı hem de çevresel etkileri bakımından önemlidir (3). Odunun selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi kompleks yapılardan oluşması ve değişik reaktif grupları içermesi (karbonil, eter, asit, hidroksil) nedeniyle ağaç türleri arasında yapısal farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıklar kimyasal maddelerin odundaki fiksasyonunu etkilemektedir (1). Bakır içeren emprenye maddeleri ile odun bileşenleri arasındaki kimyasal ve/veya fiziksel etkileşimler yoğun bir biçimde araştırılmış ve bakırın fiksasyon mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır (3 - 9).

2.1. İyon-Değişim Teorisi

Odun, yapısında çeşitli iyonlanabilir fonksiyonel gruplar içermektedir. Hemiselülozdaki karboksilik asit grupları, nötral veya zayıf asidik şartlarda, lignindeki fenolik gruplar ise pH'nın 10'un yukarısında olduğu durumlarda ve selülozdaki alkolik hidroksil gruplarıysa güçlü alkali koşullarda iyonlanabilir (3). Tüm bu fonksiyonel gruplar, metal iyonları içeren emprenye maddeleriyle emprenye edildiğinde potansiyel iyon değişim merkezlerini oluşturmaktadır. İyon değişim reaksiyonları hızlı reaksiyon olarak tanımlanmaktadır (3, 10).

Çözeltinin pH değeri, iyon değişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Odunun iyon değişim kapasitesi, çözeltinin pH'ına bağlıdır. pH odundaki zayıf asit gruplarının ayrımını kontrol etmektedir. Odundaki asit gruplarının farklı pKa değerleri bulunmakta olup karboksilik grupların pKa değeri 4 civarında, fenolik grupların 10-12, alkolik grupların 13-15 civarında değişmektedir.

Düşük veya nötr pH koşullarında, odundaki karboksilik asit grupları ayrışmaktadır. Odun hücre çeperinde bulunan hemiselülozlardaki karboksilik asit grupları katyon değişiminden sorumludurlar (3, 4). pH'nın 10'un üstüne çıktığı durumlarda lignindeki fenolik gruplar iyon değişiminde etkin merkezler haline gelebilmektedir (1, 3, 11). Lebow ve Morrell (1993) yaptıkları çalışmada odun ekstraktiflerindeki fenolik grupların da bakırın iyon değişimlerini sağlanabileceği alanlar olarak belirtmişlerdir (12).

CuSO_4 'ün sulu çözeltisi ile odun emprenye edildiğinde, bakır miktarının büyük çoğunluğunun lignin asitleri tarafından iyon değişimi yoluyla ve hemiselüloz üronik asitleri tarafından absorbe edilmektedir (1, 8). Lignindeki fonksiyonel karboksilik asit gruplarının katyonik fiksasyon mekanizmasının dışında selüloz fiksasyonunda olduğunu bildirilmektedir (1, 9).

Chen ve arkadaşları (1996) metal iyonlarının iyon değişim adsorpsiyonunu iki ampirik modelle (Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon eşitliği) belirtmişlerdir. Bu modeller, metallerin adsorpsiyonunun açıklanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü basit olup sadece iki parametre kullanılarak formüle edilebilmektedir (3, 13). Fakat bu modellerin iki

önemli dezavantajı bulunmakta olup birincisi; pH, metal adsorpsiyonunu önemli oranda etkilemekte olup bu modellerde pH sabit olarak alınmaktadır. Bu nedenle farklı pH değerlerinde ki adsorpsiyonun belirlenmesinde kullanılamaz. İkincisi; ampirik modeller, iyon adsorpsiyonunun temel noktalarının kavranmasında ve adsorpsiyonun nasıl ve niçin gerçekleştiğine açıklayamamaktadır (13). Çeşitli araştırmacılar Langmuir'in tek katmanlı adsorpsiyon izotermi kullanılarak bakır ve kromun odundaki adsorpsiyonunu tanımlamaya çalışmışlardır (3-5, 7). Cooper (1991) bakırın katyon değişim adsorpsiyonunun açıklanmasında Langmuir modelini önermiş olup, odundaki katyon değişim reaksiyonlarının bir sonucu olarak, ortofenoller, pektik ve hemiselüloz bileşenlerinde ki karboksilik asit (glukoronik ve galakturonik asitler), karbonil grupları, asidik hidroksil gruplar ve metoksil grupların varlığını göstermektedir. Bakırın bu çok hızlı ve bir anda meydana gelen reaksiyonu iyon değişimi ile açıklanabilir ve Cr (IV)'nın indirgenmesi sırasında odun bileşenlerinin oksidasyonu sonucu bakırla hızlı bir tepkime vermesiyle sonuçlanır (4, 13).

2.2. Bakır Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

2.2.1. Çözelti pH

pH artışıyla CCA çözeltisinden adsorbe edilen bakır miktarı artış göstermektedir (4, 10, 13). CCA çözeltisinin pH'ı, konsatrasyonuna ve üretiminde kullanılan kimyasalların tipine bağlıdır. Yüksek konsatrasyonlarda, çözeltinin başlangıç pH'ı düşük olmaktadır. Çözelti pH'ının etkisi şu şekilde açıklanabilir; düşük pH'larda yani yüksek orandaki $[H^+]$, adsorpsiyon merkezlerine H^+ bağlanmasını sağlamakta ve bunun sonucunda Cu^{++} adsorpsiyonunda indirgenme meydana gelmektedir. Emprenye sonrası fiksasyon aşamasında, iyon değişimi ve adsorpsiyon sonucu pH'da ani bir artış görülmekte fakat pH artışı zamanla yavaşlama eğilimine girmektedir (13).

Yapılan bir çalışmada, CCA gibi bakır sülfat çözeltisinin pH artışı ile adsorplanan bakır miktarında da artış belirlenmiş olup çözeltide 0.8 pH artışı ile adsorplanan bakır miktarında %0.7'lik bir artış belirlenmiştir (14).

2.2.2. Sıcaklık

Sıcaklığın bakır adsorpsiyonuna etkisi yaygın olarak araştırılmamış olmasına rağmen, yapılan çalışmalarda sıcaklığın, bakır adsorpsiyonuna herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (4, 13, 14). Bununla birlikte, 4 °C ve oda sıcaklığında %2'lik bakır sitrat (CC), $CuSO_4$ ve CCA çözeltileriyle emprenye edilen örneklerde bakır adsorpsiyonunda farklılık belirlenmiştir (14).

Fiksasyon sürecinde ise uygulanan sıcaklık, krom içeren emprenye maddeleri için oldukça önemlidir. Emprenye sırasında ve/veya sonrasında sıcaklık artışı fiksasyon için gereken süreyi oldukça azaltmaktadır. Bunun sonucunda da, emprenye edilen malzemenin depolanması ve kullanım yerine erken zamanda gönderilebilmesini sağlamaktadır. Genel bir ifade olarak, sıcaklık artışıyla CCA ve krom içeren emprenye maddelerinin fiksasyonunu arttırmaktadır (11, 13, 15, 16). Bu nedenle sıcaklığın etkisi ile hızlandırılmış fiksasyon metotları ve kurutma sıcaklıkları (70 °C, 25 °C ve 21 °C) yeni emprenye maddelerinin fiksasyonunu için araştırmacılar tarafından önerilmektedir. Bu çalışmalarda; 70 °C'de %99 fiksasyonun 4 saat içinde, %98 fiksasyonun 5 gün içinde ve %100 fiksasyonun 20 gün içinde gerçekleştiği belirtilmektedir (13, 15, 16).

Diğer taraftan, yüksek sıcaklıkta emprenye maddelerinin kurutulması sırasında direnç kayıpları, emprenye maddelerinin yıkanmasının artması, kullanılan emprenye maddesinin biyolojik etkinliğinde azaltma ve kurutma maliyetlerinde ek giderlere neden olduğu

belirlenmiştir (13, 17). Geleneksel kurutma fırınlarının yanısıra, emprenye sırasında buharlama, MSU işlemi (boş hücre işlemleri sırasında sıcak su veya buharlama), çözeltinin ön işleme ısıtılması ve radyo dalgaları ile ısıtma yöntemleri kullanılarak emprenye maddelerinin fiksasyon oranları belirlenmiştir (13).

2.2.3. Çözelti Konsantrasyonu

Bazı araştırmacılar, çözelti konsantrasyonundaki artışın özellikle düşük bakır konsantrasyonlarında adsorplanan bakır miktarını arttırdığı belirtilmektedir (4, 14). Gray ve Dickinson (1988) ise adsorplanan bakır miktarının çözelti konsantrasyonundan bağımsız veya çok az oranda etkilendiğini belirtmektedir (10). Pizzi (1983) çözelti konsantrasyonu arttıkça, fiksasyon oranı ve odun tarafından adsorplanan emprenye maddesinin toplam miktarını arttırdığı belirtmekte ve özellikle CCA konsantrasyonunda ki artış lignine fikse olan kromun dağılımında değişikliği neden olduğunu bildirmektedir (11).

2.2.4. Odun Ekstraktifler

Lebow ve Morrell (1995) duglas odununda yaptıkları çalışmada, bakır için reaktif bölge olan fenolik ekstraktiflerin yüksek bakır adsorplamaya sahip olduklarını ve toluen ve etanol ekstraksiyonuna tabi tutulan örneklerde bakır adsorpsiyonunda bir azalma olduğunu belirlemişlerdir. Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin, çözünmez fenolik ekstraktiflerin oluşmasına neden olmasından dolayı bakır adsorpsiyonunu arttırdığı belirtilmektedir (18). Pizzi (1983) ise fenolik hidroksil grupların bakır iyonlarını bağlayabildiğini tannenlerin ise emprenye maddelerinin etkinliğini azaltan faktörlerden biri olarak göstermektedir (11, 13).

2.2.5. Odun Türü

Bakır adsorplama miktarına odun türünün etkisi incelendiğinde ise; odundaki lignin miktarı arttığında, absorbe edilen bakır miktarında artış görülmektedir. Bu durum yapraklı ağaçlardaki yumuşak çürüklük problemini ve emprenyesi güç olan (refractory) iğne yapraklı ağaçların düşük performans gösterme nedenini açıklamaktadır. Çünkü, yapraklı ağaçların daha az oranda lignine sahip olması, absorbe edilen bakır miktarını etkilemekte ve syringil ve guaicyl lignin ünitelerinin de mantar saldırılarına karşı daha fazla hassasiyetlerinin olmasından dolayı yapraklı ağaçlarda çürüklük problemi daha fazla bulunmaktadır. Lignin oranının yüksek olduğu durumlarda, bakırın fiksasyonu artmakta ve S₂ tabakasındaki retensiyon miktarı yumuşak çürüklüğe karşı gereken eşik değerinden (treshhold) daha fazla bulunmaktadır (13).

2.3. Emprenyeli Odundaki Bakır Formları

Bakırın mantarlara karşı olan yüksek orandaki etkinliğinden dolayı pek çok emprenye maddesinin formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın odunla olan kimyasal etkileşim performansı üzerine yoğun araştırmalar yapılmasına rağmen bakır-odun etkileşimi tam olarak aydınlatılamamıştır. Bakır, odunda olası bakır-selüloz kompleksi, bakır-lignin kompleksi ve kristal veya amorf inorganik/organik bakır bileşikler formlarında bulunabilir (3, 13).

Odun, bakır sülfat ve bakır sülfat potasyum dikromat karışımıyla emprenye edildiğinde metalik tuzlar selüloz ile etkileşime girerek metal-selüloz kompleksini oluşturmaktadır. Bu oluşum hidrojen bağlanmasıyla gerçekleşmektedir (3).

Yapılan bir çalışmada; bakırın orta lamelde yoğun bir biçimde bulunduğu ve ligninin bakırın adsorplamasında önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır (3, 10).

Pizzi (1982a, 1982b) bakırın orto-dihidroksi fenollerle ve orto-hidroksi metil fenollerle kompleks oluşturabileceğini bildirmektedir (8, 9).

Lebow ve Morrell (1995) duglas odununda ACZA'yla etkileşimini inceledikleri çalışmalarında, fenolik hidroksil gruplarının bakırın bağlanmasında etken olduğunu bildirmektedirler (18).

Yapraklı ve İğne yapraklı ağaç türlerinin yapılarındaki farklılık, emprenye maddesinin performansını etkileyebilmektedir. İğne yapraklı ağaçlar, yapraklı ağaçlara göre daha fazla oranda lignin içermekte olup iğne yapraklı ağaçların lignini çoğunlukla guaiacyl gruplardan oluşurken yapraklı ağaç lignini ise syringyl ve guaiacyl ligninden oluşmaktadır (19, 20). Daniel ve Nilsson (1987) SEM ve X-Ray mikroanaliz kullanarak yaptıkları çalışmada, syringil ligninde düşük bakır retensiyonu olduğunu ve CCA'nın öncelikle guaiacyl ligninle etkileşime girdiğini ve ayrıca orta lamel, primary hücre çeperi ve hücre köşelerinin S₂ tabakasında daha yüksek oranda Cr, Cu ve As tutma özelliğinde olduğunu bildirmektedirler. Bunun nedeni ise, orta lamel, primary hücre çeperi ve hücre köşelerinin S₂ tabakasına göre daha yüksek oranda lignin içermesinden kaynaklandığı belirtilmektedir (19, 20). CCA'yla emprenye edilen yapraklı ağaçlarda ki bakırın düzensiz dağılımı, yumuşak çürüklüğüne karşı dayanımı azalmaktadır. Yumuşak çürüklük, CCA'yla emprenye edilmiş ve emprenyesi güç olan (refractory) yapraklı ağaçlara arız olması ile bilinmektedir. S₂ tabakasındaki bakırın düzensiz dağılımı, CCA ile emprenye edilen odunlarda görülen yumuşak çürüklüğün nedeni olarak açıklanabilir (19). Petrič ve ark. (2000) ligninin bakır ve diğer metal iyonlarının öncelikle bağlanma yeri olduğunu bildirmektedir (22).

Bakır iyonlarıyla karboksilik asit arasındaki reaksiyonlarda literatürde araştırılmış olup metal-organik kompleks oluşumunun, asit gruplarıyla metal iyonları arasındaki reaksiyonlardan kaynaklandığını bildirmişlerdir (3).

Bakır içeren emprenye maddeleriyle odun emprenye edildiğinde bakır iyonlarının karboksilik asit gruplarıyla reaksiyona girerek bakır karboksilatı oluşturduğu bildirilmektedir (23).

Yapılan başka bir çalışmada, bakır absorplama miktarının, odunun asit gruplarının ısıtma ile uzaklaştırıldığında azaldığını belirlenmiş ve adsorplanan bakırın hemiselülozdaki karboksilik asit gruplarıyla bağ yaptığı belirlenmiştir (24).

İnorganik bakır çökmesi oluşumu, bakır fiksasyonunda önemli rol oynamaktadır. CCA fiksasyonunda çökme reaksiyonu başlangıçtaki iyon değişimi ve adsorpsiyondan sonra gerçekleşmektedir (3, 7 – 9).

Pizzi (1981, 1982) CCA'nın büyük kısmı, ligninle kompleks oluşturacak şekilde veya inorganik tuzlar olarak selülozda fiziksel çökme biçiminde bakır krom veya krom arsenik haline geldiğini bildirmektedir (7 – 9).

Lebow ve Morrell (1995) ise odundaki bakır çökmesinin büyük kısmının bakır karbonat, bakır oksit veya bakır arsenik formlarında olduğunu bildirmektedirler (18).

Belford ve ark. (1957) ışık mikroskopu, X-Ray Diffraction analizi ve elektron mikroskopu kullanarak Tanalith C için yaptıkları çalışmada; bakırın büyük bir kısmının selülozla etkileşime girerek metal-selüloz kompleksini oluşturduğunu bildirmektedir. Fakat sulu çözelti halindeki bakır iyonlarının selülozun kristal bölgesine penetre olamadığını çünkü suyun kendisinin bu bölgelere penetre olamamasından dolayı kaynaklandığı belirtilmekle birlikte, parakristal bölgelerle etkileşime girerek metal-selüloz kompleksini oluşturmaktadır. Metal-selüloz kompleksini ispatlamak için Belford ve ark. (1957) sulu tuz çözeltisine selüloz eklenmesi durumunda, katyon alımıyla kompleks oluşması sonucu çözeltinin pH'nın düştüğünü bulmuşlardır (13).

2.4. Bakır İçeren Emprenye Maddelerinin Fizikokimyasal Analizi

Pek çok araştırmacı, bakırın odundaki fiksasyonunu fizikokimyasal analiz yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Yapılan çalışmalarda, Elektron paramagnetik rezonans (EPR), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Ray Fotoelektron spektroskopisi (XPS), DRIFT ve UV-Vis kullanılmış olup aromatik halkaların karbon-hidrojen bağlarında heksavalent krom ester oluşumuyla oksitlendikleri sonucuna varılmıştır (3).

Emprenye maddeleriyle odun bileşenlerinin reaksiyonu sonucu yeni kimyasal bağ oluşumları görülmektedir. FTIR kullanılarak emprenye öncesi ve sonrası bu yeni bağ oluşumları belirlenebilir (25).

Michell (1993) krom trioksitle emprenye ettiği örnekleri FTIR kullanarak araştırmış ve inorganik emprenye maddesinin ligninin aromatik halkalarıyla reaksiyona girdiğini bildirmektedir (26).

Cu^{+2} paramagnetik olduğu için elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi (EPR) bakırın odunla olan reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılmaktadır.

EPR gibi XPS'de bakırla odun arasındaki etkileşimi araştırmak için kullanılan başka bir cihaz olup Craciun ve Kamdem (1997), FTIR ve XPS'le yaptıkları çalışmada; odunun karbonil ve/veya karboksilik gruplarıyla birlikte bakır iyonlarının etkileşimi sonucu bakır kompleksi oluştuğunu bildirilmektedirler (23).

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ahşap malzeme yüzyıllardır çok yönlü ve yoğun bir şekilde kullanım alanına sahip olmakla birlikte diğer tüm biyolojik materyaller gibi çevresel faktörlerin etkisine açıktır. Dış ortama bırakılan işlem görmemiş doğal odun, mantar başta olmak üzere diğer odun tahrip edici etmenlerin degradasyona maruz kalmaktadır. Bu degradasyonu önlemenin yolu odunu çeşitli kimyasal maddelerle emprenye etmektir. CCA, ACQ, Bakır Azol, ACZA gibi emprenye maddeleri ahşap malzemenin kullanım ömrünü uzatmak için yaygın biçimde kullanılmakta olup formülasyonlarında mantarlara karşı yüksek zehirlilik etkisinden dolayı bakır kullanılmaktadır. Son yıllarda artan çevresel baskılardan dolayı CCA'nın yerine daha çevre dostu bakır içeren ahşap koruyucu formülasyonlar (ACQ, AAC, Bakır Azole, Bakır Sitrat) kullanılmaya başlanmıştır. Bu maddelerinin odunla olan etkileşimlerinin bilinmesi hem bu maddelerin performansı bakımından hem de yıkanmayla odundan uzaklaşacak maddelerin çevreye olan etkisi bakımından önemlidir.

KAYNAKLAR

1. Vasishth, P., Factors Influencing the Interactions and Permanency of Copper in Wood, Ph.D Thesis, Mississippi State University, USA, 1996.
2. Eaton, R.A, Hale, M.D.C., Wood: Decay, Pests and Protection, Chapman &Hall, New York, 1993.
3. Zhang, J., Interactions of Copper-Amine Preservatives With Southern Pine, Ph.D. Thesis, Michigan State University, USA, 1999.
4. Cooper, P.A., Cation Exchange Adsorption of Copper on Wood, Wood Protection, 1 (1) (1991) 9-14.
5. Cooper, P.A., Diffusion of Copper in Wood Cell Walls Following Vacuum Treatment, Wood and Fiber Science, 30 (4) (1998) 382-395.

6. Kamdem, D.P., McIntyre, C.R., Chemical Investigation of 23 Year Old CDDC- Treated Southern Pine, Wood and Fiber Science, 30 (1) (1998) 64-71.
7. Pizzi, A., The Chemistry and Kinetic Behavior of Cu-Cr-As Wood Preservatives, I. Fixation of Chromium on Wood, J. Polymer Science, 19 (1981) 3093-3121.
8. Pizzi, A., The Chemistry and Kinetic Behavior of Cu-Cr-As Wood Preservatives, II. Fixation of Cu/Cr system on wood, J. Polymer Science, 20 (1982) 704-724.
9. Pizzi, A., The Chemistry and Kinetic Behavior of Cu-Cr-As Wood Preservatives, III. Fixation of CCA to Wood, J. Polymer Science, Chem. Ed., 20 (1982) 739-764.
10. Gray, S.M, Dickinson, D.J., The Role of Copper in Fixed Waterborne Preservatives, British Wood Preservation Ass., 65-78, 1988.
11. Pizzi, A., Practical Consequences of the Clarification of the Chemical Mechanism of CCA Fixation to Wood, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3220, Stockholm, Sweden, 1983.
12. Lebow, S.T., Morrell, J.J, ACZA Fixation: the Role of Copper and Zinc in Arsenic Precipitation, Proc. American Wood Preservers' Assoc., 89 (1993) 133-146.
13. Taşcıoğlu, C., Differential Adsorption and Absorption of Copper-Based Wood Preservatives in Southern Pine, M.Sc Thesis, Wood Products Engineering, State University of New York College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York, 1997.
14. Rennie, P.M., Gray, S.M., Dickinson D.J., Copper Based Water-Borne Preservatives, Copper Adsorption in Relation to Performance Against Soft-Rot, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3452, Stockholm, Sweden, 1987.
15. Cooper, P.A., Ung, T., Moderate Temperature Fixation of CCA-C, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 89 3522, Stockholm, Sweden, 1989.
16. Forsyth, P.G., Morrell, J.J., Hexavalent Chromium Reduction in CCA-Treated Sawdust, Forest Products Journal, 40 (6) (1990) 48-50.
17. Winandy, J.E, Barnes, H.M., Influence of Initial Kiln-Drying Temperature on CCA-Treatment Effects on Strength, Proc. American Wood Preservers' Assoc., 87 (1991) 28-43.
18. Lebow, S.T., Morrell, J.J., Interactions of Ammoniacal Copper Zinc Arsenate (ACZA) With Douglas-Fir, Wood and Fiber Science, 27 (2) (1995) 105-118.
19. Jusoh, I.B., Microdistribution of Chromated Copper Arsenate preservative in rubberwood (*Hevea brasiliensis muell arg.*), Ph.D Thesis, Michigan State University, USA, 2000.
20. Liu, R., The Influence of Didecyldimethylammonium Chloride Treatment on Wood Weathering, Ph.D Thesis, The Univ. of British Columbia, 1997, Canada.
21. Daniel, G., Nilsson, T., Comparative Studies on the Distribution of Lignin and CCA Elements in Birch Using Electron Microscopic X-ray Microanalysis, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 1241, Stockholm, Sweden, 1987.
22. Petrič, M., Murphy, R.J., Morris, I., Microdistribution of Some Copper and Zinc Containing Waterborne and Organic Solvent Wood Preservatives in Spruce Wood Cell Walls, Holzforschung, 54 (1) (2000) 23-26.

23. Craciun, R., Kamdem, D.P., XPS and FTIR Applied to Study of Waterborne Copper Naphthenate Wood Preservatives, *Holzforshung*, 51 (1997) 207-213.
24. Thomason, S.M., Pasek, E.A., Amine Copper Reaction With Wood Components: Acidity Versus Copper Adsorption, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 30161, Stockholm, Sweden, 1997.
25. Temiz, A., Eikenes M., Yildiz, U.C., Evans, F. G., Jacobsen B., Accelerated Weathering Test for Evaluation of Wood Preservative Efficacy, International Research Group on Wood Preservation 34. Annual Conference, IRG/WP 03-20262, May 14-18, 2003, Brisbane, Australia.
26. Michell, A.J., FTIR Spectroscopic Studies of the Reactions of Wood and of Lignin Model Compounds With Inorganic Agents, *Wood Science and Technology*, 27 (1993) 69-80.