

AKTYWNOŚĆ CZWARTORZĘDOWYCH ZWIĄZKÓW AMONIOWYCH W STOSUNKU DO GRZYBÓW NISZCZĄCYCH DREWNO

Jerzy Ważny¹, Piotr Rudniewski²

Katedra Ochrony Drewna SGGW w Warszawie¹
Zakład Badań Specjalistycznych i Technik Dokumentacyjnych ASP w Warszawie²

Przedstawiono wyniki badań wartości grzybobójczej w stosunku do grzybów niszczących drewno trzech wersji środka ochrony drewna opartego na czwartorzędowych związkach amoniowych (chlorek dimetylo-laurylobenzyloamoniowy, bromek dimetylo-laurylobenzyloamoniowy i chlorek alkilobenzylo-dimetyloamoniowy) i boranach. Stwierdzono ich wysoką skuteczność dla grzybów powodujących rozkład oraz bardzo małą wymywalność.

WSTĘP

Wzrastające wymagania w zakresie ochrony środowiska zmuszają do poszukiwań biocydów, które obok niezbędnej skuteczności w ochronie drewna nie będą przejawiać ubocznych wpływów na otoczenie, w tym na ludzi, zwierzęta i rośliny. Wśród nielicznej grupy preparatów spełniających te wymagania zwrócono uwagę na czwartorzędowe związki amoniowe stosowane wcześniej w medycynie jako środki dezynfekcyjne o szerokim działaniu. Miały miejsce również próby zastosowania tych związków w konserwacji mas celulozowych i papieru [11, 23], a także w ochronie roślin [14]. Szerokie spektrum działania czwartorzędowych związków amoniowych na grzyby niszczące drewno, ich wysokie właściwości utrwalania się w tkance drzewnej, a przede wszystkim brak działania toksycznego dla organizmów stałocieplnych (wyrażające się wartością LD₅₀ 1300-1500 mg/kg) powodują, że stosowane są one coraz częściej w różnych krajach jako główne składniki nowej generacji środków ochrony drewna na nadchodzący XXI wiek [27].

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie dotychczasowych osiągnięć w zastosowaniu czwartorzędowych związków amoniowych do produkcji środków ochrony drewna oraz wyników własnych badań w tym zakresie.

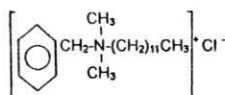
Pierwsze informacje o możliwości zastosowania czwartorzędowych związków amoniowych w ochronie drewna przedstawił Oerter w 1965 r. [16]. Udokumentował on działanie 2 związków na grzyby niszczące i barwiące drewno oraz owady szkodniki techniczne. Wyniki te nie znalazły jednakże wówczas odbicia w produkcji środków impregnacyjnych.

Alarmujące doniesienia pod koniec lat siedemdziesiątych o szkodliwości dla środowiska powszechnie stosowanych wówczas preparatów zawierających arsen, pentachlorofenol, fluor, a ostatnio dichromiany spowodowały powrót do koncepcji zastosowania czwartorzędowych związków amoniowych. Intensywne badania podjęto przede wszystkim w Nowej Zelandii i Australii [5-10]. W wyniku selekcji wytypowano do produkcji kilka związków, wykazujących efektywne działanie grzybobójcze i zdolności do utrwalania się w drewnie, głównie chlorek dimetylobenzylloamoniowy i chlorek alkilobenzylodimetyloamoniowy. Nieco później badania nad wpływem czwartorzędowych związków amoniowych na grzyby niszczące drewno rozpoczęto w USA [1, 15, 18-20] Kanadzie [21, 22] i Japonii [25, 26]. Badania te dostarczyły szerokich informacji o zakresie działania czwartorzędowych związków amoniowych na grzyby i dały podstawę do opracowania szeregu preparatów wprowadzonych do praktyki w krajach Ameryki i Australioazji. Wartości grzybobójcze w ogromnej większości zbadane zostały przy zastosowaniu amerykańskiej standardowej metody ziemno-klockowej ASTM [2]. Znacznie mniej wyników opublikowano w Europie, oczywiście przy zastosowaniu metody agarowo-klockowej obowiązującej w tym rejonie świata [13]. Poza publikacją Oertera [16], pierwszego projektodawcy koncepcji, informacje o wartościach grzybobójczych czwartorzędowych związków amoniowych prezentowali Tillott i Coggins [24], Becker [3] i Blow [4], a także Ważny i Krajewski [30] i Ważny i Cookson [28].

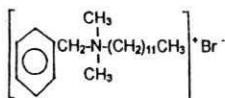
MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Pod uwagę wzięto 3 czwartorzędowe następujące związki amoniowe:

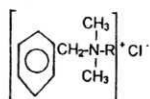
- Chlorek dimetylolaurylobenzylloamoniowy - prod. angielskiej (Albright and Wilson, Oldbury)



- Bromek dimetylolaurylobenzylloaminowy - prod. polskiej (Polfa, Pabianice)



- Chlorek alkilobenzylodiametyloaminoniowy - prod. niemieckiej (Bayer, Leverkusen)



Opracowano trzy wersje środka ochrony drewna w 5% roztworze wodnym zawierające 82% tych związków oraz 16% boranów i 2% inhibitora (31).

Badania obejmowały oznaczenia:

- wartości grzybobójczej metodą agarową;
- wartości grzybobójczej metodą agarowo-klockową;
- wartości grzybobójczej po wymyciu.

METODA AGAROWA

Badane preparaty wprowadzano do wysterylizowanej pożywki agarowo-maltozowej (o składzie: agaru 2%, ekstraktu maltozowego 2%) w płytkach Petriego w 7 koncentracjach od 0.01 do 1000 ppm, w odstopniowaniu wg. szeregu geometrycznego. Pożywkę szczepiono centralnie, stosując inokulum o średnicy 5 mm i przechowywano w warunkach temperatury 22 ± 1 °C i wilgotności względnej powietrza $85 \pm 2\%$, bez dostępu światła. Jako kryterium oceny przyjęto średnicę kolonii grzybni po 10 dniach wzrostu. Obliczono wartości ED₅₀ i ED₁₀₀ (effective dosis), to jest stężenie hamujące wzrost w 50 i 100% w stosunku do średnicy kolonii na pożywce kontrolnej bez fungicydu oraz wartości LD (letal dosis) czyli minimalne stężenie powodujące śmierć grzybni (29). Zastosowano 5 gatunków grzybów testowych niszczących drewno:

Coniophora puteana (Schum. ex Fr.) Karst. szczep BAM Ebw. 15

Gloeophyllum sepiarium (Wulf. ex Fr.) Karst. szczep CTB 885B

Lentinus lepideus Fr. ex. Fr. szczep BAM Ebw. 20

Postia placenta (Fr.) Cooke szczep FPRI 280

Serpula lacrymans (Schum. ex Fr.) S.F. Gray szczep BAM 315

Czyste kultury grzybów pochodziły z kolekcji Katedry Ochrony Drewna SGGW.

METODA AGAROWO-KLOCKOWA

Badania przeprowadzono zgodnie z normą EN 113 [13], a częściowo wg PN [17], stosując stężenia środka od 0.01 do 5.00% w odstopniowaniu logarytmicznym. Próbkę drewna sosny (*Pinus silvestris* L.) o wymiarach 5.0x2.5x1.5 cm zostały nasycone jednocześnie dla wszystkich trzech preparatów w podciśnieniu 88 kPa przez 30 min. i pozostawione w roztworze na dalsze 30 min. po skasowaniu próżni. Po 4-tygodniowej klimatyzacji wkładano je do naczyn Kollego z wcześniej rozwiniętą grzybnią grzyba testowego. Po 12-tygodniowej ekspozycji w temperaturze 22 ± 1 °C i wilgotności względnej powietrza $85 \pm 2\%$ próbki wyciągano i oznaczano ubytek ich masy. Wartość grzybobójczą oznaczano w dwóch wersjach: jako przedział pomiędzy ilością środka w kg/m³, przy której ubytek masy próbek wynosi więcej niż 3%, a ilością ubytku mniejszym

od 3%(toxic limits) oraz jako ilość środka w kg/m^3 odczytaną z punktu przecięcia wykresu zależności ubytku masy od retencji środka, a linię, ubytku masy 3% (toxic threshold). Zastosowano 5 tych samych gatunków grzybów testowych.

WYMYWANIE

Próbki nasyczone analogicznie wg podanej wyżej procedury poddano wymywaniu wg normy EN [12] stosując 10 dniowy cykl wymywania. Po zakończeniu wymywania próbki poddano działaniu 3 grzybów testowych, analogicznie jak próbki nie poddane wymyciu. Wartość grzybobójczą obliczono w ten sam sposób. Na podstawie stosunku wartości toksycznej przed wymyciem i po wymyciu obliczono współczynnik wymywalności. Zastosowano 3 grzyby testowe: *Coniophora puteana*, *Gloeophyllum sepiarium* i *Postia placenta*.

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań wartości grzybobójczej metodą agarową, 3 preparatów opartych na czwartorzędowych związkach amoniowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Table 1

Wartość grzybobójcza czwartorzędowych związków amoniowych oznaczana metodą agarową
Fungitoxic value of quaternary ammonium compounds using agar-plate method

Grzyb testowy Test fungus	Środek ochrony						Preservative		
	QAC 1			QAC 2			QAC 3		
	Wartość grzybobójcza w ppm						Fungitoxic value in ppm		
	ED50	ED100	LD	ED50	ED100	LD	ED50	ED100	LD
<i>Coniophora puteana</i>	20	100	200	20	100	200	10	200	200
<i>Gloeophyllum sepiarium</i>	2	10	20	2	10	20	2	20	20
<i>Lentinus lepideus</i>	5	20	20	10	20	20	10	50	50
<i>Postia placenta</i>	5	10	10	5	10	10	5	10	10
<i>Serpula lacrymans</i>	20	50	50	20	50	50	20	50	50

- QAC 1 - chlorek dimetylo-laurylobenzylaminowy
lauryldimethylbenzylammonium chloride
QAC 2 - bromek dimetylo-laurylobenzylaminowy
lauryldimethylbenzylammonium bromide
QAC 3 - chlorek alkilobenzylodimetylaminy
alkylobenzylodimethylammonium chloride

Stwierdzono duże różnice w reakcji poszczególnych gatunków grzybów testowych, wyrażające się wartością ED₅₀ w granicach od 2 do 20 ppm i wartością ED₁₀₀ w granicach 10 do 200 ppm. Wartość LD w większości pokrywała się z

wartością ED₁₀₀ z wyjątkiem grzyba *C. puteana*, dla którego dwa z badanych związków wykazywały dwukrotnie wyższą pozycję. Grzyb *G. sepiarium* okazał się najbardziej wrażliwy na wszystkie trzy preparaty (ED₅₀ - 2 ppm), nieco mniej wrażliwy był *P. placenta* (ED₅₀ - 5 ppm) kolejno *L. lepideus* (ED₅₀ - 5-10 ppm) i *S. lacrymans* (ED₅₀ - 20 ppm). Najbardziej odpornym gatunkiem okazał się *C. puteana*, który wykazał wprawdzie podobną wartość ED₅₀ jak *S. lacrymans*, ale znacznie wyższą ED₁₀₀ (100-200 ppm) i jak już podano wcześniej, wysoką, wartość LD (200 ppm). Różnice pomiędzy wartościami ED₅₀, ED₁₀₀ i LD dla trzech badanych czwartorzędowych związków amoniowych były praktycznie minimalne.

Tabela 2
Table 2

Wartość grzybobójcza czwartorzędowych związków amoniowych oznaczana metodą agarowo-klockową
Fungitoxic value of quaternary ammonium compounds using agar-block method

Grzyb testowy Test fungus	Wartość grzybobójcza kg/m ³ Fungitoxic value kg/m ³		
	Środki ochrony - Preservatives		
	QAC 1	QAC 2	QAC 3
Bez wymycia non leached			
<i>Coniophora puteana</i>	2.5 2.20-3.89	3.0 2.20-3.85	2.5 2.29-3.61
<i>Gloeophyllum sepiarium</i>	0.7 0.59-0.90	0.8 0.60-0.96	0.7 0.61-0.93
<i>Lentinus lepideus</i>	0.4 0.35-0.59	0.4 0.30-0.49	<0.35
<i>Postia placenta</i>	1.3 0.90-1.49	1.1 0.90-1.55	1.2 0.93-1.47
<i>Serpula lacrymans</i>	1.5 0.90-1.60	1.4 1.00-1.45	1.8 1.46-2.18
Po wymyciu after leaching			
<i>Coniophora puteana</i>	5.1 3.40-5.81	5.5 3.46-5.80	6.5 5.49-9.17
<i>Gloeophyllum sepiarium</i>	2.0 1.62-3.00	1.9 1.70-2.75	1.8 1.65-2.72
<i>Postia placenta</i>	2.65 2.00-4.85	3.2 2.25-4.90	4.0 2.40-5.06

- QAC 1 - chlorek dimetylo-laurylobenzyloaminowy
lauryldimethylbenzylammonium chloride
QAC 2 - bromek dimetylo-laurylobenzyloaminowy
lauryldimethylbenzylammonium bromide
QAC 3 - chlorek alkilobenzyldimetylamminowy
alkylobenzylidimethylammonium chloride

Wartości grzybobójcze chlorku dimetyloaurylobenzyloamoniowego, bromku dimetylobenzyloamoniowego i chlorku alkilobenzyłodimetyloamoniowego przedstawiono w tabeli 2. Dla próbek nie poddanych procesowi wymycia wartość grzybobójcza wg. normy polskiej [17] wahała się w granicach od 0.35 do 3.00 kg/m³. Najbardziej wrażliwy okazał się *L. lepideus* (0.35-0.4 kg/m³), nieco mniej *G. sepiarium* (0.7-0.8 kg/m³). Kolejnym gatunkiem pod względem reakcji był *P. placenta* (1.1-1.3 kg/m³), następnie *S. lacrymans* (1.4-1.9 kg/m³). Najbardziej odporny okazał się *C. puteana* dla którego wartość grzybobójcza wynosiła 2.5 do 3.0 kg/m³. Różnice w toksyczności pomiędzy badanymi trzema związkami były minimalne i wahały się dla *S. lacrymans* w granicach 1.4 - 1.9 kg/m³, dla *C. puteana* 2.5 - 3.0 kg/m³, dla *P. placenta* 1.1 - 1.3 kg/m³, dla *L. lepideus* 0.35 - 0.4 kg/m³ i wreszcie dla *G. sepiarium* 0.7 - 0.8 kg/m³. Różnice te zmniejszały się jeszcze bardziej przy rozpatrywaniu wartości wg. normy europejskiej [13]. Przedziały toksyczności (toxic limits) w większości przypadków były do siebie bardzo zbliżone.

Porównując wyniki badań uzyskane metodą agarową z wynikami metody agarowo-klockowej można stwierdzić tę samą kolejność stopnia reakcji zastosowanych grzybów testowych z pewnym zaciemnieniem różnic pomiędzy *G. sepiarium* i *L. lepideus*.

Wartości grzybobójcze po procesie wymycia uzyskane dla trzech grzybów wykazały podobny układ jak w badaniach bez zastosowania wymycia. Dla *G. sepiarium* wartość grzybobójcza wynosiła 1.8 do 2.0 kg/m³, nieco więcej dla *P. placenta* (2.7 - 4.0 kg/m³). Najbardziej odporny okazał się *C. puteana* z wartością grzybobójczą 5.1 do 6.5 kg/m³. Różnice pomiędzy trzema badanymi związkami były również i w tym przypadku nieznaczne, przy rozpatrywaniu wartości grzybobójczej wyraźniejsze i mniej wyraźne przy przedziale toksyczności. Współczynniki wymywalności wahały się w granicach 1.8 do 2.6 dla *C. puteana* 2.1 do 2.9 dla *G. sepiarium* i 2.1 do 3.2 dla *P. placenta*. Różnice w wymywalności bromku dimetyloaurylobenzyloamoniowego wynosiły 1.8 - 2.9, dla chlorku dimetyloaurylobenzyloamoniowy 2.0 - 2.8, dla chlorku alkilobenzyłodimetyloamoniowy 2.5 - 3.2. Wartości współczynników wymywalności pozwalają na zakwalifikowanie wszystkich trzech preparatów do środków ochrony drewna wysoce trudnowymywalnych.

DYSKUSJA

Przedstawione wyniki wykazały szeroki zakres aktywności grzybobójczej preparatów opartych na czwartorzędowych związkach amoniowych: chlorku dimetyloaurylobenzyloamoniowego, bromku dimetyloaurylobenzyloamoniowego i chlorku alkilobenzyłodimetyloamoniowego oraz boranach w stosunku do grzybów rozkładającego drewno.

Zestawienie wyników własnych uzyskanych dla grzybów *C. puteana* i *P. placenta* (tab. 3) z wynikami innych autorów dla preparatów o podobnym składzie chemicznym potwierdza wysokie walory czwartorzędowych związ-

Tabela 3

Table 3

Porównanie wartości grzybobójczej dla *C. puteana* i *P. placenta* różnych czwartorzędowych związków amoniowych

Comparison of toxic value for *C. puteana* and *P. placenta* of quaternary ammonium compounds

Autor Author	Metoda method	Wartość grzybobójcza kg/m ³ Fungitoxic value kg/m ³	
		<i>C. puteana</i>	<i>P. placenta</i>
Ważny	a - k*	2.20 - 3.79	0.90 - 1.49
		2.00 - 3.85	0.90 - 1.55
		2.29 - 3.61	0.93 - 1.47
Blow (4)	a - k	6.70 - 9.40	
Butcher (5)	a - k	0.80 - 1.60	2.8
Butcher (9)	z - k	2.80-5.60	2.8
Oerter (16)	a - k	2.57 - 5.42	
		2.82 - 5.82	
Tillott i Coggins (24)	a - k	0.80 - 1.50	0.80 - 1.50
			0.20 - 0.30
Ważny i Cookson (28)	a - k	0.70 - 1.00	
	z - k	1.00 - 2.00	
Ważny i Krajewski (30)	a - k	2.30 - 3.60	0.90 - 1.60

* a - k metoda agarowo-klockowa agar-block method

z - k metoda ziemno-klockowa soil-block method

ków amoniowych jako środków ochrony drewna nowej generacji. Ich wysoka skuteczność dla grzybów z podgromady Basidiomycotina, wysoka odporność na wymycie oraz uznana niska toksyczność dla organizmów stałocieplnych (27) predestynują je do szerokiego stosowania w praktyce ochrony drewna.

Praca wpłynęła do Redakcji w kwietniu 1995

LITERATURA

1. A n o n i m: Alkyl ammonium compounds as wood preservatives. Proc. AWPA 80, 1984, 8-21.
2. ASTM D1413-76. Standard method of testing wood preservatives by laboratory soil-block cultures. ASTM Philadelphia, PA 1979.
3. B e c k e r, H.: Neue Holzschutzmittel - Gruppe: Alkylammoniumverbindungen. Seifen - Öle - Fette - Wachse 109(20), 1983, 603-606; 110(1) 1984, (15-17).

4. Blow D. P.: Alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride: toxicity to *Coniophora pufeana* when formulated in water and organic solvent. IRG on Wood Pres., Doc. No. IRG/WP/2250, 1986.
5. Butcher J. A.: Testing new preservatives for protection of wood exposed in aboveground situations. Mat. u. Org. 14/1/1979, 43-53.
6. Butcher J. A.: Benzalkonium chloride (an AAC preservative): Criteria for approval, performance in service and implications for the future. IGR on Wood Pres., Doc. No. IRG/WPI/3328, 1985.
7. Butcher J. A., Drysdale J.: Relative tolerance of seven wood-destroying Basidiomycetes to quaternary ammonium compounds and copper-chrome-arsenate preservatives. Mat. u. Org. 12/4/1977, 271-277.
8. Butcher J. A., Greaves H.: AAC preservatives: recent New Zealand and Australian experience. IRG on Wood Pres., Doc. No. IRG/WP/3188, 1982.
9. Butcher J. A., Hedley M. E., Drysdale, J.: Comparison of a quaternary ammonium compounds and copper-chrome-arsenate as wood preservatives. For. Prod. Jour. 15/7/1977, 22-25.
10. Butcher J. A., Preston A. F., Drysdale J.: Initial screening trials of some quaternary ammonium compounds and amine salts as wood preservatives. For. Prod. Jour. 27/7/1977, 19-22.
11. Conkey J. H.: Relative toxicity of biostatic agents suggested for use in the pulp and paper industry 1968 Review. Tappi 52/12/1969, 2311-1218.
12. EN-84. Wood preservatives. Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing. Part 2. Leaching procedure. CEN European Committee for Standardization, Brussels 1980.
13. EN-113. Wood preservatives. Determination of the toxic values against wood destroying Basidiomycetes cultured on an agar medium. CEN European Committee for Standardization, Brussels, 1980.
14. Gorska-Poczopko J., Witek S.: Fungicidal properties of some new quaternary ammonium salts. Abh. Akademie der Wissenschaften der DDR Nr. 1, 1982, 271-275.
15. Nicholas D. D., Preston A. F.: Evaluation of alkyl ammonium compounds as potential wood preservatives. Proc. AWWA 76, 1980, 13-20.
16. Oerter J.: Neuartige schwer auswaschbare Holzschutzmittel auf der Basis wasserlöslicher organischer Verbindungen und ihre Anwendungsmöglichkeiten. Holztechnologie 6/4/1965, 243-247.
17. PN-76/C-04903: Oznaczanie wartości grzybobójczej metodą agarowo-klockową, przeciwko podstawczakom (Basidiomycetes). Wyd. Normaliz. Warszawa 1976.
18. Preston A. F., Mc Kaig P. A., Walcheski P. J.: The use of laboratory fungus cellular and field tests in the development of wood preservatives. Proc. AWWA 79, 1983, 207-21.
19. Preston A. F., Nicholas D. D.: Efficacy of a series of alkylammonium compounds against wood decay fungi and termites. Wood and Fiber 14/1/1982, 37-42.
20. Preston A. F., Walcheski P. J., Mc Kaig P. A., Nicholas D. D.: Recent research on alkylammonium compounds in the U.S. Proc. AWWA 83, 1987, 330-248.
21. Ruddick J. N. R.: Testing of alkylammonium compounds. IRG on Wood Pres., Doc. No. IRG/WP/2152, 1981.
22. Ruddick J. N. R.: The influence of staining fungi on the decay resistance of wood treated with alkyl dimethylbenzylammonium chloride. Mat. u. Org. 21/2/1986, 139-149.
23. Strzelczyk A., Rosa H.: Zastosowanie Sterinolu do mycia i jałowienia zabytkowych książek i grafik. Ochrona Zabytków 30/1-2/1977, 70-73.
24. Tillott R. J., Coggins C. R.: Non-arsenical water-borne preservatives - a review of performance and properties. BWA Ann. Conv. 1981, 32-46.
25. Tsunoda K.: Effect of alkyl chain length on the fungicidal efficacy of tertiary amine acetates. Jour. Antibact. Antifung. Agents 16/11/1988, 515-518.
26. Tsunoda K., Nishimoto K.: Effectiveness of alkylammonium compounds as above-ground wood preservatives. Jour. Jap. Wood. Res. Soc. 33/7/1987, 589-595.
27. Ważny J.: Ochrona drewna w Polsce na progu XXI wieku. Ochrona Drewna. XVII Sympozjum, Dział Wyd. SGGW, Warszawa 1994, 9-19.
28. Ważny J., Cookson L. J.: Comparison of the agar-block and soil-block methods used for evaluation of fungitoxic value of QAC and CCA wood preservatives. IRG on Wood Pres., Doc. No. IRG/WP/94-20039, 1994.

29. Ważny J., Grzywacz A.: Wartości toksyczne fungicydów systemicznych w stosunku do grzybów wywołujących brunatny, biały i szary rozkład drewna. Zesz. Probl. Post. Nauk. Roln. PAN Nr.178, 1976, 181-186.
30. Ważny J., Krajewski K. J.: Using probit analysis for estimation of fungitoxic values of wood preservatives. Wood Protection 2/1, 1992, 35-38.
31. Ważny J., Rudniewski P.: Środek grzybobójczy do ochrony drewna i zwalczania pleśni na drewnie i tynkach. Świadectwo Autorskie. Patent Nr.153889, 1991.

ACTIVITY OF THE QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS AGAINST WOOD DESTROYING FUNGI

Summary

Investigations on the fungitoxic value of three quaternary ammonium compounds (lauryldimethylbenzylammonium chloride, lauryldimethylbenzylammonium bromide, alkylbenzyl-dimethylammonium chloride) with borates in relation to wood destroying fungi were carried out. The agar-plate (screening) and agar-block methods were applied. A wide fungitoxic activity range of the all three formulation and very small leachability has been proved.

Adresy autorów:

Prof. dr hab. Jerzy Ważny
Katedra Ochrony Drewna SGGW
02-528 Warszawa, ul. Rakowiecka 26/30
Prof. Piotr Rudniewski
Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie
Zakład Badań Specjalistycznych
i Technik Dokumentacyjnych
00-379 Warszawa, ul. Wybrzeże
Kościuszkowskie 37/39