

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boštjan PODLESNIK

**UČINKOVITOST PRIPRAVKOV NA OSNOVI BORA
IN ETANOLAMINA NA LESNE GLIVE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2007

POPRAVKI

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boštjan PODLESNIK

**UČINKOVITOST PRIPRAVKOV NA OSNOVI BORA IN
ETANOLAMINA NA LESNE GLIVE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

**EFFICACY OF BORON AND ETANOLAMINE BASED SOLUTIONS
ON WOOD DECAY FUNGI**

GRADUATION THESIS

University studies

Ljubljana, 2007

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani in Kemijskem inštitutu Slovenije, kjer je bila izvedena analiza bora v raztopinah.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval doc. dr. Miha Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna.

Mentor: doc. dr. Miha Humar

Recenzent: prof. dr. Franc Pohleven

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Boštjan Podlesnik

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 630*841:630*844.4
KG	zaščita lesa/lesne glive/bor/etanolamin/razkroj/izpiranje/modrenje
AV	PODLESNIK, Boštjan
SA	HUMAR, Miha (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. III/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2007
IN	UČINKOVITOST PRIPRAVKOV NA OSNOVI BORA IN ETANOLAMINA NA LESNE GLIVE
TD	Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP	XII, 58 str., 25 pregl., 33 sl., 9 pril., 58 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Borove spojine so že v majhnih koncentracijah zelo učinkoviti biocidi, ki neznatno škodujejo na ljudi in okolje. Žal pa se v les slabo vežejo in se iz njega izpirajo. Za izboljšavo vezave in učinkovitosti smo jih kombinirali s kvartarnimi amonijevimi spojinami in etanolaminom. Kot vir bora smo uporabili boraks in borovo kislino. Standard SIST EN 1250 nam je služil za določanje vezave borovih spojin v les, SIST EN 113 za določanje učinkovitosti proti glivam razkrojevalkam, SIST EN 152 pa za določanje učinkovitosti proti glivam modrivkam. Vsi vzorci, razen tistih za določanje učinkovitosti proti modrivkam, so bili izdelani iz smrekovine in impregnirani s pripravki 3 različnih koncentracij bora in QUAT, in sicer 1,0 %, 0,5 % in 0,1 %. Ugotovili smo, da sta oba pripravka, tudi pri najnižji koncentraciji, zelo učinkovito delujeta proti glivam pravim razkrojevalkam, za zaščito pred glivami modrivkami pa so potrebne nekoliko višje koncentracije. Iz lesa se je v povprečju izpralo 52,6 % borovih učinkovin, kar je nekoliko nižja vrednost kot pri komercialnih pripravkih. Med impregnacijo z etanolaminskim pripravkom pride tudi do depolimerizacije lignina, kar je razvidno iz rumeno obarvanih izpirkov in FTIR spektrov lesa.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*841:630*844.4
CX wood preservation/wood fungi/boron/ethanolamine/decay/leaching/blue staining
AU PODLESNIK, Boštjan
AA HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. III/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2007
TI EFFICACY OF BORON AND ETANOLAMINE BASED SOLUTIONS ON WOOD DECAY FUNGI
DT Graduation Thesis (University studies)
NO XII, 58 p., 25 tab., 33 fig., 9 ann., 58 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Boron compounds are very effective biocides at relatively low concentrations. On the other hand they do have small negative impacts on human health and environment. Unfortunately, boron compounds do not react with wood, and therefore are prone to leaching. To improve fixation and efficacy, boron compounds were mixed with ethanolamine and quaternary ammonium compound (quat). Borax and boric acid were used as boron source. Standard SIST EN 1250 served as a guideline for fixation studies; SIST EN 113 procedure was used for fungal decay testing, and SIST EN 152 as protocol for blue stain experiments. All the specimens, with the exception of those used for blue stain testing, were made of Norway spruce wood. They were treated with aqueous solution of the following boron and quat concentrations: 1.0 %, 0.5 % and 0.1 %. Even the specimens impregnated with preservative solution of the lowest concentration were resistant against decay, while higher concentration of active ingredients was necessary to preserve pine sapwood against blue staining. On average 52.6 % boron compounds leached from wood during the process of leaching, having a slightly better value compared to commercial wood preservatives. Furthermore, FTIR analysis showed that depolymerization of lignin appeared, but this phenomenon did not influence boron leaching.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	III
Kazalo preglednic	V
Kazalo slik	IX
Kazalo prilog	IX
Okrajšave in simboli	XII
1 UVOD	1
1.1 UVODNA OBRAZLOŽITEV	1
1.2 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
1.4 CILJI DIPLOMSKE NALOGE	2
2 SPLOŠNI DEL	3
2.1 ZGODOVINA ZAŠČITE LESA	3
2.2 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	4
2.3 GLIVE	6
2.4 KEMIČNA ZAŠČITA LESA	8
2.4.1 Anorganska zaščitna sredstva	9
2.4.2 Organska biocidna zaščitna sredstva	11
2.4.3 Postopki zaščite lesa	13
2.4.4 Smernice v zaščiti lesa	14
2.5 BOROVE SPOJINE	15
2.6 LABORATORIJSKE METODE V RAZISKAVAH ZAŠČITE LESA	18
2.6.1 Infrardeča spektroskopija (FT-IR)	18
3 MATERIALI IN METODE	20
3.1 ZASNOVA EKSPERIMENTA	20
3.2 MATERIALI	21
3.2.1 Uporabljen les	21
3.2.2 Uporabljene kemikalije	21
3.2.3 Uporabljene glive	21
3.3 METODE DELA	22
3.3.1 Izdelava preskušancev	22
3.3.2 Priprava raztopin	23
3.3.3 Impregnacija smrekovih preskušancev	24
3.3.3.1 Izpiranje impregniranih preskušancev pred biološkim testiranjem po standardu SIST EN 84 (1996)	26
3.3.3.2 Test fungicidnosti v skladu s standardom SIST EN 113 (1995)	27
3.3.3.3 Izpiranje po standardu SIST ENV 1250 (1994)	29
3.3.4 FT-IR analiza	30
3.3.5 Priprava borovih preskušancev	31

4	REZULTATI IN RAZPRAVA	33
4.1	MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	33
4.2	IZPIRANJE BOROVIH UČINKOVIN IZ LESA	35
4.3	FT-IR ANALIZA	38
4.4	ODPORNOST SMREKOVIH PRESKUŠANCEV PROTI PRAVIM RAZKROJEVALKAM	40
4.4.1	Odpornost neimpregniranih vzorcev proti pravim razkrojevalkam	40
4.4.2	Vlažnost in izguba mase impregniranih vzorcev izpostavljenih delovanju navadni tramovki - <i>Gloeophyllum trabeum</i>	41
4.4.3	Vlažnost in izguba mase impregniranih vzorcev izpostavljenih delovanju beli hišni gobi - <i>Antrodia vaillantii</i>	43
4.4.4	Vlažnost in izguba mase impregniranih vzorcev izpostavljenih delovanju pisani ploskocevki - <i>Trametes versicolor</i>	45
4.5	UČINKOVITOST ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV PROTI GLIVAM MODRIVKAM	47
4.5.1	Kontrolni preskušanci	48
4.5.2	Preskušanci zaščiteni s pripravkom na osnovi boraksa	48
4.5.3	Preskušanci zaščiteni s pripravkom na osnovi borove kisline	50
5	SKLEPI	52
5.1	SKLEPI	52
6	POVZETEK	54
7	VIRI	55
7.1	CITIRANI VIRI	55
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Naravna odpornost – razredi (SIST EN 350-2, 1995)	4
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335 – 1/2, 1996)	5
Preglednica 3: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje ogroženosti (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	5
Preglednica 4: Uporaba in okoljska primernost organskih zaščitnih sredstev (Humar, 2004a)	11
Preglednica 5: Trakovi in njihove prisoe v nihajnih (FTIR) spektrih lesa	18
Preglednica 6: Snovi, ki smo jih uporabili za zaščitne pripravke	21
Preglednica 7: Glive razkrojevalke lesa, uporabljene za testiranje fungicidnosti	21
Preglednica 8: Pregled sestave posamičnega zaščitnega pripravka	23
Preglednica 9: Sistem označevanja smrekovih preizkušancev za različna testiranja	24
Preglednica 10: Sistem nanašanja pripravkov različnih koncentracij na preskušance	31
Preglednica 11: Ocene pomodrelosti površine (SIST EN 152-1)	32
Preglednica 12: Mokri navzem smrekovih vzorcev vakuumsko impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA	33
Preglednica 13: Mokri navzem smrekovih vzorcev vakuumsko impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA	33
Preglednica 14: Povprečni deleži navzetega in izpranega bora	35
Preglednica 15: Izguba mase kontrolnih preskušancev po 16 tedenski izpostavitvi lesnim glivam	40
Preglednica 16: Povprečna vlažnost in izguba mase preskušancev po 16 tednih izpostavitve navadni tramovki	41
Preglednica 17: Povprečna vlažnost in izguba mase preskušancev po 16 tednih izpostavitve beli hišni gobi	43
Preglednica 18: Povprečna vlažnost in izguba mase preskušancev po 16 tednih izpostavitve pisani ploskocevki	45
Preglednica 19: Stopnje pomodrelosti površin izpostavljenih glivam modrivkam in ocena globine obarvanja na prečnih presekih.	48
Preglednica 20: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)	48
Preglednica 21: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)	49
Preglednica 22: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)	49
Preglednica 23: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)	50

Preglednica 24: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)	50
Preglednica 25: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)	51

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Biotični in abiotični dejavniki razkroja (Kervina-Hamović, 1990)	4
Slika 2: Shema postopkov zaščite lesa	13
Slika 3: Princip delovanja FT-IR (Modern infrared spectrometry, 2001)	19
Slika 4: Izgled pripravljenih vzorcev za testiranje fungicidnih lastnosti lesa	22
Slika 5: Preskušanci za testiranje odpornosti proti glivam modrivkam	22
Slika 6: Vakuumsko-tlačna komora (levo) in posode z vzorci pripravljenimi za impregnacijo (desno)	24
Slika 7: Elektronska tehtnica SARTORIUS	25
Slika 8: Komore z vzorci prekrite z alufolijo v prvem tednu fiksacije	25
Slika 9: Postopek umetnega staranja impregniranih vzorcev (izpiranja) v skladu s standardom SIST EN 84 (1996)	26
Slika 10: Laboratorijski sušilnik Kambič	26
Slika 11: Avtoklav in brezprašna komora	27
Slika 12: Notranjost in zunanost rastne komore	27
Slika 13: Skica vstavljanja preskušancev v kozarce in kozarci z vstavljenimi vzorci	28
Slika 14: Izpiranje smrekovih vzorcev na stresalniku	29
Slika 15: Perkin Elmer FT-IR Spectrum ONE	30
Slika 16: Shema delovanja FT-IR HTR metode	30
Slika 17: Mokrih navzemi smrekovih vzorcev, v odvisnosti od sestave in koncentracije zaščitnih pripravkov	34
Slika 18: Prikaz deležev navzetega bora in ugotovljenih deležev bora v izpirkih	35
Slika 19: Deleži izpranega bora iz smrekovih vzorcev v odvisnosti od sestave pripravka in koncentracije	36
Slika 20: Vzorci po opravljenem izpiranju v primerjavi z neizpranimi vzorci	37
Slika 21: FTIR spektri neimpregnirane smrekovine ter izpranih in neizpranih vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA ($c_B = 1\%$)	38
Slika 22: FTIR spektri neimpregnirane smrekovine ter izpranih in neizpranih vzorcev impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA ($c_B = 1\%$)	39
Slika 23: Impregnirani in neimpregnirani preskušanci po 16 tednih izpostavitve navadni tramovki	42
Slika 24: Impregnirani in neimpregnirani preskušanci po 16 tednih izpostavitve beli hišni gobi	44
Slika 25: Impregnirani in neimpregnirani preskušanci po 16 tednih izpostavitve pisani ploskocevk	46
Slika 26: Izpostavitve impregniranih in neimpregniranih vzorcev delovanju gliv modrivk	47
Slika 27: Izgled kontrolnih preskušancev po izpostavitvi glivam modrivkam in prikaz globine obarvanja	48
Slika 28: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA ($c_B = 0,1\%$)	48
Slika 29: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA ($c_B = 0,5\%$)	49

Slika 30: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA ($c_B = 1 \%$)	49
Slika 31: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA ($c_B = 0,1 \%$)	50
Slika 32: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA ($c_B = 0,5 \%$)	50
Slika 33: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA ($c_B = 1 \%$)	51

KAZALO PRILOG

Priloga 1:	Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi boraksa pripravljenih po standardu SIST EN 113	60
Priloga 2:	Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi boraksa pripravljenih po standardu SIST EN 84 + SIST EN 113	61
Priloga 3:	Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi boraksa pripravljenih po standardu SIST EN 1250	62
Priloga 4:	Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi borove kisline pripravljenih po standardu SIST EN 113	63
Priloga 5:	Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi borove kisline pripravljenih po standardu SIST EN 84 + SIST EN 113	64
Priloga 6:	Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi borove kisline pripravljenih po standardu SIST EN 1250	65
Priloga 7:	Preglednica deležev izpranega bora pri različnih koncentracijah pripravkov na osnovi boraksa in borove kisline	66
Priloga 8:	Preglednica izgube mase in vlažnosti kontrolnih preskušancev in preskušancev impregniranih s pripravkoma na osnovi boraksa in borove kisline	67
Priloga 9:	Preglednica ocen pomodrelosti kontrolnih preskušancev impregniranih s pripravkoma na osnovi boraksa in borove kisline	68

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

≈	približno
ind.	industrija
npr.	na primer
pogl.	poglavje
str.	stran
sred.	aritmetična sredina vzorca
Bx	boraks
Ba	borova kislina
EA	etanolamin
QUAT	kvartarna amonijeva spojina
DV	destilirana voda
FT-IR	infrardeča spektroskopija s fourierjevo transformacijo
ICP	induktivna sklopljena plazma
c _B [%]	koncentracija bora v odstotkih
Gt2	navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)
Pv2	bela hišna goba (<i>Androdia vaillantii</i>)
Tv	pisana ploskocevkica (<i>Trametes versicolor</i>)

1 UVOD

1.1 UVODNA OBRAZLOŽITEV

Les se kot konstrukcijski, gradbeni in dekorativni material od ostalih razlikuje po svoji lepoti in vsestranski uporabnosti. Kot naravni material je izpostavljen različnim biotičnim (glive, insekti, bakterije) in abiotičnim (temperatura, vlaga, UV sevanje, ogenj) dejavnikom razgradnje. V naravi je razkroj lesa nujno potreben, za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehitel in nezaželen, zato ga želimo preprečiti ali vsaj upočasniti.

Les večine slovenskih drevesnih vrst (smreka, jelka, bukev ...) je manj odporen, zato skušamo trajnost takšnega lesa podaljšati s kemično zaščito. Seveda pa se moramo zavedati, da lahko biocidi onesnažujejo okolje in škodljivo delujejo tudi na človeka, zato imajo nekemični ukrepi vedno prednost pred kemičnimi. Kemijsko zaščito lesa tako uporabljamo čim manj in le kadar lesa ni mogoče zaščititi na drug, okolju prijaznejši način.

Zaradi vse strožjih zahtev strokovnjaki dandanes razvijajo nove postopke zaščite in naravi manj škodljive biocide, ki bodo delovali čimbolj selektivno na škodljivce in se bodo po koncu življenjske dobe razgradili. Ker so kromove spojine v zaščitnih pripravkih zaradi rakotvornost že prepovedane, to močno spodbuja tudi razvoj zaščitnih sredstev, ki v svoji osnovi nimajo več kroma. Poleg kromovih spojin so vedno bolj nezaželeni tudi bakrovi pripravki. Glavna slabost bakrovih pripravkov je dejstvo, da je baker težka kovina, ki se lahko kopiči v prehrabeni verigi.

Ena izmed zelo uspešnih alternativ bakrovim pripravkom so zaščitna sredstva na osnovi bora. Borove spojine so zelo učinkoviti insekticidi in fungicidi, po drugi strani pa imajo zelo malo škodljivih vplivov na ljudi in okolje. Primerne so za vse postopke zaščite lesa in tako široko uporabne, njihova velika slabost pa je izpiranje iz lesa in spodbujanje rasti plesni in gliv modrivk. Zato jih v praksi večinoma uporabljamo v kombinaciji z drugimi biocidnimi učinkovinami. Poleg tega se najpomembnejša borova biocida, borova kislina in boraks, relativno slabo topita v vodi. Topnost borovih spojin lahko bistveno izboljšamo z dodatkom etanolamina. Pri tem pa se postavlja vprašanje, kako etanolamin, kot spojina, ki vsebuje tudi dušik, vpliva na rast gliv, saj je splošno znano dejstvo, da glive potrebujejo za svojo rast dušik. Poleg etanolamina smo zato v zaščitni pripravek primešali še kvartarno amonijevo spojino, da bi preprečili razvoj plesni ter gliv modrivk in izboljšali učinkovitost borovih pripravkov na lesne glive.

1.2 OPREDELITEV PROBLEMA

Zaradi vedno strožje okoljske zakonodaje pričakujemo, da bo uporaba številnih klasičnih zaščitnih pripravkov na osnovi težkih kovin vedno bolj omejena in v določenih primerih celo prepovedana. Eden od cenovno ugodnih in kvalitetnih nadomestkov za takšen tip pripravkov so borove spojine, ki pa se žal iz lesa močno izpirajo, zato bomo poskušali njihovo vezavo v les izboljšati z dodajanjem karboksilnih kislin, fungicidne lastnosti pa nadgraditi s kvartarnimi amonijevimi spojinami. Poleg tega se borovi biocidi (boraks in borova kislina) relativno slabo topijo v vodi, zato bomo njihovo topnost poskušali izboljšati z dodatkom etanolamina.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo:

- da se bodo borove spojine v prisotnosti etanolamina bolje topile,
- da se bodo zaščitni pripravki na osnovi bora in etanolamina bolje vezali v les,
- da bodo učinkovito zaščitili les pred lesnimi glivami razkrojevalkami,
- da bodo učinkovito zaščitili les pred glivami modrivkami.

1.4 CILJI DIPLOMSKE NALOGE

Cilj diplomske naloge je ugotoviti:

- kompatibilnost oziroma topnost borovih biocidov, etanolamina in kvartarne amonijeve spojine v vodi,
- vezavo zaščitnih sredstev na osnovi bora in
- učinkovitost zaščitnih sredstev na osnovi bora ter etanolamina na lesne glive razkrojevalke in glive modrivke.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 ZGODOVINA ZAŠČITE LESA

Les so ščitili že v davnih časih. Naši predniki so dobro poznali naravno trajnost lesa in so znali izbrati ustrezno lesno vrsto glede na namen uporabe izdelka. Prvi znani zapis o zaščiti lesa najdemo v Svetem pismu v Stari zavezi, ki se glasi: »Ti pa si izdelaj ladjo iz cipresovega lesa. Naredi jo z več prostori in jo od znotraj in od zunaj premaži z zemeljsko smolo«.

Stare civilizacije so les namakale v morski ali slani vodi ali pa so ga obžagale. V starem Egiptu pa so že uporabljali arzen in različne anorganske soli (Na, Cl, S) za mumificiranje in zaščito predmetov, ki so jih prilagali umrlim. Egipčansko znanje so nadgradili stari Grki in Rimljani ter ostale antične kulture (Uhelj, 2006).

Zgodovinski pregled zaščite lesa (Kervina-Hamović, 1990; Richardson, 1993; Kogovšek, 2003; Humar, 2006)

- 4000 pnš - Sv. pismo, Noetova barka.
- 484 – 424 pnš - Herodotus – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ za zaščito lesa pred ognjem.
- 356 – 323 pnš – Aleksander veliki, ukazal je, da se mostovi zaščitijo z oljčnim oljem.
- 23 – 79 pnš – Plinus Secundus; napisal je knjigo, v kateri navaja, da je les zaščiten s cedrovim oljem odpornejši proti glivam in insektom.
- 1452 – 1519 – Leonardo da Vinci je hrbtno stran slik ščitil z živosrebrovim kloridom.
- 1718 – Hiarne je na Švedskem patentiral lesni balzam na osnovi bakrovega ali železovega sulfata. To je prvi komercialni pripravek za zaščito lesa.
- 1756 – Uporaba rastlinskih smol in katranov za zaščito lesa.
- 1812 – Eksplodirala laboratorijska aparatura za impregnacijo.
- 1831 – Beant uporabil vakuum za laboratorijsko impregnacijo.
- 1832 – Kyan patentira zaščitni pripravek na osnovi živosrebrovega klorida.
- 1836 – Moll Patentira in uvede izraz kreozot (stranski produkt pri suhi destilaciji lesa).
- 1837 – Margary impregniral les z bakrovim sulfatom.
- 1838 – Burnett namakal les v vodni raztopini cinkovega klorida.
- 1838 – Bethel razvije globinska impregnacija s kreozotnim oljem.
- 1838 – Boucherie razvije postopek za zaščito lesa z modro galico; začetek ind. zaščite.
- 1874 – Zeidler sintetizira DDT.
- 1901 – Malenković patentira pripravek na osnovi fluorovih spojin.
- 1902 – Rüpping – razvije kotlovni postopek.
- 1907 – Wolman patentiral zaščitni pripravek na osnovi fluoridov.
- 1913 – Bruning dokazal, da se topne bakrove in borove oz. arzenove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se iz njega ne izpirajo.
- 1926 – Gilbert Gunn patentira pripravek na osnovi bakrovih in kromovih spojin.
- 1933 – Sonti Kamesam razvije CCA.
- 1936 – V ZDA se prične proizvodnja DDT in PCP.
- 1945 – V Veliki Britaniji se pričeta komercialno uporabljati DDT in PCP.
- 1976 – V Veliki Britaniji se prične testiranje sintetičnih piretroidov.

2.2 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les je ena najpomembnejših surovin v Sloveniji, vendar ga na leto posekamo manj kot znaša letni prirastek. Kot vsak naraven material je les podvržen razkroju, ki ga povzročajo abiotični in biotični dejavniki (slika 1) ((Kervina-Hamović, 1990; Jecl, 2005).

- Abiotični (visoke in nizke temperature, veter, voda, vlaga, UV žarki, kemikalije, plini) so dejavniki nežive narave in delujejo na mehanske in fizikalne lastnosti lesa relativno počasi. Med največje uničevalce lesa spada ogenj, ki pri nas in v svetu še vedno uniči ogromne količine lesa.
- Med biotične dejavnike (dejavnike žive narave) prištevamo bakterije, glive, insekte, morske škodljivce in človeka; med najpomembnejše biotične škodljivce v našem podnebnem pasu uvrščamo glive. Razkroj lesa z lesnimi škodljivci je zapleten biološki proces in za učinkovito zaščito je nujno potrebno poznavanje posameznih lesnih škodljivcev, biokemijskih procesov razkroja in sprememb, ki pri tem nastajajo.



Slika 1: Biotični in abiotični dejavniki razkroja (Kervina-Hamović, 1990)

Žal ima večina slovenskih lesnih vrst malo odporen oziroma neodporen les (preglednica 1), kar pomeni, da je tak les, zaradi svoje anatomske zgradbe in kemične sestave, dovzeten za napade lesnih škodljivcev.

Preglednica 1: Naravna odpornost – razredi (SIST EN 350-2, 1995)

Razred odpornosti	Opis	Relativna doba v stiku z zemljo	Lesna vrsta
1	Zelo odporen	Več kot 5,0	robinja (1-2), iroko, tik,
2	Odporen	3,0 – 5,0	tisa, kostanj, dob
3	Zmerno odporen	2,0 – 3,0	macesen (3-4), bor (3-4), duglazija, oreh, cer
4	Malo odporen	1,2 – 2	jelka, smreka, brest
5	Neodporen	1 - 1,2	javor, jelša, breza, gaber, bukev, jesen, topol

Z uporabo ustreznih postopkov zaščite lahko podaljšamo trajnost neodpornega lesa. Trajnost je čas v katerem les ohrani svoje naravne lastnosti in je odvisna od naravne odpornosti, načina in mesta uporabe ter seveda kemične zaščite. Vrsto zaščitnega pripravka in način zaščite izberemo glede na mesto uporabe lesa in njegovo naravno odpornost. Največji vpliv na trajnost lesa ima mesto in način uporabe, tako glede na mesto uporabnosti ločimo pet evropskih razredov izpostavitve (SIST EN 335 – 1/2, 1992) (preglednica 2).

Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335 – 1/2, 1996)

Razred izpostavitve	Mesto uporabe	Vlažnost lesa	Izdelki v posamičnih razredih izpostavitve
I.	nad tlemi, pokrito, vedno suho	pod 20%	
II.	pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	občasno nad 20%	
III.	nad tlemi, nepokrito, pogosto močenje	pogosto nad 20%	
IV.	v tleh ali vodi, stalno vlažno	stalno nad 20%	
V.	v morski vodi	stalno nad 20%	

Les v prvem razredu izpostavitve ogrožajo le insekti in potencialno termite, medtem ko ga v višjih razredih vedno bolj ogrožajo tudi glive. Potencialne nevarnosti ogroženosti z lesnimi škodljivci v posameznih razredih izpostavitve so prikazana v preglednici 3.

Preglednica 3: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje ogroženosti (SIST EN 335 – 1/2, 1992)

Razred izpostavitve	povzročitelji ogroženosti			
	insekti	glive	modrivke	termite
I.	+	–	–	*
II.	+	+/-	+/-	*
III.	+	+	+	*
IV.	+	+	+	*
V.	+	+	+	*

* lokalno na termitskih področjih

2.3 GLIVE

Leta 1969 je Whittaker uvrstil glive v samostojno kraljestvo, pred tem pa so jih uvrščali med rastline (Carlile in Watkinson, 1994), od katerih se razlikujejo v naslednjih značilnostih:

- so brez klorofila,
- glavna skeletna snov celičnih sten je hitin,
- zalogo hrane predstavlja glikogen,
- način prehranjevanja je heterotrofen (lizotrofija) in
- prehranjujejo se na tri načine (kot paraziti, saprofiti ali simbionti).

Najdemo jih v vseh ekosistemih, tako na kopnem, v vodi in v zraku (spore) (Eaton in Hale, 1993). Same niso sposobne sintetizirati organskih snovi za samostojno prehranjevanje. So heterotrofni organizmi, ki se hranijo z organskimi snovmi (Pohleven in Petrič, 1992). Preživljajo se lahko na račun živih organizmov kot zajedavke (paraziti), simbionti (mikoriza), ali pa se hranijo z razkrojem mrtvih organizmov kot gniloživke (saprofiti) (Benko in sod., 1987).

Po lesu se lahko širijo na več različnih načinov:

- po lumnih celic, kjer se širijo vzdolž lesnih vlaken,
- po parenhimskih celicah, kjer v les prodirajo v radialni smeri (strženovi trakovi),
- preko pikenj, kjer se širijo v radialni smeri,
- skozi odprtine, ki si jih naredijo same in
- skozi celično steno z mehansko silo.

Glive so sestavljene iz prehranjevalnega in razmnoževalnega dela. Prehranjevalni del sestavljajo neorganiziran splet nitk ali hif, ki pa tvorijo micelij ali podgobje. Celice hif izločajo encime, s katerimi glive razkrajajo les, nato pa posrkajo vase produkte, ki jih potrebujejo za rast in razmnoževanje. Skozi podgobje glive črpajo hrano in vodo ter se širijo na še neokužen les. Na rast in razvoj gliv vplivajo vlaga, temperatura, svetloba, hrana, zrak in vrednost pH.

Glive razvrščamo v pet razredov, za lesarje pa so pomembni predvsem naslednji trije (Gorše, 2005):

- Ascomycotina (zaprtotrošnice),
- Basidiomycotina (prostotrošnice) in
- Deuteromycotina ali Fungi imperfecti (nepopolne glive).

Lesne glive povzročajo v lesu številne kemične in fizikalne spremembe, ki se kažejo v razkroju lesa (trohnenje), zaradi česar les izgublja naravne lastnosti. Okužba lesa z glivami se najprej pokaže v spremembi naravne barve lesa. Na osnovi določenih karakterističnih poškodb lesa lahko določimo skupine gliv, ki te spremembe povzročajo. Delimo jih na:

- glive povzročiteljice rjave ali destruktivne trohnobe,
- glive povzročiteljice bele ali korozivne trohnobe in piravosti,
- glive mehke trohnobe,
- modrivke in
- glive plesni, povzročiteljice površinskih sprememb barv.

Rjava ali destruktivna trohnoba

Glive, ki povzročajo rjavo trohnobo, označujemo za prave razkrojevalke lesa in spadajo v pododdelek *Basidiomycotina*. Pogosteje okužijo les iglavcev kot listavcev, kjer razgrajujejo celulozo in hemicelulozo, medtem ko ostane lignin skoraj nerazkrojen. Les, zaradi prebitka oksidirane lignina, postane rdečkasto rjave do temno rjave barve. Študije so pokazale, da obstaja 106 vrst gliv, ki povzročajo rjavo trohnobo. Najpogostejše vrste, ki povzročajo rjavo trohnobo so: bele hišne gobe (*Antrrodia*), kletne gobe (*Coniophora*), siva hišna goba (*Serpula lacrymans*), luskasta nazobčanka (*Lentinus lepideus*) in tramovki (*Gloeophyllum trabeum* in *Gloeophyllum saepiarium*) (Eaton in Hale, 1993; Humar in Pohleven, 2000).

Bela ali korozivna trohnoba

Glive, ki povzročajo belo trohnobo, so sposobne razgradnje lignina. Zaradi tega les postaja vse svetlejši in se začne vlaknasto cepiti. Na mikromorfološki in kemični stopnji bi lahko ločili glive povzročiteljice bele trohnobe ter glive povzročiteljice tako imenovane "sočasne trohnobe". Glive bele trohnobe razgradijo najprej lignin in hemicelulozo, medtem ko povzročiteljice sočasne trohnobe hkrati v enakem obsegu razgradijo lignin, hemicelulozo in celulozo (Eaton in Hale, 1993). Glive povzročiteljice bele trohnobe pogosteje okužijo les listavcev kot iglavcev. Med najpogostejšimi so: pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*), grbasta ploskocevka (*Trametes gibbosa*), kosmata ploskocevka (*Trametes hirsuta*), dlakava slojevka (*Stereum hirsutum*), škrlatnordeča slojevka (*Chondrostereum purpureum*), pahljačica (*Schizophyllum commune*) in štorovka (*Armillariella mellea*).

Mehka trohnoba ali soft rot

Glive, povzročiteljice mehke trohnobe, sodijo v skupino zaprtotrošnic (*Ascomycotin*) in skupino nepopolnih gliv (*Fungi imperfecti*). Hranijo se predvsem s celulozo in hemicelulozo, lahko pa tudi z ligninom (Pohleven, 2000). Okužba se pojavi, kadar zaradi različnih dejavnikov (previsoke vlažnosti, slabih zračnih pogojev) okužba bolj aktivnih in tekmovalnih gliv iz skupine *Basidiomycotin* ni mogoča (Eaton in Hale, 1993). Površina okuženega lesa je mehka in izrazito temne barve (kadar je les moker). Pri suhem lesu se pojavijo podobne razpoke kot pri rjavi trohnobi, le da so bolj plitke; notranjost lesa ostane nepoškodovana. Nekateri predstavniki gliv, ki povzročajo mehko trohnobo so: *Cheatomium globosum*, *Lecythophora hoffmannii*, *Monodictys putredinis*...

Modrenje

Glive modrivke povzročajo globinsko obarvanje beljave iglavcev (smreka, bor) in listavcev (topol, breza, lipa). Troši gliv modrivk se razvijejo, le če padejo direktno na beljavo ali če jih določeni insekti (predvsem podlubniki) vnesejo v les. Modrivke se hranijo s škrobom, beljakovinami in sladkorji, zato ne vplivajo na mehanske lastnosti lesa.

Plesni

Povzročajo le površinsko obarvanje lesa v najrazličnejših barvah (črna, modra, zelena, rdeča, rožnata in siva). Značilna je tudi oblika in globina obarvanih madežev. Obarvanja, ki nastanejo zaradi plesni, so največkrat neenakomerno pikčasta, pegasta ali razporejena v madežih. Le redko se zgodi, da bi bila obarvana celotna površina lesa. Plesni ne predstavljajo velike ekonomske škode, saj je les tudi po njihovi okužbi še vedno uporaben. Z brušenjem ali skobljanjem lesa se lahko madeži delno ali v celoti odstranijo.

2.4 KEMIČNA ZAŠČITA LESA

Zaščita lesa je interdisciplinarna biotehniška veda, ki je tesno povezana z lesno patologijo, entomologijo, biologijo, kemijo, biotehnologijo ter z nekaterimi gospodarskimi panogami kot so: lesarstvo, gradbeništvo in drugimi. Kot veda zaščita lesa preučuje razgradnjo lesa in ukrepe za povečevanje njegove trajnosti (npr. zaščita lesa slabo odpornih lesnih vrst s kemičnimi pripravki, modifikacija lesa...) (Kervina – Hamović, 1990).

Zaščitni pripravki vsebujejo eno ali več aktivnih biocidnih snovi, pripravljenih v obliki, ki se dobavlja uporabniku, in so namenjeni za uničevanje, odvracanje, preprečevanje delovanja ali za kakršenkoli drugačen vpliv na škodljive organizme na kemijski ali biološki način (Humar, 2006). Sestavljeni so iz aktivnih komponent (biocidov) in transportnega sredstva, ki je lahko voda ali organsko topilo. Poleg tega vsebujejo še druge dodatke, ki zmanjšujejo površinsko napetost, veziva, UV absorberje in pigmente (Ribič, 2006). Po zakonu o kemikalijah, ki je usklajen z EU direktivo o biocidih BPD, delimo biocide glede na ciljni organizem, namen uporabe in kemijsko sestavo (BPD, 1998).

Ker lahko kemična zaščitna sredstva delujejo škodljivo na človeka in onesnažujejo okolje, si zadnja leta prizadevamo, da uporabljamo kemično zaščito le tam, kjer je to nujno potrebno in kjer lesa ne moremo zaščititi na drug, okolju prijaznejši način. K temu je pripomogla okoljska osveščenost z vedno ostrejšimi zahtevami in standardi, zaradi katerih kemična zaščitna sredstva zadnje čase doživljajo korenite spremembe, in nove uveljavitve glede delitev (Pohleven in Petrič, 1992).

Dober zaščitni pripravek za zaščito lesa naj bi imel naslednje lastnosti (Kervina – Hamović, 1990; Humar, 2006):

- že v majhnih količinah deluje toksično na glive in insekte, ne pa na ljudi in živali,
- je brez močnega in obstojnega vonja in brez barve,
- enostaven za uporabo,
- globoko penetrira in se enakomerno porazdeli v lesu,
- omogoča možnost lepljenja lesa in površinske obdelave,
- ne deluje korozivno na druge materiale,
- ne zmanjšujejo mehanskih lastnosti in vnetljivosti lesa,
- je kemično stabilen in ne razpada na škodljive pline,
- hitro se suši in fiksira,
- naknadno se ne solzi,
- ni higroskopičen,
- na voljo je po ceni, ki ekonomsko upraviči zaščito lesa,
- je okoljsko sprejemljiv.

Na področju zaščite lesa se je v zadnjem času zgodilo več sprememb kot v zadnjih dvestotih letih; predvsem se je izboljšala okoljska ozaveščenost, ki je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov, ki ne vsebujejo težkih in strupenih kovin ter topil (Preston, 2000).

Na splošno lahko delimo zaščitne pripravke na anorganske in organske. Vsaka skupina ima določene prednosti in slabosti, ki so opisane v naslednjih podpoglavjih.

2.4.1 Anorganska zaščitna sredstva

Uporabo anorganskih zaščitnih sredstev zasledimo že pri starih Grkih in Rimljanih, ki so les potapljali v slano vodo ali morje in ga tako ščitili pred biološkim razkrojem. Vendar pa o pravi zaščiti lesa lahko govorimo šele v 19. stoletju, ko so se začele komercialno uporabljati vodotopne anorganske učinkovine med katere prištevamo (Unger in sod., 2001; Humar, 2006):

1. natrijev klorid (NaCl) ni pretirano strupen, se ne veže se v les in ni učinkovit;
2. živosrebrni klorid (HgCl_2) je zelo učinkovit, a zaradi strupenosti prepovedan;
3. cinkov klorid (ZnCl_2) je fungicid, ki se zaradi slabe fiksacije v les skoraj ne uporablja (v EU uporaba za zaščito lesa ni več dovoljena);
4. bakrove spojine so se v preteklosti za zaščito lesa uporabljale v številnih oblikah, redko samostojno, navdano so jih kombinirali s kromovimi, arzenovimi ali borovimi spojinami, v novejšem času pa jih proizvajalci mešajo predvsem z etanolaminom;
 - bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) (uporaba za zaščito lesa v EU ni dovoljena),
 - bakrov oksid (CuO),
 - Cu-HDO,
 - bakrov hidroksid/karbonat,
 - bakrov oktanoat (uporaba za zaščito lesa v EU ni dovoljena);
5. arzenove spojine se za zaščito lesa v EU ne smejo več uporabljati (BPD, 1998), v uporabi pa so še vedno velike količine lesa zaščiteneh s tem biocidom ter arzenove soli se še vedno uporabljajo v številnih azijskih in afriških državah ter Avstraliji;
 - arzenov(III) oksid (As_2O_3) (arzenik),
 - arzenov(V) oksid (As_2O_5),
 - arzenove soli,
 - arzeniti: Na_3AsO_3 ; K_3AsO_3 ,
 - arzenati: Na_3AsO_4 ; K_3AsO_4 ,
 - hidrogenarzeniti: Na_2HAsO_3 ; K_2HAsO_3 ,
 - hidrogenarzenati: Na_2HAsO_4 ; K_2HAsO_4 ;
6. florove spojine se v skladu z direktivo o biocidih ne smejo več uporabljati (BPD, 1998);
 - natrijev fluorid (NaF),
 - kalijev fluorid (KF),
 - kalijev hidrogen fluorid (KHF_2),
 - amonijev hidrogen fluorid (NH_4F ; $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$),
 - fluorosilikati (silikofluoridi) (SiF ; $\text{Zn}[\text{SiF}]$; $\text{Cu}[\text{SiF}]$; $\text{Na}_2[\text{SiF}]$);
7. borove spojine so ena najbolj obetavnih skupin anorganskih biocidov, saj so zelo učinkovita in skoraj nestrupena, žal pa se v les slabo vežejo in se v stiku z zemljo in ob padavinah iz njega močno izpirajo;
 - borova kislina ($\text{B}(\text{OH})_3$; H_3BO_3),
 - boraks (natrijev tetra borat) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$,
 - trimetilborat ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) (uporablja se za plinski postopek zaščite);

8. kromove spojine v bistvu niso biocidi, v lesu pa delujejo kot fiksativi, ki omogočijo vezavo bakrovih in arzenovih biocidov;

- natrijev dikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$),
- kalijev dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),
- krom(VI) oksid (CrO_3).

Navadno se ne uporabljajo samostojno, temveč se jih med seboj kombinira. Komercialno so najpomembnejši zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin (fungicid), etanolamina (fiksativ) in borovih spojin (insekticid in sekundarni fungicid).

Anorganska zaščitna sredstva imajo sledeče prednosti:

- so v trdni obliki (kristali, prah) ali pasti,
- lahko jih je transportirati,
- topna so v najcenejšem topilu - vodi,
- večinoma so brez motečega vonja,
- zaščiten les lahko nadaljnje obdelujemo,
- ne povečujejo vnetljivosti in gorljivosti lesa,
- z njimi lahko ščitimo suh in vlažen les,
- v nekatere vrste lesa (smreka, jelka) prodirajo bolje kot organski pripravki,
- impregniran les je po fiksaciji suh in čist ter
- po fiksaciji v lesu postane vrsta snovi za človeka neškodljivih.

Pomanjkljivosti teh pripravkov pa so naslednje:

- pri impregnaciji in pri sušenju (fiksaciji) les lahko nabrekne, se krivi ter razpoka,
- po impregnaciji je potrebno les 2 do 4 tedne pokrito skladiščiti, da se sredstvo fiksira (velja le za starejše pripravke, ki vsebujejo tudi krom),
- večina anorganskih soli lesu spremeni barvo in ga je težko lužiti (lisasta površina),
- večina anorganskih snovi je vsaj v fazi proizvodnje in postopka zaščite močno toksična,
- trdna oblika je nevarna za transportiranje in zahtevna za pripravo raztopin,
- vrsta soli (As, Cr, F) zahteva pri impregnaciji visoko raven zaščite,
- nekatere glive zakisajo podlago ter na ta način povzročijo izpiranje iz lesa in
- odslužen les, impregniran s pripravki na osnovi As in/ali Cr, povzroča težave po koncu življenjske dobe.

2.4.2 Organska biocidna zaščitna sredstva

Med najstarejše organsko zaščitno sredstvo uvrščamo katran, ki je stranski produkt suhe destilacije lesa. Prvo uporabo za premazovanje lesa zasledimo že pred skoraj 6000 leti, ko naj bi ga za zaščito svoje barke uporabil Noe. Katran so pozneje za zaščito ladij uporabljali tudi Grki in Rimljani. Preostala organska zaščitna sredstva, ki so se razvila kasneje, so navedena v preglednici 4.

Preglednica 4: Uporaba in okoljska primernost organskih zaščitnih sredstev (Humar, 2004a)

Učinkovina	Okoljska primernost	Uporaba	Delovanje	Kem. formula
Kreozotno olje	- +	II RO – V RO	I, G	
Dinitrofenol*	- -	III RO – V RO	G	
PCP*	- -	II RO – V RO	G	
NaPCP*	- -	II RO – V RO	G	
DDT*	- -	I RO – III RO	I	
Lindan*	- -	I RO – III RO	I	
Endosulfan*	- -	I RO – III RO	I	
Aldrin, dieldrin*	- -	I RO – III RO	I	
TBTO/TBTN*	- +	I RO – III RO	G	
Naftenati (Cu, Fe, Zn)*	- +	II RO – III RO	G, I	
Kvartarne amonijeve spojine	++	I RO – IV RO	G, (I)	
Piretrini	+	I RO – III RO	I	
Piretroidi	- +	I RO – III RO	I	
Izotiazoloni	++	I RO – III RO	G	
Triazoli	++	I RO – IV RO	G	
Karbamati	++	I RO – III RO	G	
Sulfamidi	- +	I RO – III RO	G	

* učinkovine prepovedne za uporabo v zaščiti lesa (BPD, 1998)

Dandanes se kupci vse pogosteje odločajo za les, naraven material, ki je človeku in okolju prijazen ter ima hkrati vrsto dobrih lastnosti. Prav zato strokovnjaki vedno znova iščejo boljše, okolju prijaznejše rešitve zaščite lesa in uporabljajo naravne snovi z biocidnimi lastnostmi kot so (Humar, 2004a):

- esencialna olja, ki delujejo kot repelenti na insekte in hkrati imajo tudi fungicidne lastnosti;
- tanini in drugi ekstraktivi, ki so ključna sestavina naravno odpornih lesnih vrst, zato obstajajo številni podatki o fungicidnih lastnostih ekstraktov lesa naravno odpornih vrst; v literaturi zaenkrat še ni zaslediti podatkov, da bi se ti ekstrakti izkazali v praksi;
- hormoni; poznamo JUVENILNE hormone, ki blokirajo razvoj jajčec v larve, larv v bube in bub v odrasle insekte, in RASTNE hormone, ki preprečujejo tvorjenje hitina; na trgu so na voljo kot samostojni ali v kombinaciji z IPBC, propiconazolom, borom;
- antioksidanti, ki preprečujejo oksidacijske procese razgradnje lesa (predvsem začetne faze), preprečujejo pa tudi razgrajevanje organskih biocidov zaradi delovanja UV žarkov, vendar niti samostojno niti v kombinaciji s Cu(II) pripravki niso dovolj učinkoviti za komercialno uporabo;
- kelatorji, ki vežejo nase esencialne elemente (Ca, N, P, Fe, Cu, Mn) v lesu, in jih tako naredijo glivam nedostopne, po drugi strani so kelatorji lahko nevarni tudi ljudem in drugim živim bitjem, ker jim napravijo nedostopne esencialne kovine;
- vodoodbojna sredstva, ki od lesa odbijajo vodo, zato se ta manj navlaži; do neke mere so sicer učinkovita, vendar ponavadi ne dovolj, zato se običajno kombinirajo s hormoni in antioksidanti.

Razvoj novih biocidnih pripravkov je v zadnjih letih nekoliko zaostaja. Glavni vzrok temu so zelo dragi postopki razvoja in registracije biocidnih učinkovin. Le-to si lahko privoščijo le največja podjetja. Številni strokovnjaki menijo, da podjetja ne bodo razvijala posebnih aplikacij le za uporabo v lesarstvu, temveč bodo zaščitili lesa prilagodili pesticide iz agronomije in ostalih področij.

Seveda pa imajo tudi organska zaščitna sredstva svoje prednosti in pomanjkljivosti.

Prednosti organskih zaščitnih sredstev:

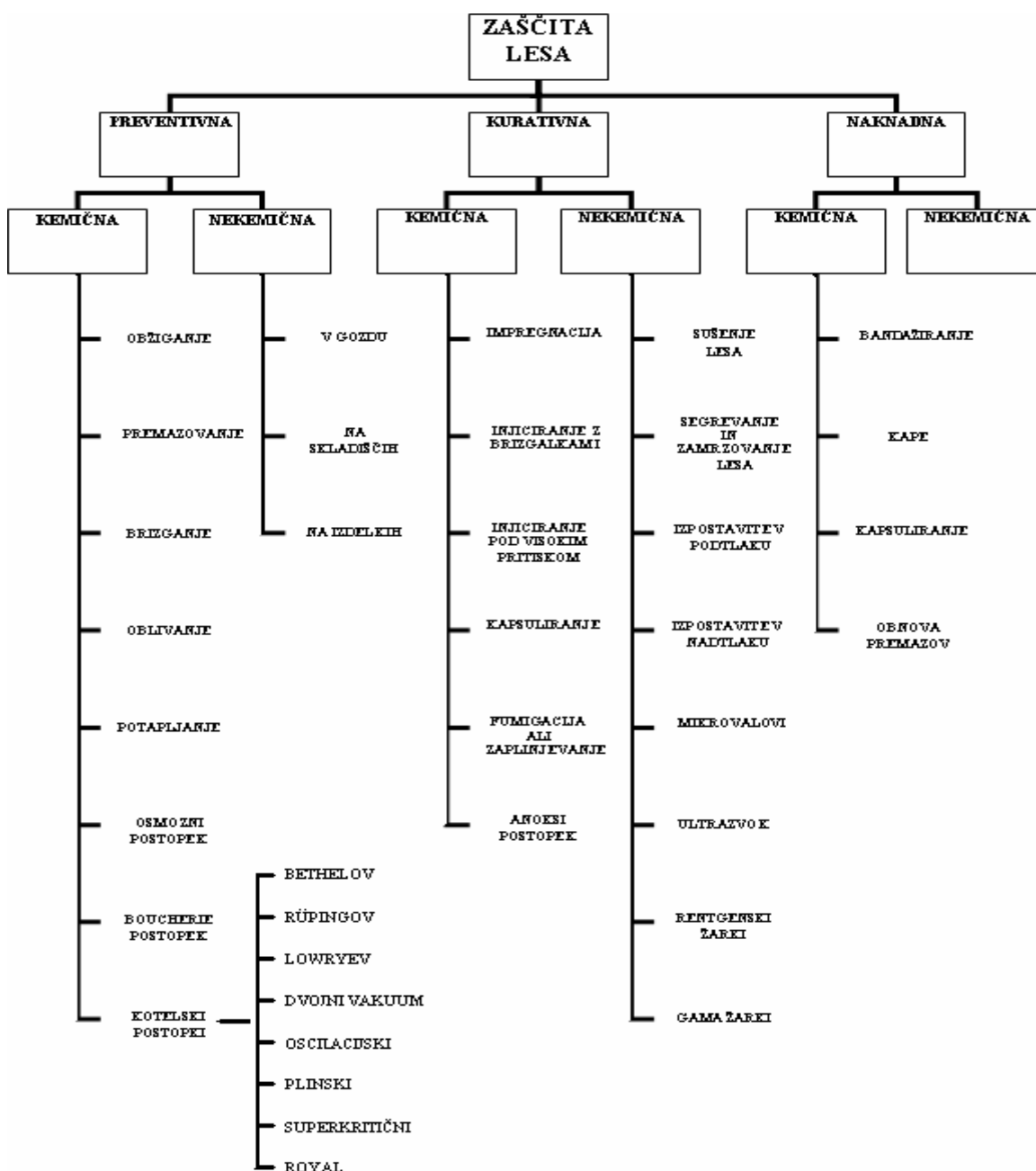
- primerna so za vse obstoječe postopke impregnacije,
- primerna so za zaščito pohištva, ker ne povzročajo nabrekanja, zvijanja,
- zaradi organskih topil relativno dobro prodirajo tudi v suh les,
- uporabna so pri enostavnejših postopkih zaščite, kar jim daje širšo uporabno vrednost,
- ciljno delujejo proti škodljivcem in
- izpiranje z vodo je manjše v primerjavi z anorganskimi zaščitnimi pripravki.

Pomanjkljivosti organskih zaščitnih sredstev pa so:

- topna so v organskih topilih, zato so pogosto bolj škodljiva za človeka in okolje (Solvent Emission Directive, 1999),
- zaradi organskih topil so pogosto dražja kot anorganski pripravki (zaradi tega in nove EU zakonodaje, jih proizvajajo tudi v obliki vodnih emulzij),
- pogosto so močnega vonja zaradi topil ali aktivne substance,
- so vnetljiva in velikokrat zvišajo gorljivost lesa ter
- pogosto preprečujejo naknadno obdelavo (mastna površina).

2.4.3 Postopki zaščite lesa

Kemična zaščita lesa je ukrep, s katerim v les vnesemo potrebno količino kemičnih snovi, ki ga varujejo pred lesnimi škodljivci. Ker je les zanje hrana, postane s kemično zaščito za škodljivce strupen ali vsaj odbijajoč (Kervina – Hamović, 1990). Pred samim postopkom je potrebno izbrati ustrezno kemično sredstvo za določen postopek, s katerim se sredstvo vnese v les. Tudi najboljše kemično sredstvo je brez učinka, če ni dovolj globoko in v zadostni količini prepojilo lesa (Jecl, 2005). Najpomembnejši postopki zaščite lesa so razvidni iz slike 2.



Slika 2: Shema postopkov zaščite lesa

2.4.4 Smernice v zaščiti lesa

V EU se letno zaščiti več kot 18 milijonov m³ lesa letno (Connell 2004), v ZDA 15 milijonov m³ (Preston 2000). Podatki o količini impregniranega lesa v drugih delih sveta so zelo pomanjkljivi, kljub temu pa je znano, da se je količina impregniranega lesa v zadnjih 15 letih skoraj podvojila. Prav tako se je močno spremenila struktura impregniranih izdelkov.

V prihodnosti bo na trgu dovoljenih manj vrst aktivnih učinkovin (biocidov). Vsi zaščitni pripravki, ki vsebujejo biocide in jih BPD ne navaja, so bili 1. septembra 2006 umaknjeni s trga (BPD, 1998). Aktivne učinkovine, ki jih ni bilo na trgu pred 14. majem 2000, pa so uvrščene v skupino novih biocidov, katerih seznam ni javen (Humar, 2004b).

Zaradi EU direktive o organskih topilih (Solvent Emission Directive, 1999) se bo zmanjšala tudi uporaba organskih topil za zaščito lesa. Ta direktiva dopušča maksimalen navzem topila pri zaščiti lesa 11 kg/m³, sicer je potrebno zagotoviti drag sistem za lovljenje emisij in recikliranje topil. To je eden izmed razlogov, da je večino organskih biocidov na razpolago tudi v obliki vodnih emulzij (Uhelj, 2006).

Vse več skrbi se posveča tudi ravnanju z odsluženim zaščitenim lesom. Odlaganje je najmanj primerno za reševanje te problematike, kajti količina biocidov v lesu je relativno majhna v primerjavi s celotnim volumnom odpadka (Humar, 2004b). Evropske države so se v skladu z direktivo o odlaganju odpadkov (Landfield Directive, 1999) zavezale, da bodo omejile odlaganje bio-razgradljivih odpadkov, še posebej lesa, kjer prihaja do anaerobnega razkroja polioz in tvorbe toplogrednega plina metana. Prav tako so z direktivo o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive, 2000) prepovedale prosto sežiganja zaščitenega lesa, ki vsebuje visoke vsebnosti težkih kovin, arzena, kloriranih ogljikovodikov in policikličnih ogljikovodikov.

Letos je v Evropi začela veljati zakonodajni paket REACH, ki bo močno spremenila trg kemikalij. Tako bodo imeli številni manjši proizvajalci velike stroške z avtorizacijo in registracijo proizvodov, kar jih bo avtomatično sililo v povezavo z drugimi proizvajalci in skupno pripravo zahtevane dokumentacije. Na drugi strani pa se pričakuje, da bo nova zakonodaja prinesla več reda na trgu kemikalij, kar bo na dolgi rok dobro za uporabnike in okolje (Kranjc, 2004).

Prav zaradi omenjenih težav intenzivno potekajo raziskave na naslednjih področjih (Voh, 2001):

- razvijanje novih kemijskih spojin in postopkov zaščite lesa,
- raziskave biokemičnih in fizioloških procesov biološke razgradnje lesa,
- razvoj in uveljavljanje biološke (naravne) zaščite lesa,
- razstrupljanje odsluženega zaščitenega lesa,
- raziskave fizioloških procesov razgradnje lesa z glivami pri piravosti (antagonizem),
- sinteza in raziskave borovih ter bakrovih spojin,
- ugotavljanje ustreznih konstrukcijskih rešitev in uporabe lesa in
- raziskave vpliva zaščitnih sredstev na človeka in okolje.

2.5 BOROVE SPOJINE

Bor je prisoten skoraj povsod v naravi. V zemlji koncentracija bora niha med 2 in 200 ppm, v sladkih vodah ga je od 0,001 mg/L do 0,1 mg/L, v morjih pa povprečno 4,5 mg/L. Najdemo ga v sadju, zelenjavi in drugih rastlinah ter je tudi eden izmed esencialnih elementov, potreben za rast višjih rastlin (Envirotech Ventures International, 2006).

V naravi se bor ne nahaja v elementarni obliki, ampak ponavadi v spojinah s kisikom. Najpogostejši obliki sta borova kislina (H_3BO_3) in boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$).

Borova kislina je brez barve in vonja, pri normalnih pogojih je v obliki prozornih kristalov ali belega prahu. Je dobro topna v etanolu in glicerolu, slabše pa v vodi. Njeno 1 % raztopino uporabljamo kot zelo učinkovit fungicid in insekticid. Za človeka in okolje je neškodljiva (Voh, 2001).

Boraks (natrijev tetraborat) je v naravnih pogojih v obliki belih kristalov, ki so slabo topni v vodi ter netopni v alkoholu. Je brez barve in vonja ter neškodljiv za človeka in okolje ter odličen insekticid, fungicid, baktericid in zadrževalec gorenja lesa. Uporabljamo ga za zaščito lesa v I. in II. razredu izpostavitve, v kombinaciji z bakrovimi učinkovinami in etanolaminom pa tudi za impregnacijo lesa v III. in IV. razredu izpostavitve. Ta spojina ni primerna za zaščito svežega lesa. Poleg navedenih se pogosto uporabljalo tudi naslednje oblike Na- boratov (Voh, 2001):

- natrijev metaborat ($\text{Na}_2\text{B}_3\text{O}_6$),
- natrijev perborat ($\text{NaBO}_2 \times 3\text{H}_2\text{O} \times \text{H}_2\text{O}_2$) in
- dinatrijev oktaborat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$).

Večina zaščitnih sredstev na osnovi bora vsebuje borovo kislino ali Na-borate ter mešanice le-teh. V novjšem času se uporablja tudi **trimetil borat** $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, ki je pri normalnih pogojih v obliki brezbarvne tekočine, v vakuumu pa se upari, te pare pa prodirajo globoko v les. Dobro reagira z vodo, zato je primeren samo za impregnacijo suhega lesa, ker sicer v celoti zreagira že na površini obdelovanja. Uporablja se za zaščito lesa v I., II. in III. razredu izpostavitve. Za uporabo v tretjem razredu je potrebna dodatna površinska zaščita lesa, da se bor ne izpira.

Borove spojine so relativno malo toksične za sesalce. LD_{50} je v povprečju 3500 mg na kilogram testnih živali. Verjetnost zastrupitve z borati skozi kožo, oči in preko dihalnega sistema je minimalna. V literaturi ni zaslediti nobenih podatkov o kancerogenih in mutagenih učinkih borove kisline in natrijeve soli bora (Envirotech Ventures International, 2006).

Borati pa so toksični za večino lesnih škodljivcev. V lesu ne razpadejo v neučinkovite produkte, so okolju prijazni s skoraj idealnimi karakteristikami za kvalitetno zaščito lesa. Borove spojine dokazano učinkujejo tudi proti termitom, vendar je potrebna višja koncentracija bora, kot pri zatiranju drugih insektov (Findlay, 1985). Bor preventivno ne preprečuje napada termitov, ampak nanje deluje šele po zaužitju. Zato termiti kljub zaščiti lesa lahko povzročijo nekatere estetske poškodbe na lesu, vendar same konstrukcijske trdnosti lesa ne morejo bistveno zmanjšati (Lebow in sod., 2005).

Borati so zelo učinkoviti tudi proti lesnim glivam iz skupine prostotrosnic (*Basidiomycotina*). Najbolj učinkoviti so pri višjem pH, kjer je natrijev tetraborat bolj učinkovit od borove kisline (Richardson, 1993).

Bakteriološka aktivnost boratov proti več vrstam bakterij je znana že dalj časa. Borove spojine se uporabljajo kot dodatki v oljnih tekočinah, v tekočinah za zračno hlajenje in kot dodatki proti koroziji v barvah (Lloyd, 1998).

Od leta 1934 je znano, da borati zagotavljajo tudi odpornost proti ognju. Za zagotavljanje zadostne učinkovitosti moramo v les vnesti več boratov, kot je potrebno za zaščito lesa proti glivami in insekti (Envirotech Ventures International, 2006).

Borove spojine se uporabljajo tudi kot dodatki gorivom, ki preprečujejo rast mikroorganizmov. Ti se razvijajo v vodi, ki se ponavadi nahaja na dnu rezervoarjev in cistern. Ti mikroorganizmi pogosto povzročajo korozijo rezervoarjev, tesnil in premazov, ovirajo delovanje ventilov ipd. Za najprimernejšo se je izkazala mešanica estrov borove kisline, ki se uporablja že vrsto let pod komercialnim imenom Biobor® JF in je predpisana za goriva, ki jih uporablja vojska ZDA (Lloyd, 1998).

Uporaba borovih spojin, kot sredstev za zaščito lesa, pa je omejena zaradi slabe fiksacije bora v lesu in omejene naravne topnosti v vodi. Posledica je velika intenzivnost izpiranja bora iz lesa. Poročila o izpiranju bora iz zaščenega lesa kažejo, da se pri določenih pogojih že v prvih letih uporabe izpere večina borovih učinkovin (Lebow, 1996). Zato se borove spojine uporabljajo samostojno le za prvi in drugi razred izpostavitve, kjer ni nevarnosti močenja in izpiranja. Pomembno je tudi upoštevati, da bor v že impregniranem lesu ni fiksiran, ampak zaradi vlage difundira globlje v les. To je ena izmed lastnosti, ki po drugi strani močno izboljšajo kvaliteto zaščenega lesa (Lloyd, 1998).

Učinkovitega sistema, s katerim bi omejili izpiranje bora, še ni, zato znanstveniki in strokovnjaki intenzivno proučujejo načine, s katerimi bi preprečili izpiranje boratov iz lesa in s tem povečali njihovo uporabnost (Barnes, 1992). Ena od možnosti je tudi sinteza in uporaba popolnoma novih spojin bora (Petrič s sod., 1998).

Borove spojine - borati imajo tako nekaj značilnih prednosti, predvsem nizko toksičnost za človeka in okolje, po katerih se odlikujejo od drugih biocidov, hkrati pa je njihova uporaba, zaradi izpiranja, močno omejena. Po ocenah znaša letna poraba boratov v svetu 10 000 ton. V primeru, da bo možno ščititi tudi les v III. in IV. razredu izpostavitve, pa Lloyd (1998) ocenjuje, da se bo poraba povečala na 40 000 – 60 000 ton letno.

Borove spojine imajo naslednje prednosti (Voh, 2001; Envirotech Ventures International, 2006):

- že v majhnih koncentracijah so toksične za večino lesnih škodljivcev,
- učinkovito delujejo proti termitom ter glivam, ki povzročajo belo in rjavo trohnobo,
- so nehlapne, skoraj brez barve in vonja, kar omogoča nadaljnjo površinsko obdelavo,
- ob primerni površinski zaščiti, ki preprečuje navlaževanje lesa, je impregniran les uporaben tudi za večino izdelkov na prostem, ki niso v stiku z zemljo,
- borove spojine ne vplivajo na mehanske lastnosti lesa, na lepljenje (če izberemo primerno vrsto lepila) ter na nadaljnjo mehansko in površinsko obdelavo,
- zmanjšujejo korozivnost kovinskih materialov (žičnikov, vijakov...),
- so učinkoviti zadrževalci gorenja lesa, zato je impregniran les odpornejši proti gorenju,
- primerne so za vse postopke impregnacije,
- globino penetracije borovih ionov lahko določimo z enostavno barvno reakcijo ter
- pri uporabljenih koncentracijah so precej manj škodljive za človeka in okolje od drugih zaščitnih sredstev.

Pomanjkljivosti borovih spojin so (Voh, 2001):

- bor se slabo fiksira v lesu, se iz njega izpira in zaradi vlage difuzivno prehaja na površino,
- pri zaščiti osušenega in suhega lesa je potrebna oprema za globinsko impregnacijo, kar predstavlja dodaten strošek,
- borove spojine ne ščitijo lesa pred vsemi plesnimi, ki povzročajo obarvanje lesa, zato jih ponavadi uporabljamo v kombinaciji z drugimi bioidi,
- borove spojine so slabše topne v vodi, zato je potrebno segrevanje in
- odslužen zaščiten les je težje gorljiv.

Boratom bi tako lahko dodali etanolamin in kvartarne amonijeve raztopine. Na ta način bi pripravili zaščitni pripravek, ki bi lahko učinkovito ščitil les pred okužbo gliv razkrojevalk in napadom ksilofagnih insektov ter bi se bolje vezal v les.

Etanolamin je brezbarvna, zelo bazična in izredno viskozna tekočina. Občutljiv je na vlago in se zelo dobro meša z vodo. O kancerogenosti etanolamina ni podatkov, vendar spada med zdravju škodljive kemikalije ($X_n LD_{50} = 1720 \text{ mg/kg}$ oralno, podgane).

Kvartarne amonijeve spojine so produkti nukleofilne substitucije alkilhalidov s terciarnimi amini. Glavna komponenta molekule je kvartarni N atom v jedru molekule. Osnovna zgradba molekule so štirje C atomi vezani s kovalentnimi vezmi na središčni N atom (Anonymus, 2005). V nadaljnjem delu smo želeli preveriti, kakšne so fungicidne lastnosti takšnega pripravka ter kako se veže v les.

2.6 LABORATORIJSKE METODE V RAZISKAVAH ZAŠČITE LESA

2.6.1 Infrardeča spektroskopija (FT-IR)

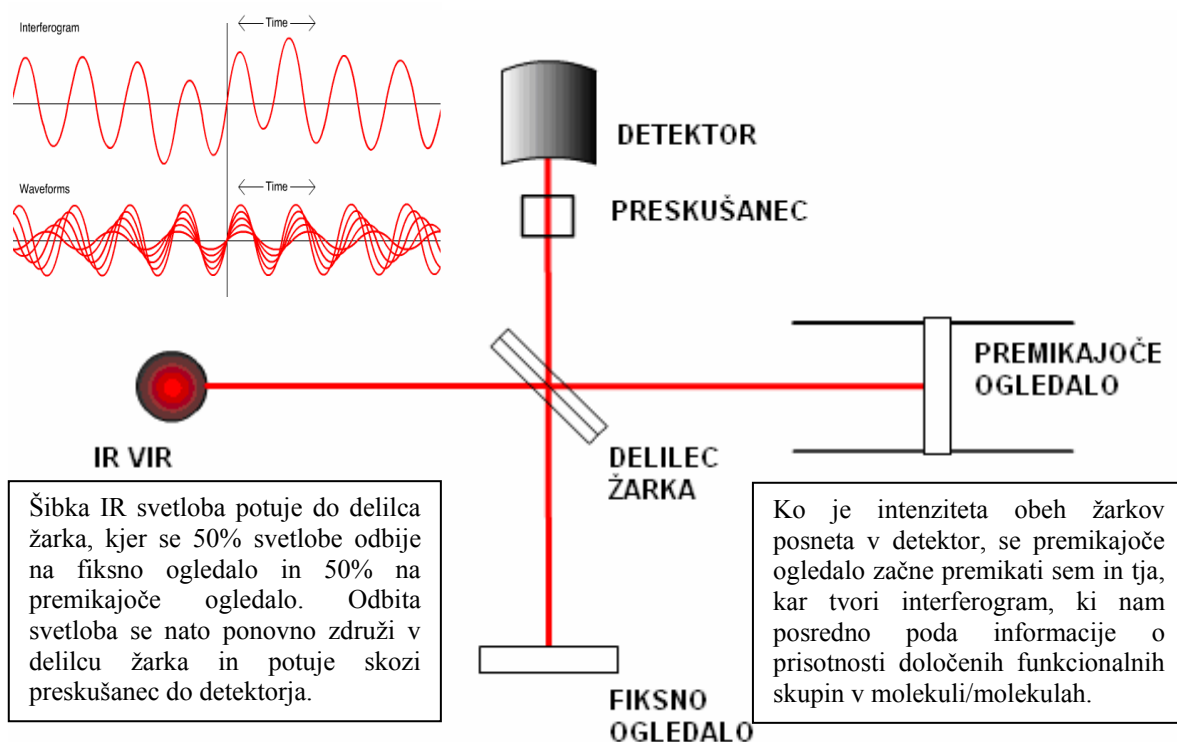
Infrardeča spektroskopija je metoda, ki nam omogoča hitro analizo lesa. Največkrat zasledimo uporabo treh tehnik snemanja spektrov preskušancev. Vsaka tehnika zahteva specifično obdelavo vzorcev. Kadar snemamo spektre v transmisijski tehniki, je potrebno preskušance narezati na zelo tanke rezine (20 - 40 μm), v kolikor pa snemamo spektre preskušancev v refleksijski (DRIFT) tehniki pa jih moramo predhodno zmleti in zmešati s KBr. Najelegantnejša tehnika pa je imenovana HATR. V tem primeru vzorce postavimo na ZnSe kristal in analiziramo le površino materiala. V vseh primerih vzorec izpostavimo svetlobi z valovnim številom med 400 in 4000 cm^{-1} ter merimo prepustnost oziroma količino absorbirane svetlobe v odvisnosti od valovnega števila. Svetloba se namreč pri točno določeni valovni dolžini integrira z določenimi kemijskimi vezmi (nihanje) in se zaradi tega absorbira (Kuo in sod., 1988). Na ta način dobimo informacijo o prisotnosti določenih funkcionalnih skupin v molekuli (preglednica 5).

Preglednica 5: Trakovi in njihove prisoje v nihajnih (FTIR) spektrih lesa

Valovno št. [cm^{-1}]	Prisoja	Vir*
680	Upogibno nihanje COH skupine pri celulozi	3
775	Nihanja v galaktanu pri hemicelulozi	4
809	Nihanja v manami pri hemicelulozi	2
810	Upogibno nihanje v 1,3,4 substituiranih benzenovih obročih lignina	2
870	Upogibno nihanje v 1,3,4 substituiranih benzenovih obročih lignina	2
895	Nihanja skupin na C1 atomih v celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1050	C-O valenčno nihanje pri celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1110	Trak O-H skupin pri celulozi in hemicelulozi	2, 5
1160	C-O-C asimetrično nihanje pri celulozi in hemicelulozi	2, 5
1230	Nihanje v siringilnih enotah lignina ali nihanje C=O skupin ksilana	5, 6
1263	C-O valenčno nihanje pri ligninu in hemicelulozi	4
1275	Nihanje v gvajacilnih enotah lignina	6
1315	Kolebno nihanje CH ₂ skupin pri celulozi	2
1325	Kolebno nihanje CH ₂ skupin pri celulozi	3, 5
1330	OH deformacijsko nihanje pri celulozi in hemicelulozi	2
1370	CH ₂ upogibno nihanje pri celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1425	CH ₂ strižno nihanje pri celulozi, C=C nihanje pri aromatskih skupinah lignina	2, 3, 4, 5
1453	Valenčno nihanje aromatskega obroča in CH ₂ nihanja pri celulozi	2
1460	CH ₃ deformacijsko nihanje pri ligninu in CH ₂ upogibno nihanje pri ksilanu	2, 3, 5
1505	Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu	1, 2, 3, 5
1600	Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu	1, 2, 3, 5
1643	H-O-H deformacijsko nihanje v absorbirani vodi	2
1660	Nihanje keto-karbonilne skupine konjugirane z benzenovim obročem	1
1730	C=O valenčno nihanje pri ksilanu	3, 5
2900	C-H valenčno nihanje	2, 3, 5
3300	Valenčno nihanje O-H skupin	2, 3, 5

* Viri: 1- (Harrington *et al.*, 1964), 2- (Michell, 1989), 3- (Bolker in Somerville, 1963), 4- (Liang *et al.*, 1960), 5- (Michell *et al.*, 1965), 6- (Sarkanen *et al.*, 1967).

Sodobna infrardeča spektroskopija dandanes večinoma temelji na uporabi Fourierjevega transformacijskega infrardečega (FT-IR) sistema (slika 3). Fourierjeva transformacija je v bistvu matematična operacija, ki se uporablja za pretvorbo kompleksnih valovanj v enostavnejše delne valove. Z FT-IR analizo se namreč tvorijo naprej in nazaj potujoči valovi svetlobe zaradi premikajočega ogledala, ki se giblje s konstantno hitrostjo naprej in nazaj. Posledica tega je prekrivanje svetlobnih žarkov in nastanka interference. Če ti dve valovanji seštejemo, dobimo tako imenovani interferenčni diagram oziroma Fourierjev transformacijski diagram, ki nam podaja količino absorbirane svetlobe v odvisnosti od valovnega števila. Najpomembnejši del naprave je zato gibajoče ogledalo, ki je ponavlja tudi najdražja komponenta (Modern infrared spectrometry, 2001).



Slika 3: Princip delovanja FT-IR (Modern infrared spectrometry, 2001)

S pomočjo te metode lahko opazujemo spremembe v lesu, ki nastanejo zaradi delovanja gliv ali UV žarkov (Michell, 1989). Prav tako pa lahko preiskujemo impregniran les ter interakcije med komponentami lesa in zaščitnim sredstvom.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 ZASNOVA EKSPERIMENTA

Zasnova eksperimentalnega dela je temeljila na dejstvu, ali so pripravki na osnovi bora, QUAT in etanolamina učinkoviti na lesne glive. Z željo osvetliti to vprašanje smo iz smrekove deske (beljava) izžagali 25 letev, ki smo jih kasneje skobljali na potrebne dimenzije in prižagovali na točno dolžino. S tem smo dobili 420 preskušancev, narejenih v skladu s standardi SIST EN 113 (1995), SIST EN 84 (1996) in SIST ENV 1250 (1994), ki jih je bilo potrebno najprej obrusiti, oštevilčiti in stehtati.

Po 40 preskušancev smo nato zložili v posode, jih obtežili ter jih nato prelili z zaščitnim sredstvom in impregnirali v vakuumski komori. Medsebojni stik vzorcev smo preprečili s plastično mrežo. Po 40 minutnem vakuumiranju smo preskušance pustili namočene v impregnacijskem sredstvu še nadaljnji dve uri, sledilo je ponovno tehtanje in gravimetrični izračun navzema. Po štiritedenski fiksaciji sredstva v les smo del preskušancev predhodno izpirali po standardni metodi SIST EN 84 (1996), s čimer smo simulirali naravno staranje. V skladu s standardom SIST EN 113 (1995) smo nato vse preskušance vstavili v kozarce s hranilnim gojiščem, inokulirane z eno izmed lesnih gliv. V vsak gojitveni kozarec smo postavili zaščiten in nezaščiten preskušanec ter nato posode zaprli s pokrovom, ki je imel v sredini luknjo zatesnjeno z vato. Kozarce s preskušanci smo nato za 16 tednov postavili v rastno komoro. Po končani izpostavitvi razkroju smo preskušance očistili, osušili in stehtali ter s pomočjo gravimetrične metode izračunali vlažnost in izgubo mase.

Vzporedno smo določali tudi izpiranje aktivnih komponent po standardu SIST ENV 1250 (1994). V ta namen smo pred izpiranjem izbranim smrekovim preskušancem z raztaljenim parafinom zaščitili čela, jih postavili v čaše, prekrili z mrežicami in obtežili. V čaše smo dolili še destilirano vodo in vse skupaj postavili na stresalnik. Sledilo je vsakodnevno menjanje vode in odvzemanje izpirka za analizo z ICP (induktivna sklopljena plazma), s pomočjo katere smo določili odstotek izpranega bora iz lesa.

Hkrati je potekala tudi raziskava odpornosti premazanih borovih vzorcev na glive modrivke v skladu s standardom SIST EN 152-1 (1996). Predhodno pripravljene borove preskušance smo oštevilčili in na zgornjo površino s pipeto nanесли zaščitno sredstvo. Po štiri tedenski fiksaciji sredstva v les smo preskušance postavili v Kolleyeve steklenice in dolili pripravljeno suspenzijo spor gliv modrivk. Zaprte steklenice smo šest tednov pustili v rastni komori. Na koncu poskusa smo testne površine in prereze vzorcev vizualno ocenili.

3.2 MATERIALI

3.2.1 Uporabljen les

Za izvajanje poskusov smo uporabili beljavo smrekovine (*Picea abies* (L.) Karst.) povprečne gostote $450 \pm 100 \text{ kg/m}^3$ in beljavo borovine (*Pinus sylvestris* L.) povprečne gostote $400 \pm 100 \text{ kg/m}^3$. Les za preskušance je bil zdrav in ni vseboval vidnih napak, na primer grč, smolnih kanalov ali trohnobe.

3.2.2 Uporabljene kemikalije

V preglednici 6 so našteje kemikalije, uporabljene pri izdelavi diplomske naloge.

Preglednica 6: Snovi, ki smo jih uporabili za zaščitne pripravke

KEMIKAJIJA	KEMJSKA FORMULA	PROIZVAJALEC	ČISTOST	MOLSKA MASA [g/mol]	OZNAKA
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	MERCK	PA	381,37	Bx
Borova kislina	H_3BO_3	MERCK	PA	61,83	Ba
Etanolamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,08	EA
Kvartarna amonijeva spojina*	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClNR}$	MERCK	PA	169,4	QUAT
Krompirjev dekstrozni agar	/	DIFCO	/	/	PDA
Malt ekstrakt	/	DIFCO	PA	/	/
Citronska kislina	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KEMIKA	PA	210,14	/
Natrijev hidroksid	NaOH	CARLO ERBA	PA	39,997	/
Klorovodikova kislina	HCl	RIDEL	PA	36,46	/
Dušikova(V) kislina	HNO_3	MERCK	PA	63,01	/
Amoniak	NH_3	MERCK	PA	17,0	/
Epoksidni premaz Epolor		COLOR			
Destilirana voda	H_2O	Katedra za patologijo in zaščito lesa	PA	18,02	DV

- alkil dimetil benzil amonijev klorid

3.2.3 Uporabljene glive

V raziskavah smo uporabili glive navedene v preglednici 7.

Preglednica 7: Glive razkrojevalke lesa, uporabljene za testiranje fungicidnosti

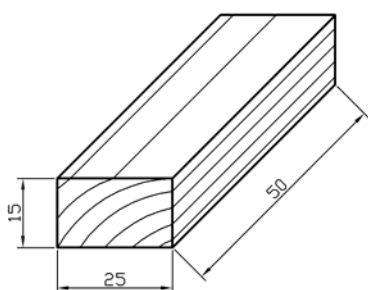
VRSTA	SLOVENSKO IME	IZOLAT	POREKLO	TIP TROHNOBE
<i>Trametes versicolor</i>	pisana ploskocevkica	Tv	BF (ZIM L057)**	bela
<i>Antrodia vaillantii</i>	bela hišna goba	Pv2	BF (ZIM L037)**	rjava
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	navadna tramovka	Gt2	BF (ZIM L017)**	rjava
<i>Aureobasidium pullulans</i>		Aup	BF (ZIM L060)**	modrenje
<i>Sclerophoma pithyophila</i>		Scp	BF (ZIM L070)**	modrenje

** glivna banka Oddelka za lesarstvo na Katedri za zaščito lesa (Raspor in sod., 1995)

3.3 METODE DELA

3.3.1 Izdelava preskušancev

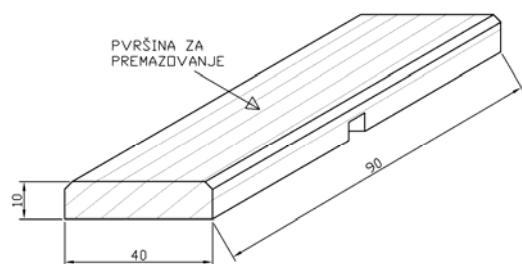
Za izdelavo vzorcev smo uporabili beljavo smrekovine povprečne gostote $450 \pm 100 \text{ kg/m}^3$. Iz te deske dolžine 4 m, širine 35 cm in debeline 4 cm smo izžagali letve širine 2 cm. Pri tem je bilo potrebno paziti na potek letnic na prečnem preseku (ustrezna tekstura je predstavljena na sliki 4). Letve smo nato po dolžini razžagali na tretjine in dobili osnovne elemente dimenzij $2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 133 \text{ cm}$, le-te smo nato še skobljali na končne dimenzije 2.5 cm in debelino 1.5 cm ter razžagali na dolžino 5 cm. Pripravili smo 420 preskušancev, ki jih je bilo potrebno pred nadaljnjim delom še obrusiti in oštevilčiti.



Slika 4: Izgled pripravljenih vzorcev za testiranje fungicidnih lastnosti lesa

Pred impregnacijo smo vse preskušance stehali na elektronski tehtnici SARTORIUS, ki s pomočjo osebnega računalnika avtomatsko beleži meritve. Po tehtanju smo po 40 preskušancev zložili v čaše, jih prekrili z zaščitno mrežico in obtežili z utežmi. Skupno smo pripravili šest posod s po 40 vzorci. Ostalih preskušancev, označenih s števkami od 241 do 420, nismo impregnirali. Pred izpostavitvijo glivam smo jih shranili v suhem in temnem prostoru.

Za določanje odpornosti proti glivam modrivkam (SIST EN 152) smo uporabili borove preskušance dimenzij $90 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, ki so imeli na sredini spodnje strani 2 mm širok in 4 mm globok utor; na zgornji, testni površini pa zaokrožene robove (polmer zaokrožitve je 2 mm). Letnice na preseku so potekale pod kotom 45° ; na enem cm pa je bilo med 2,5 do 8 branik, kot to zahteva standard (slika 5). Pred izpostavitvijo glivam modrivkam, smo vzorce obrusili, jih označili, čela pa smo premazali z epoksidnim premazom (Epolor, Color).



Slika 5: Preskušanci za testiranje odpornosti proti glivam modrivkam

3.3.2 Priprava raztopin

Pripravili smo vodno raztopino bora, etanolamina (dodajamo ga, da lažje raztopimo bor v pripravku hkrati pa deluje kot fiksator) in kvartarne amonijeve spojine (dodajamo jo kot učinkovit sekundarni fungicid). Kot vir bora smo uporabili, borovo kislino in boraks. Na začetku smo pripravili raztopino z 1 % borovih ionov in kvartarne amonijeve spojine. Razmerje med borom in etanolaminom je bilo določeno tako, da je omogočilo optimalno raztapljanje aktivnih učinkovin v vodi. Sestava uporabljenih pripravkov je razvidna iz preglednice 8.

Preglednica 8: Pregled sestave posamičnega zaščitnega pripravka

Pripravek	c_B [%]	m borove učinkovine [g]	m QUAT [g]	m EA [g]	m destilirane vode [g]	Skupno
Bx+QUAT+EA	1	176,36	20	100 g	1703,64 g	2 kg
Ba+QUAT+EA	1	114,34	20	100 g	1765,66 g	2 kg

Za pripravo 1 % raztopine Bx+QUAT+EA smo v erlenmajerico zatehtali 176,36 g boraksa, 20 g kvartarne amonijeve raztopine, 100 g etanolamina in 1703,64 g destilirane vode, kar skupaj znes 2 kilograma. Za pripravo 2 litrov 1 % raztopine Ba+QUAT+EA pa je bilo potrebno v erlenmajerico zatehtati 114,34 g borove kisline, 20 g kvartarne amonijeve raztopine, 100 g etanolamina in 1765,66 g destilirane vode. V obe erlenmajerici smo nato vstavili magnet, ju zaprli z aluminijasto folijo in postavili na magnetno mešalo ter pustili mešati dokler se niso aktivne sestavine popolnoma raztopile. Ker se pripravek Bx+QUAT+EA pri sobni temperaturi ni v celoti raztopil, smo topnost izboljšali s segrevanjem (50 °C). Raztopini sta se v celoti homogenizirali v dveh do treh urah.

Pripravili smo 2 kg izhodišne raztopine Bx+QUAT+EA in 2 kg izhodišne raztopine Ba+QUAT+EA. Del pripravkov smo shranili za premazovanje vzorcev za testiranje učinkovitosti pred modrenjem. Za pripravo nižjih koncentracij pripravkov smo izhodiščni raztopini ustrezno razredčili. Iz originalnega pripravka smo pripravili še raztopini z 0,5 % in 0,1 % koncentracijo bora in kvartarne amonijeve spojine. Skupno smo torej pripravili dva tipa pripravkov v treh različnih koncentracijah.

3.3.3 Impregnacija smrekovih preskušancev

Smrekove preskušance, zložene v posodah, smo najprej prelili z izbranim impregnacijskim sredstvom (slika 6 desno) po sistemu razvidnem iz preglednice 9.

Preglednica 9: Sistem označevanja smrekovih preizkušancev za različna testiranja

Pripravek	c _B (%)	Oznake vzorcev	Standardni test
Bx+QUAT+EA	1 %	1 – 15	SIST EN 113
		16 – 30	SIST EN 84 + SIST EN 113
		31 – 40	ENV 1250
Bx+QUAT+EA	0,5 %	41 – 55	SIST EN 113
		56 – 70	SIST EN 84 + SIST EN 113
		71 – 80	ENV 1250
Bx+QUAT+EA	0,1 %	81 – 95	SIST EN 113
		96 – 110	SIST EN 84 + SIST EN 113
		111 – 120	ENV 1250
Ba+QUAT+EA	1 %	121 – 135	SIST EN 113
		136 – 150	SIST EN 84 + SIST EN 113
		151 – 160	ENV 1250
Ba+QUAT+EA	0,5 %	161 – 175	SIST EN 113
		176 – 190	SIST EN 84 + SIST EN 113
		191 – 200	ENV 1250
Ba+QUAT+EA	0,1 %	201 – 215	SIST EN 113
		216 – 230	SIST EN 84 + SIST EN 113
		231 – 236	ENV 1250

Preskušance smo impregnirali v vakuumsko-tlačni komori KAMBIČ (slika 6 levo). V komoro smo vstavili po dve plastenki naenkrat, komoro zaprli in postopoma vzpostavili 94 % vakuum. Pri temperaturi komore med 20 in 23 °C je vakuumiranje trajalo 40 minut. V začetni fazi impregnacije smo natančno opazovali dogajanje v komori, saj je obstajala možnost močnega penjenja impregnacijskega sredstva.



Slika 6: Vakuumsko-tlačna komora (levo) in posode z vzorci pripravljenimi za impregnacijo (desno)

Po končanem postopku vakuumiranja smo preskušance pustili v posodah z impregnacijskim sredstvom še dve uri, nato smo zaščitno sredstvo odlili, vzorce vzeli iz posod, jih zložili na papirnato brisačo in ponovno stehali na elektronski tehtnici SARTORIUS (slika 7). Iz razlik v masi pred in po impregnaciji smo izračunali mokri navzem [2].

$$r^{(V)} = \frac{m_2 - m_1}{V_1} [kg / m^3] \quad \dots [2]$$

m_1 ... masa preskušance pred impregniranjem (kg)

m_2 ... masa preskušanca po impregniranju (kg)

$r^{(V)}$... mokri navzem zaščitnega sredstva (kg/m^3)

V_1 ... volumen preskušanca (m^3)



Slika 7: Elektronska tehtnica SARTORIUS

Impregnirane vzorce smo štiri tedne sušili, prvi teden v zaprtih, drugi in tretji teden v pol zaprtih in zadnji teden v odprtih komorah (slika 8). V laboratorijskih pogojih smo na ta način simulirali naravni proces sušenja. Po fiksaciji zaščitnega sredstva smo vzorce ločili glede za namen nadaljnjega testiranja (preglednica 9).



Slika 8: Komore z vzorci prekrte z alufolijo v prvem tednu fiksacije

3.3.3.1 Izpiranje impregniranih preskušancev pred biološkim testiranjem po standardu SIST EN 84 (1996)

Pred testiranjem fungicidnosti smo impregnirane preskušance izpirali (umetno starali) v skladu s standardno metodo SIST EN 84 (1996). Z izpiranjem smo simulirali naravne procese, saj je zaščiten les v tretjem in četrtem razredu izpostavitve pogosto izpostavljen izpiranju. V ta namen smo za vsako koncentracijo zaščitnega pripravka izbrali 15 preskušancev (preglednica 9), jih zložili v čaše, prekrili s plastično mrežico ter obtežene prelili z destilirano vodo (slika 9). Tako pripravljene čaše s preskušanci smo za 30 minut izpostavili 94 % vakuumu. Po končanem vakuumiranju smo čaše vzeli iz komore in destilirano vodo nadomestili z novo. Vodo v čašah smo nato vsakodnevno menjali in na ta način simulirali izpiranje aktivnih komponent iz lesa.



Slika 9: Postopek umetnega staranja impregniranih vzorcev (izpiranja) v skladu s standardom SIST EN 84 (1996)

Po dvanajstih dneh izpiranja smo preskušance v laboratorijskem sušilniku KAMBIČ (slika 10) sušili 18 ur pri temperaturi 103 °C. Sledilo je ohlajanje vzorcev v eksikatorju in tehtanje na tehtnici SARTORIUS. Vse preskušance smo zavili v papir in jih pred izpostavitvijo glivam 30 min sterilizirali v avtoklavu pri tlaku 1,5 bara ter jih nato zavite zložili v brezprašno komoro.



Slika 10: Laboratorijski sušilnik Kambič

3.3.3.2 Test fungicidnosti v skladu s standardom SIST EN 113 (1995)

V skladu z zahtevami standarda SIST EN 113 (1995) smo pripravili 0,5 litrske kozarce s preluknjanimi pokrovčki. Kozarce in pokrovčke smo očistili z etanolom, jih osušili ter luknjo v pokrovčkih zaprli z vato, ki je omogočala glivi dostop zraka in hkrati preprečevala okužbo. Pripravili smo tudi mrežice, ki so preprečevale neposreden stik preskušancev s hranilnim gojiščem. Plastične mrežice smo zložili v čašo, jih obtežili in za štiri ure potopili v etanol. Po končanem čiščenju smo etanol odlili, čašo pokrili z alu-folijo in jih v avtoklavu eno uro sterilizirali pri temperaturi 121 °C (1,5 bar).

Hranilno gojišče smo pripravili iz krompirjevega glukoznega agarja (PDA – potato dextrose agar, Difco) po navodilih proizvajalca. V 0,1 L destilirane vode smo raztopili 78 g PDA v prahu. Preostalo količino vode (1,9 l) smo segreli do vrelišča in vanjo zlili pripravljeno mešanico destilirane vode in PDA. V kozarce smo nalili po 50 mL še vročega tekočega hranilnega gojišča, jih pokrili s pokrovčki in 45 minut sterilizirali pri temperaturi 121 °C in tlaku 1,5 bara. Po končanem avtoklaviranju smo kozarce zložili v brezprašno komoro in počakali, da se je hranilni medij ohladil in strdil (slika 11).



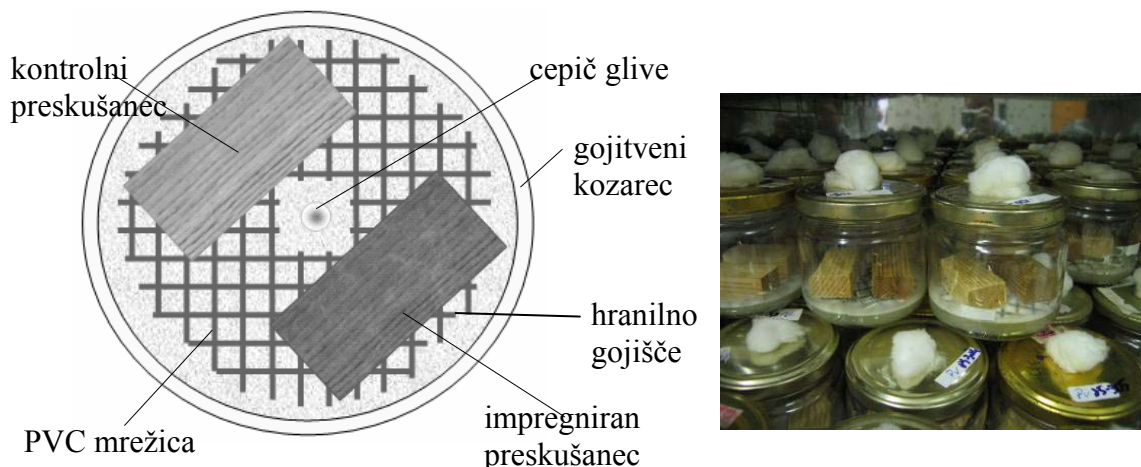
Slika 11: Avtoklav in brezprašna komora

Naslednji dan smo strjena hranilna gojišča inokulirali z micelijem izbranih vrst gliv (navadna tramovka (Gt2), bela hišna goba (Pv2) in pisana ploskocevka (Tv)). Pred inokulacijo smo previdno obžgali rob pokrova ter kozarec odprli. Vstavili smo cepič določene vrste glive in mrežico ter kozarec ponovno zaprli. Delo smo izvajali v brezprašni komori pri sterilnih pogojih. Ves pribor smo sproti razkuževali z alkoholom in plamenom. Na pokrovčke kozarcev smo označili vrsto glive in kozarce postavili v rastno komoro s temperaturo 25 °C in 75 % relativno zračno vlažnostjo (slika 12).



Slika 12: Notranjost in zunanost rastne komore

Ko je micelij gliv po tednu dni prerasel hranilno gojišče, smo kozarce zložili v brezprašno komoro, kjer so nas čakali sterilizirani preskušanci. Pred vstavljanjem preskušancev smo previdno obžgali rob kozarca, ga odprli in na vsako stran kozarca vstavili po en zaščiten in en nezaščiten (kontrolni) vzorec (slika 13). Za določanje vitalnosti gliv smo vsaki izmed gliv v treh kozarcih izpostavili po šest neimpregniranih vzorcev.



Slika 13: Skica vstavljanja preskušancev v kozarce in kozarci z vstavljenimi vzorci

Kozarce smo nato zaprli, ustrezno označili in jih za 16 tednov ponovno zložili nazaj v rastno komoro (25 °C, 75 % RZV). Po tem času smo iz vzorcev izolirali in z njih previdno odstranili micelij ter jih še mokre stehali na tehtnici SARTORIUS ter izračunali vlažnost preskušancev po formuli [3]:

$$u = \frac{m_u - m_0}{m_0} \times 100\% \quad \dots[3]$$

u ... vlažnost [%]

m_u ... masa mokrih preskušancev [g]

m_0 ... masa absolutno suhih preskušancev [g]

Stehtane preskušance smo zložili v sušilnik KAMBIČ ter jih sušili pri 103 °C. Po celodnevem sušenju, smo preskušance ponovno stehali ter gravimetrično določili izgubo mase po formuli [4]:

$$im = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad \dots[4]$$

im ... izguba mase [%]

m_1 ... masa pred izpostavitvijo glivi [g]

m_2 ... masa po izpostavitvi glivi [g]

3.3.3.3 Izpiranje po standardu SIST ENV 1250 (1994)

Izpiranje bora smo izvedli v skladu z nekoliko modificirano standardno laboratorijsko metodo SIST ENV 1250/2 (1994). Čela suhih vzorcev smo pred izpiranjem zaščitili z raztaljenim parafinom. Zaradi boljše zaščite pred pretiranim izpiranjem zaščitnih pripravkov s čel, smo raztaljeni parafin nanесли dvakrat. Po tri preskušance smo nato zložili v čaše, jih obtežili in prelili s 300 mL destilirane vode. Pripravljene čaše smo postavili na električni stresalnik KAMBIČ RT-1000 (slika 14) ter jih stresali s frekvenco 135 nihajev na minuto pri temperaturi 20 °C. Vodo smo naslednjih deset dni (z izjemo sobote in nedelje) vsakodnevno menjali. Izprano vodo smo zbirali v ločenih plastenkah, jo na koncu stehali (EXACTA 6120EB) in vsakokrat odvzeli 50 mL vzorca za kemijsko analizo, ki smo jo nato shranili v pri temperaturi -20 °C.



Slika 14: Izpiranje smrekovih vzorcev na stresalniku

Za določanje koncentracij bora smo uporabili kvadropolni masni spektrometer z induktivno sklopljeno plazmo proizvajalca Agilent Technologies, Palo Alto, ZDA (HP 4500) na Kemijskem inštitutu Ljubljana. Raztopine smo vnašali z Burgener Mira Mist razpršilnikom. Moč plazme je bila 1300 W. Pretok plazemskega plina je bil 15 L min⁻¹, pomožnega plina 0,7 L min⁻¹ in nosilnega plina 1,05 L min⁻¹. Temperatura razpršilne komore je bila 4 °C. Oba stožca (vzorčevalni in posnemovalni) sta bila nikljeva.

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

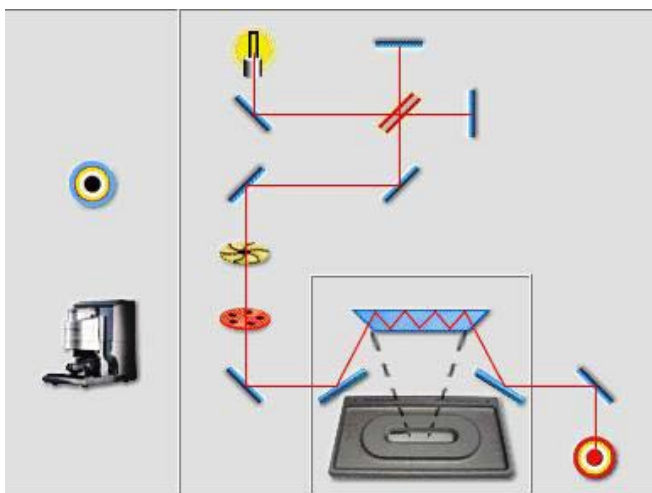
3.3.4 FT-IR analiza

Infrardečo spektroskopijo smo izvajali z instrumentom Perkin Elmer FT-IR Spectrum ONE, ki omogoča snemanje spektrov v valovnem območju od 450 do 4000 cm^{-1} v različnih tehnikah: transmissijski, refleksijski (DRIFT) in HTR (slika 15).



Slika 15: Perkin Elmer FT-IR Spectrum ONE

Za FTIR analizo smo uporabili tri kontrolne preskušance ter po tri neizprane in izprane (SIST EN 1250) preskušance zaščitene s pripravkoma Bx+EA+QUAT in Ba+EA+QUAT ($c_B = 1\%$). FTIR spektre smo posneli v HTR tehniki (slika 16) v valovnem območju med 650 do 4000 cm^{-1} z resolucijo 4,00 cm^{-1} .



Slika 16: Shema delovanja FT-IR HTR metode

Posnete spektre smo obdelali s programsko opremo Spectrum ONE (Perkin Elmer). Iz posameznih spektrov, posnetih na različnih vzorcih, smo izračunali povprečni spekter.

3.3.5 Priprava borovih preskušancev

Standard SIST EN 152-1 (1996) predpisuje laboratorijsko metodo za ugotavljanje učinkovitosti biocidnih sredstev proti glivam modrivkam. Namenjen je za testiranje biocidnih sredstev in ne površinskih-dekorativnih premazov.

Za pripravljene preskušance smo najprej iz površine (36 cm^2) in priporočenega povprečnega nanosa (300 g/m^2 ob dvakratnem premazovanju) izračunali koliko zaščitnega pripravka moramo nanesti na površino (1.08 g / vzorec). Nadaljnje delo je potekalo tako, da smo posamezen vzorec postavili na tehtnico (EXACTA 6120 EB). S kapalko smo nato na površino zatehtali točno določeno količino zaščitnega pripravka in ga enakomerno porazdelili po površini. Površina je bila premazana s pripravkom do konca roba. Uporabljene koncentracije in oznake vzorcev so razvidne iz preglednice 10.

Preglednica 10: Sistem nanašanja pripravkov različnih koncentracij na preskušance

Oznake preskušancev	Pripravek	$c_B [\%]$
1 – 5	Bx+QUAT+EA	1
6 - 10	Bx+QUAT+EA	0,5
11 – 15	Bx+QUAT+EA	0,1
16 - 20	Ba+QUAT+EA	1
21 – 25	Ba+QUAT+EA	0,5
26 – 30	Ba+QUAT+EA	0,1
31 - 35	KONTROLA	

Po opravljeni zaščiti smo premazane in kontrolne preskušance zložili v kartonasto škatlo, in jim po sedmih tednih dvakrat premazali čela z epoksidnim premazom, kot to zahteva standard.

Medtem ko so se vzorci sušili, smo pripravili tekoče hranilno gojišče. V ta namen smo pripravili tri merilne bučke: 250, 500 in 1000 mL. V 250 mL bučki smo pripravili 1 mol/L NaOH, tako da smo zatehtali 10 g natrijevega hidroksida, prelili z destilirano vodo do oznake na bučki in postavili na magnetno mešalo VARIOMAG ELECTRONICRÜHRER. V 500 mL bučki pa smo pripravili 0,1 mol/L HCl. Najprej smo v bučko nalili nekaj destilirane vode, nato s pipeto dodali 4,2 mL 37 % klorovodikove kisline ter dolili vodo do značke. V 1000 mL bučko smo najprej zatehtali 20 g malt ekstrakta, 12,5 g citronske kisline, prelili z nekaj vode in nato dodali še 120 mL 1 mol/L NaOH in 390 ml 0,1 mol/L HCl. Vse skupaj smo prelili z destilirano vodo do oznake na bučki, postavili na magnetno mešalo in s pH metrom METROHM 827 PH LAB določili pH. Z dodajanjem vodne raztopine NaOH oziroma HCl smo vrednost pH uravnali na 4,2. Tako pripravljeno hranilno gojišče smo do uporabe shranili pri 7°C .

Hranilno gojišče smo nato prelili v šest erlenmajeric, jih zaprli z aluminijasto folijo in papirjem ter jih 45 minut sterilizirali v avtoklavu pri temperaturi 121 °C in tlaku 1,5 bara. Po končanem avtoklaviranju smo jih postavili v brezprašno komoro. Polovico erlenmajeric smo pod sterilnimi pogoji inokulirali s kulturo micelija *Aureobasidium pullulans*, drugo polovico pa s *Sclerophoma pithyophila*. V vsako erlenmajerico smo dodali po dva cepiča s površino približno 1 cm², preden smo jih zaprli, smo vrat in alu folijo obžgali nad gorilnikom. Erlenmajerice smo nato postavili na stresalnik KAMBIČ RT-1000 (135 nihajev). V nekaj dneh je gojišče potemnelo, saj so glive tvorile spore. V sterilni komori smo vsebino erlenmajeric precedili preko sterilne gaze.

Kollejeve steklenice smo najprej sprali z alkoholom, nato pa vanje vložili filtrirni papir in jih zaprli z aluminijasto folijo ter papirjem in jih v avtoklavu sterilizirali 45 min. Vzoredno smo sterilizirali tudi v papir zavite vzorce. Ko so se Kollejeve steklenice ohladile, smo v brezprašni komori v vsako nalili po 15 mL suspenzije spor in v vsako vstavili po en preskušaneč (ki smo ga predhodno potopili v hranilno gojišče) z utorom navzdol. Kollejeve steklenice smo postavili v rastno komoro. Po šestih tednih smo vzorce izolirali, obrisali površino in vizualno ocenili pomodrelost, v skladu z opisi razvidnimi iz preglednice 11.

Preglednica 11: Ocene pomodrelosti površine (SIST EN 152-1)

OCENA	OPIS PRESKUŠANCA
0	Površina ni pomodrela: madežev na površini ne opazimo.
1	Površina je minimalno in zato nepomembno pomodrela: največji dovoljeni premer madežev je 2 mm, vseh madežev ni več kot 10.
2	Les je pomodrel: če so madeži med seboj povezani in je pomodrelo do 1/3 zgornje površine preskušanca; če madeži med seboj niso povezani in je pomodrelo do 1/2 zgornje površine preskušanca.
3	Les je močno pomodrel: če so madeži med seboj povezani in je pomodrelo več od 1/3 zgornje površine preskušanca; če madeži med seboj niso povezani in je pomodrelo več od 1/2 zgornje površine preskušanca.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Preskušance smo impregnirali s kotelskim postopkom polnih celic. Po impregnaciji smo jim gravimetrično določili mokri navzem, ki nam pove koliko zaščitnega pripravka je prepojilo les. Ker smo pri obeh pripravkih in koncentracijah za impregnacijo uporabili vakuum, večjih razlik v navzemu zaščitnih pripravkov nismo opazili.

Povprečni mokri navzem preskušancev impregniranih z Bx+QUAT+EA je znašal 571 kg/m³. Najmanjši navzem smo opazili pri preskušancih impregniranih z 1 % raztopino pripravka (531 kg/m³), najvišjega pa pri preskušancih impregniranih z 0,1 % raztopino pripravka (609 kg/m³). Vzrok za odstopanja je v gostoti zaščitnih pripravkov. Pripravki, z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin so bili gostejši in so zato težje prodrli v les, kot pripravki z nižjo koncentracijo (preglednica 12).

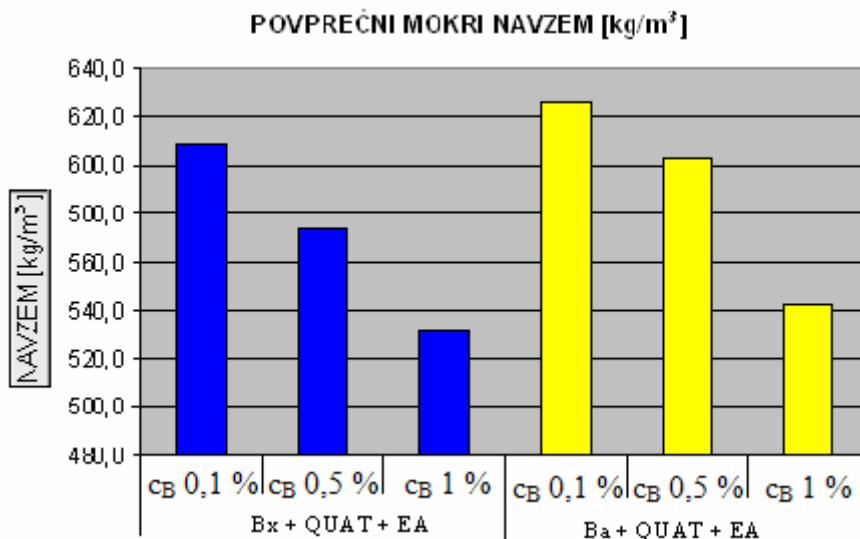
Preglednica 12: Mokri navzem smrekovih vzorcev vakuumsko impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA

PRIPRAVEK	c _B [%]	Povprečna masa pred zaščito [g]	Povprečna masa po zaščiti [g]	Povprečni mokri navzem [kg/m ³]
Bx+QUAT+EA	0,1	9,18	20,17	609
	0,5	9,16	19,99	574
	1	9,12	19,08	531
SKUPNI POVPREČNI NAVZEM				571

Povprečni mokri navzem preskušancev impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA je znašal 590 kg/m³ in se statistično značilno ne razlikuje od navzema pripravkov Bx+QUAT+EA. Tudi pri vzorcih, kjer smo kot vir bora uporabili borovo kislino, smo opazili, da je navzem povezan s koncentracijo. Bolj koncentrirani pripravki so slabše prodrli v les, kot razredčeni (preglednica 13, slika 17).

Preglednica 13: Mokri navzem smrekovih vzorcev vakuumsko impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA

PRIPRAVEK	c _B [%]	Povprečna masa pred zaščito [g]	Povprečna masa po zaščiti [g]	Povprečni mokri navzem [kg/m ³]
Ba+QUAT+EA	0,1	9,09	20,82	626
	0,5	9,16	20,31	603
	1	9,13	19,37	542
SKUPNI POVPREČNI NAVZEM				590



Slika 17: Mokrih navzemi smrekovih vzorcev, v odvisnosti od sestave in koncentracije zaščitnih pripravkov

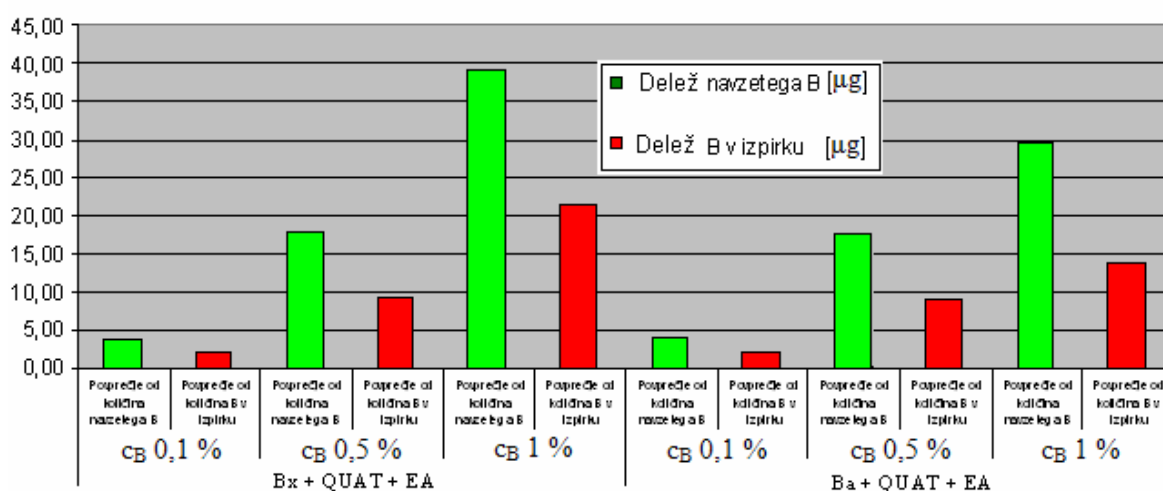
Iz podatkov v preglednicah 13 in 14 ter na sliki 17 je dobro razvidno, da so preskušanci, ki smo jih impregnirali z manj koncentriranimi pripravki, vpili več zaščitnega pripravka, kot preskušancih, ki smo jih impregnirali s pripravki višjih koncentracij.

Pripravka višjih koncentracij sta težje prodirala v les tudi zaradi večje vsebnosti QUATA, ki je zaradi relativno velike molekule kvartarne amonijeve spojine verjetno oteževala prodiranje pripravkov v les. Poleg tega so se zaradi nižje pH vrednosti lesa aktivne učinkovine v lesu morda tudi oborile in tudi tako ovirale prodiranje zaščitnega pripravka globlje v les.

4.2 IZPIRANJE BOROVIH UČINKOVIN IZ LESA

S pomočjo metode induktivne sklopljene plazme (ICP) smo določili količino borovih spojin v izpirkih, ki so v povprečju znašali med 1,99 μg in 21,26 μg . Iz gravimetrično določenega navzema in znane koncentracije bora v pripravku smo izračunali koncentracijo bora v impregniranih vzorcih (preglednica 14). V vzorcih, impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA najvišje koncentracije, je bilo 10 krat več bora kot v pripravkih impregniranih z najnižjo koncentracijo, kar ustreza tudi razliki v koncentraciji (preglednica 14, slika 18).

PRIMERJAVA MED DELEŽEM NAVZETEGA BORA V PRESKUŠANCIH IN DELEŽEM BORA V IZPIRKU



Slika 18: Prikaz deležev navzetega bora in ugotovljenih deležev bora v izpirkih

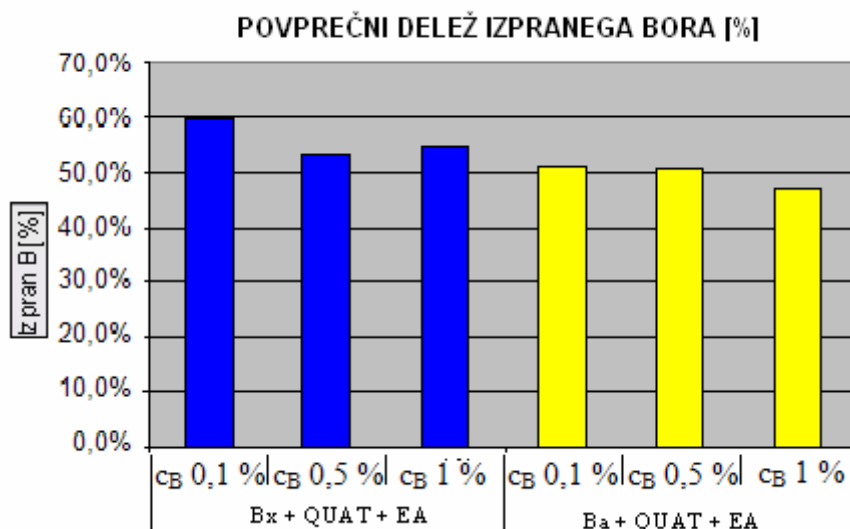
Iz količine navzetega bora in količine izpranega bora smo izračunali delež izpranega bora iz impregniranih preskušancev. V povprečju se je iz impregniranih vzorcev izpralo med 46,9 % in 59,7 % borovih učinkovin (preglednica 14, slika 19).

Preglednica 14: Povprečni deleži navzetega in izpranega bora

PRIPRAVEK	c_B [%]	Povprečne mase navzetega bora [μg]	Povprečne mase bora v izpirku [μg]	Povprečni delež izpranega bora [%]
Bx+QUAT+EA A	0,1	3,56	2,13	59,7
	0,5	17,97	9,49	53,0
	1	38,97	21,26	54,6
Povprečje Bx+QUAT+EA		20,17	10,96	55,8
Ba+QUAT+EA A	0,1	3,91	1,99	50,8
	0,5	17,70	8,99	50,6
	1	29,66	13,87	46,9
Povprečje Ba+QUAT+EA		17,1	8,28	49,4
Skupno povprečje		18,75	9,72	52,6

Iz preskušancev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA se je v povprečju izpralo 55,8 % bora, iz preskušancev impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA pa 49,4 %. Te vrednosti nakazujejo, da se je pripravek na osnovi borove kisline (Ba+QUAT+EA) v les bolje vezal, saj je bilo izpiranje tega pripravka povprečno za 6 odstotnih točk nižje v primerjavi s pripravkom na osnovi boraksa (Bx+QUAT+EA).

Zanimivo je, da se je iz preskušancev, impregniranih s pripravki nižjih koncentracij, izpral večji delež bora kot iz preskušancev, impregniranih s pripravki, ki so vsebovali višje koncentracije aktivnih učinkovin. Najnižje deleže izpranega bora smo tako ugotovili pri 1% pripravku Ba+QUAT+EA (46,9 %), najvišji delež pa pri 0,1 % pripravku Bx+QUAT+EA (59,7 %) (preglednica 14, slika 19). Morda je vzrok večjega izpiranja pripravkov z nižjo koncentracijo tudi nižji delež fiksatorja, zaradi nižje koncentracije pripravka je prav tako nižji tudi delež fiksatorja, zato je izpiranje omenjenih pripravkov višje.



Slika 19: Deleži izpranega bora iz smrekovih vzorcev v odvisnosti od sestave pripravka in koncentracije

Primerjava izpiranja in mokrih navzemov prikazuje povezanost; z naraščanjem navzema je namreč naraščal tudi delež izpranega bora. Pri 0,1 % koncentraciji obeh pripravkov je bil navzem najvišji, hkrati pa je bil najvišji tudi delež izpranega bora. Očitno je bilo, da pripravki nižjih koncentracij lažje in boljše prodirajo v les (preglednica 14), a se iz njega tudi bolj intenzivno izpirajo. Iz tega sklepamo, da so vzroki odgovorni za slabše prodiranje bor-etanolaminskih zaščitnih pripravkov v les, na drugi strani povzročili tudi slabše izpiranje iz lesa.

Primerjava eksperimentalnih podatkov nakazuje, da dodatek etanolamina delno omeji izpiranje borovih učinkovin. Iz lesa impregniranega le z vodno raztopno borovih spojin se izpere okoli 60 % bora (Lesar, 2007). Naši podatki pa kažejo, da se je iz vzorcev, impregniranih s pripravkom ki je poleg bora vseboval še etanolamin in QUAT v povprečju izpralo 52,6 %. Ta vrednost pa je primerljiva z izpiranjem bora iz lesa zaščenega s komercialnimi pripravki Kuproflorin G (izpiranje 40 %) ali z izpiranjem Wolmanit CXS (izpiranje 52 %) (Klinar, 2005).

Med izpiranjem smo opazili, da se so izpirki obarvali rjavkasto. Ta podatek nas je malo presenetil, saj nakazuje, da podobno kot pri baker-etanolaminskih pripravkih (Humar s sod., 2007), tudi v bor-etanolaminskih pripravkih prihaja do depolimerizacije lignina. Zaradi te lastnosti, se etanolamin uporablja tudi kot delignifikator v proizvodnji celuloze (Claus s sod., 2004). Pričakovali smo, da se bo, zaradi večje specifične površine depolimeriziranega lignina, bor bolje vezal v les, kot v pripravkih brez etanolamina, vendar fiksacija ni toliko izboljšana, kot smo pričakovali.

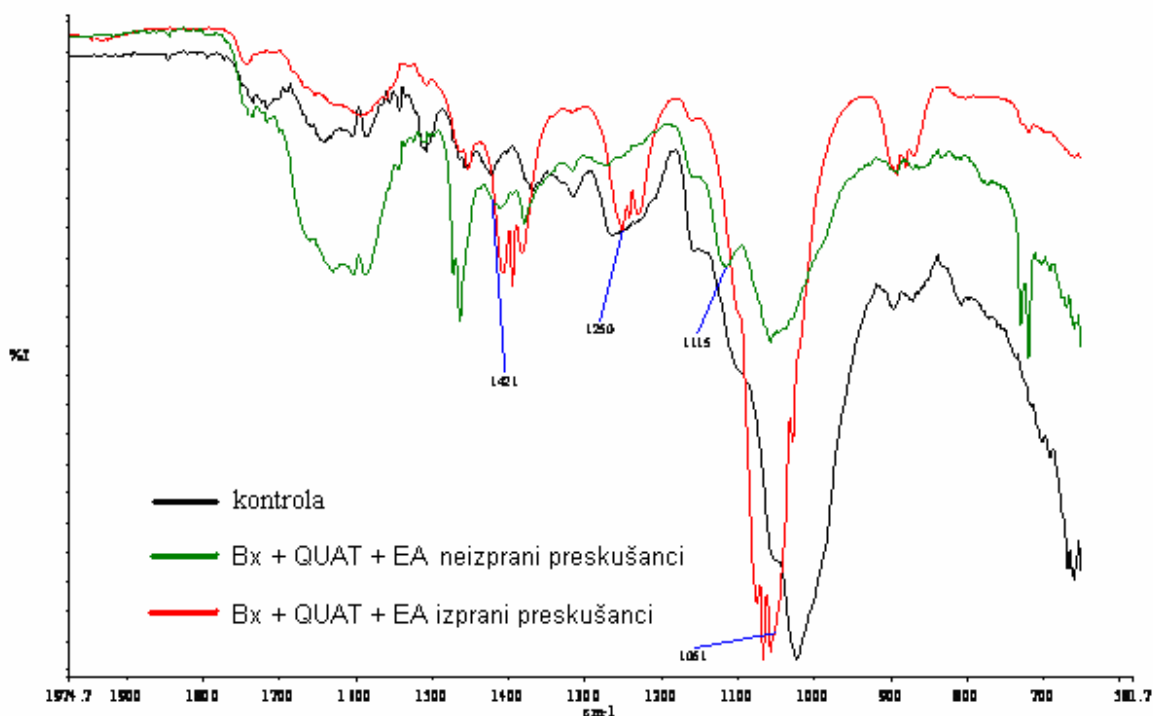
Na sliki 20 so prikazani preskušanci po končanem izpiranju v primerjavi z neizpranimi. Vidno je, da so vzorci, impregnirani s pripravki višjih koncentracij, temnejši od preskušancev, impregniranih s pripravkoma nižjih koncentracij. Ker so temnejši preskušanci med impregnacijo navzeli več etanolamina, se je iz njih tudi posledično izpralo več lignina, o čemer je pričala tudi barva zbrane vode v plastenkah.



Slika 20: Vzorci po opravljenem izpiranju v primerjavi z neizpranimi vzorci

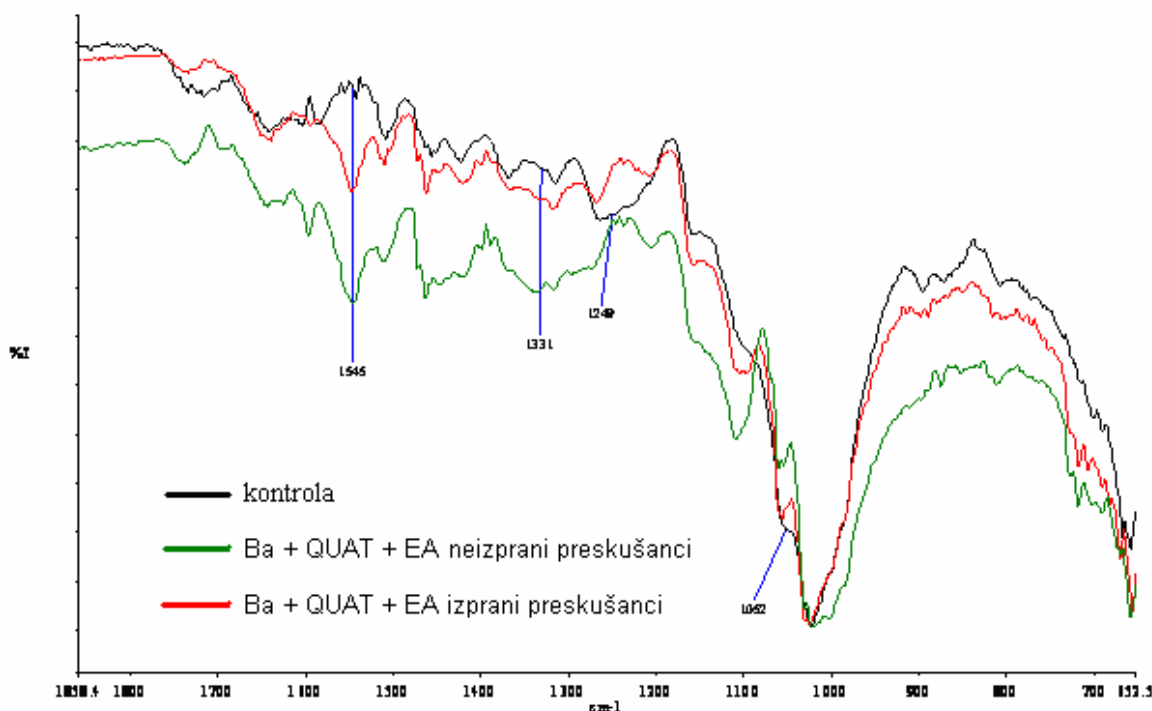
4.3 FT-IR ANALIZA

Za snemanje FTIR spektrov smo uporabili kontrolne - neimpregnirane preskušance ter izprane in neizprane preizkušance impregnirane z najvišjo koncentracijo zaščitnih pripravkov. FTIR analiza je pokazala, da se položaj in intenziteta nekaterih trakov v FT-IR spektru z impregnacijo in izpiranjem spreminja. V primeru preskušancev, impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA, smo opazili spremembe pri valovnem številu 1050 cm^{-1} . Ta trak prisojamo C-O valenčnemu nihanju pri celulozi in hemicelulozi. Opazili smo tudi spremembe pri valovnih številih 1115 cm^{-1} (trak O-H skupin pri celulozi in hemicelulozi) in 1250 cm^{-1} (C-O valenčno nihanje pri ligninu in hemicelulozi) ter pri valovnem številu 1425 cm^{-1} (CH_2 strižno nihanje pri celulozi, C=C nihanje pri aromatskih skupinah lignina). Ti rezultati nakazujejo spremembo v kemijski strukturi lignina in hemiceluloze zaradi interakcij med zaščitnim pripravkom in lesom. Po izpiranju so bile opisane spremembe na ligninu in poliozah še bolj izrazite, kar potrjuje že omenjeno dejstvo, da med impregnacijo in še bolj po izpiranju prihaja tudi do depolimerizacije lignina (slika 21).



Slika 21: FTIR spektri neimpregnirane smrekovine ter izpranih in neizpranih vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA ($c_B = 1\%$)

Pri FTIR spektrih vzorcev, impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA, smo prav tako opazili spremembe pri valovnih številih 1050 cm^{-1} (C-O valenčno nihanje pri celulozi in hemicelulozi) in pri 1250 cm^{-1} (C-O valenčno nihanje pri ligninu in hemicelulozi). Hkrati smo opazili spremembe tudi pri valovnih številih 1330 cm^{-1} (OH deformacijsko nihanje pri celulozi in hemicelulozi) in 1550 cm^{-1} (prisoje ne poznamo). Podobno kot pri vzorcih, impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA, tudi interakcije med smrekovino in pripravkom Ba+QUAT+EA nakazujejo spremembe na ligninu ter hemicelulozi, ki jih povzroči impregnacija in tudi izpiranje impregniranih preskušancev (slika 22).



Slika 22: FTIR spektri neimpregnirane smrekovine ter izpranih in neizpranih vzorcev impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA ($c_B = 1\%$)

Tudi FT-IR analiza je potrdila dejstvo, da se med impregnacijo in izpiranjem kemijska struktura lignina spremeni. Razlogov za to je več. Etanolamin reagira z ligninom in ga delno depolimerizira (Jec1, 2005). Poleg etanolamina so v pripravku tudi kvartarne amonijeve spojine, za katere je prav tako znano, da reagirajo predvsem z ligninom (Unger s sod., 2001). Po drugi strani pa je za borove spojine znano, da se vežejo predvsem na komponente celuloze (Ramos in sod., 2006) ne pa na lignin in hemicelulozo, zato depolimerizacija lignina; v nasprotju z bakrovimi pripravki na vezavo borovih učinkovin nima negativnega vpliva.

Tudi primerjava mokrih navzemov in FTIR spektrov je pokazala, da se je bor večinoma vezal na celulozo. Največje izpiranje pripravkov smo določili pri pripravkih najnižje koncentracije, z najnižjim deležem etanolamina, kjer je bila depolimerizacija lignina najmanj intenzivna. Pri bolj koncentriranih pripravkih z večjim deležem etanolamina in temu ustrezno bolj intenzivno depolimerizacijo pa smo določili boljšo vezavo.

Do podobnih ugotovitev so prišli tudi Ramos in sodelavci (2006). Ugotovili so namreč, da bor hitreje reagira s polisaharidi kot pa z ligninom in da se v les veže po principu fizikalne adsorpcije (Van der Waalsove in vodikove vezi), zaradi česar se iz lesa tudi bolj izpira.

4.4 ODPORNOST SMREKOVIH PRESKUŠANCEV PROTI PRAVIM RAZKROJEVALKAM

4.4.1 Odpornost neimpregniranih vzorcev proti pravim razkrojevalkam

Izgubo mase, zaradi delovanja gliv razkrojevalk, smo določali v skladu s standardom SIST EN 113. Neimpregnirane vzorce ločeno izpostavimo glivam, da se na ta način izognemo vplivom zaščitnega pripravka na delovanje gliv. S temi vzorci tudi preverjamo, ali je bil postopek pravilno izveden in ali so bili uporabljeni izolati gliv dovolj vitalni. Po pričakovanju je bila naravna odpornost neimpregniranih smrekovih preskušancev zelo slaba. Vsi kontrolni vzorci so izgubili več kot 20 % svoje mase, kar potrjuje, da so bile glive vitalne in so dobro razkrajale les. Največjo izgubo mase kontrolnih preskušancev smo določili po izpostavitvi navadni tramovki (Gt2), sledi bela hišna goba (Pv2), najmanjšo pa pri vzorcih izpostavljenih pisani ploskocevk (Tv) (preglednica 15). Pisana ploskocevka je po pričakovanju povzročila najnižjo maso, saj ta gliva povzroča belo trohno, ki je na lesu smrekovine relativno redka (Humar in Pohleven, 2000).

Preglednica 15: Izguba mase kontrolnih preskušancev po 16 tedenski izpostavitvi lesnim glivam

GLIVA	Povprečna izguba mase
Gt2	37,2 %
Pv2	26,6 %
Tv	22,2 %

4.4.2 Vlažnost in izguba mase impregniranih vzorcev izpostavljenih delovanju navadni tramovki - *Gloeophyllum trabeum*

Podatki o vlažnosti vzorcev očitno kažejo, da po 16 tednih izpostavitve tramovki z naraščajočo koncentracijo pripravka narašča tudi vlažnost neizpranih impregniranih vzorcev. Povprečna vlažnost neizpranih preskušancev je v primerjavi z izpranimi še enkrat višja. Na primer, pri neizpranih preizkušancih impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA je po 16 tednih razkroja, povprečna vlažnost znašala 89 %, pri izpranih pa 36 %. Podobne vrednosti smo dobili tudi pri neizpranih preskušancih impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA, kjer je povprečna vlažnost znašala 75 %, pri izpranih pa 30 %. Vlažnost kontrolnih preskušancev je znašala 21 % (preglednica 16).

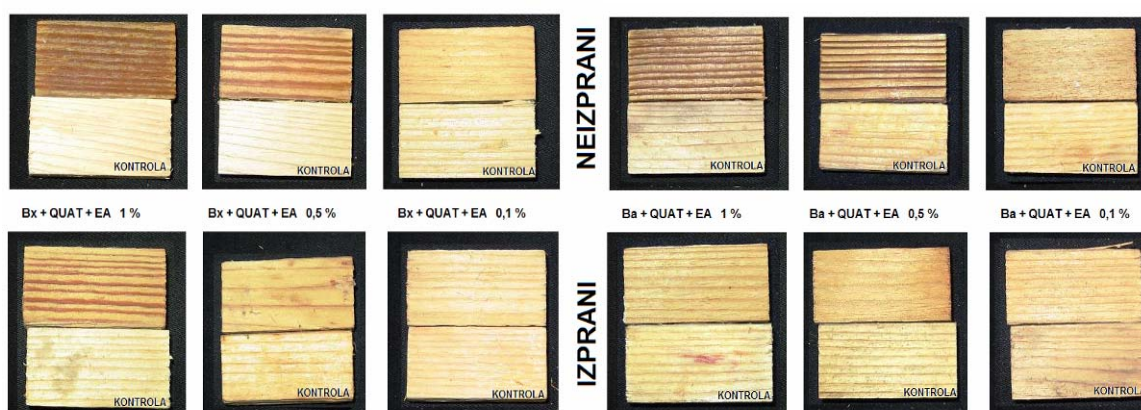
Naraščanje vlažnosti z naraščanjem koncentracije pripravkov pripisujemo povišani higroskopičnosti impregniranega lesa, ki je v največji meri posledica prisotnosti močno higroskopičnega etanolamina (Anonymus, 2006). Poleg tega ta kemikalija tudi delno depolimerizira lignin, zato je na voljo več, higroskopskih funkcionalnih skupin. Bolj kot je pripravek koncentriran, več je etanolamina, kar se odraža tudi v višji higroskopičnosti. V kolikor smo les pred izpostavitvijo glivam izprali, smo s tem iz preskušancev odstranili približno polovico borovih spojin, del etanolamina in depolimeriziran lignin, kar se na koncu odraža v bistveno nižji vlažnosti lesa.

Drugi možni vzrok višje vlažnosti impregniranega, neizpranega lesa so kristali, ki so se izločili iz zaščitnega pripravka in se odložili v celični steni. Med kristali so namreč številne pore, kjer se pri vlažnostih nad 90 % kondenzira kapilarna voda (Mangel, 2000). Teh kristalov je zaradi večjega deleža aktivnih učinkovin več v vzorcih impregniranih z bolj koncentriranimi pripravki, kot v preskušancih impregniranih s pripravki nižjih koncentracij ali v kontrolnih preskušancih, kar se odraža v različnih vlažnostih vzorcev izpostavljenih glivam (preglednica 16).

Preglednica 16: Povprečna vlažnost in izguba mase preskušancev po 16 tednih izpostavitve navadni tramovki

PRIPRAVEK	TEST	c _B [%]	Povprečna vlažnost		Povprečna izguba mase	
Bx+QUAT+EA	EN 113	0,1	42 %	89 %	-0,6 %	-0,9 %
		0,5	104 %		-0,1 %	
		1	121 %		-2,1 %	
	EN 84 + EN 113	0,1	29 %	36 %	-0,8 %	-0,8 %
		0,5	33 %		-0,6 %	
		1	44 %		-1,0 %	
Ba+QUAT+EA	EN 113	0,1	31 %	75 %	-0,2 %	-0,3 %
		0,5	88 %		-0,3 %	
		1	108 %		-0,4 %	
	EN 84 + EN 113	0,1	28 %	30 %	-0,3 %	-0,1 %
		0,5	30 %		-0,1 %	
		1	31 %		0,0 %	
KONTROLA			21 %		12,9 %	

Povprečni glivni razkroj impregniranih preskušancev je bili zanemarljiv. Po standardu SIST EN 113 so zaščitna sredstva učinkovita, v kolikor izguba mase zaščitnih preskušancev ne preseže 3 %. Nobeden izmed vzorcev, niti izpran niti neizpran ni izgubil več kot 3 % svoje mase med 16 tedensko izpostavitvijo glivi *G. trabeum*. Oba pripravka, sta že pri najmanjši koncentraciji v celoti zaustavila rast glive (preglednica 16). Zaščitni pripravek, je bil tako učinkovit, da gliva impregniranih vzorcev niti ni prerasla (slika 23).



Slika 23: Impregnirani in neimpregnirani preskušanci po 16 tednih izpostavitve navadni tramovki

Kontrolni vzorci, ki so se nahajali poleg impregniranih vzorcev, so v povprečju izgubili 12,9 % mase, kar nakazuje, da biocidi v lesu niso vplivali le na razkroj impregniranih temveč tudi neimpregniranih vzorcev (preglednici 15, 16). Vzorci, ki so se nahajali v ločenih gojitvenih kozarcih so izgubili 37,2 % svoje mase. Ta rezultat še dodatno potrjuje učinkovitost tega pripravka na lesne glive (slika 23). Očitno so se iz impregniranih vzorcev med izpostavitvijo glivam izločale aktivne učinkovine, ki so vplivale na rast lesnih gliv. V primeru, ko pa so bili v kozarec vstavljeni samo kontrolni preskušanci izpostavljeni navadni tramovki, je bil zaradi odsotnosti aktivnih komponent, glivni razkroj posledično bistveno višji (37,2%).

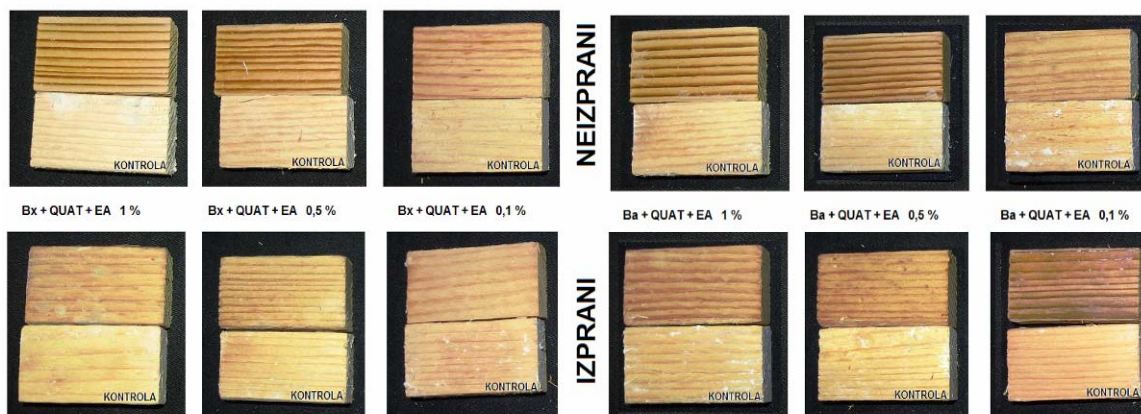
4.4.3 Vlažnost in izguba mase impregniranih vzorcev izpostavljenih delovanju beli hišni gobi - *Antrodia vaillantii*

Podobno kot pri izpostavitvi navadni tramovki smo ugotovili, da z naraščajočo koncentracijo pripravka narašča tudi vlažnost neizpranih preskušancev izpostavljenih beli hišni gobi. Vlažnost neizpranih impregniranih vzorcev je v povprečju za kar 27 odstotnih točk višja od vzporednih izpranih vzorcev. Povprečna vlažnost neizpranih preskušancev, impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA je znašala 63 %, izpranih pa le 30 %. Primerljive podatke smo določili tudi pri vzorcih impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA (preglednica 17). Menimo, da so vzroki za te razlike pri vzorcih izpostavljeni beli hišni gobi enaki vzrokoma za višjo vlažnost tekom izpostavitve navadni tramovki.

Preglednica 17: Povprečna vlažnost in izguba mase preskušancev po 16 tednih izpostavitve beli hišni gobi

PRIPRAVEK	TEST	c _B [%]	Povprečna vlažnost		Povprečna izguba mase	
Bx+QUAT+EA	EN 113	0,1	33 %	63 %	-0,8 %	-1,3 %
		0,5	74 %		-2,3 %	
		1	83 %		-0,7 %	
	EN 84 + EN 113	0,1	27 %	30 %	-1,3 %	-1,3 %
		0,5	30 %		-1,2 %	
		1	33 %		-1,2 %	
Ba+QUAT+EA	EN 113	0,1	29 %	51 %	-0,5 %	-0,4 %
		0,5	50 %		0,0 %	
		1	73 %		-0,7 %	
	EN 84 + EN 113	0,1	28 %	30 %	-0,6 %	-0,4 %
		0,5	31 %		-0,4 %	
		1	30 %		-0,3 %	
KONTROLA			22 %		5,3 %	

Povprečni glivni razkroj impregniranih preskušancev je bili tudi v tem primeru zanemarljiv, saj izguba mase zaščitene preskušancev ni presegala 3 %. Tudi izprani vzorci, ki so bili zaščiteni z najnižjo koncentracijo zaščitnega pripravka, so bili dobro zaščiteni pred delovanjem bele hišne gobe (preglednica 17).



Slika 24: Impregnirani in neimpregnirani preskušanci po 16 tednih izpostavitve beli hišni gobi

Razlike med pripravkoma Bx+QUAT+EA in Ba+QUAT+EA nismo opazili. Oba pripravka sta primerljivo zaščitila les pred glivo *A. vaillantii*. Ta tip pripravkov je tako učinkovit, da gliva vzorcev ni niti prerasla.

Učinkovitost teh zaščitnih pripravkov je razvidna tudi iz izgube mase kontrolnih preizkušancev, ki smo jih glivi izpostavili vzporedno z impregniranimi vzorci. Ti vzorci so izgubili manj mase kot kontrolni vzorci, ki smo jih glivam izpostavili ločeno od impregniranih vzorcev (preglednici 15, 17). Tudi videz vzorcev po izpostavitvi je potrdil, da so vzorci impregnirani s pripravki najnižjih koncentracij ($c_B = 0,1 \%$) zelo učinkovito zaščiteni proti razkroju bele hišne gobe (slika 24).

Učinkovitost pripravkov na osnovi bora, etanolamina in kvartarne amonijeve spojine na lesne glive je še posebej pomembna, saj je za glive iz rodu *Antrodia* znano, da so odporne na bakrove zaščitne pripravke. Zato je zelo pomembno, da imamo za zaščito lesa pred temi glivami na voljo cenovno dostopne, a učinkovite alternative. Ker ta gliva večinoma okužuje les, ki se nahaja v notranjih prostorih, kjer ne prihaja do navlaževanja menimo, da testirani pripravki predstavljajo odlično zamenjavo za bakrove pripravke.

4.4.4 Vlažnost in izguba mase impregniranih vzorcev izpostavljenih delovanju pisani ploskocevki - *Trametes versicolor*

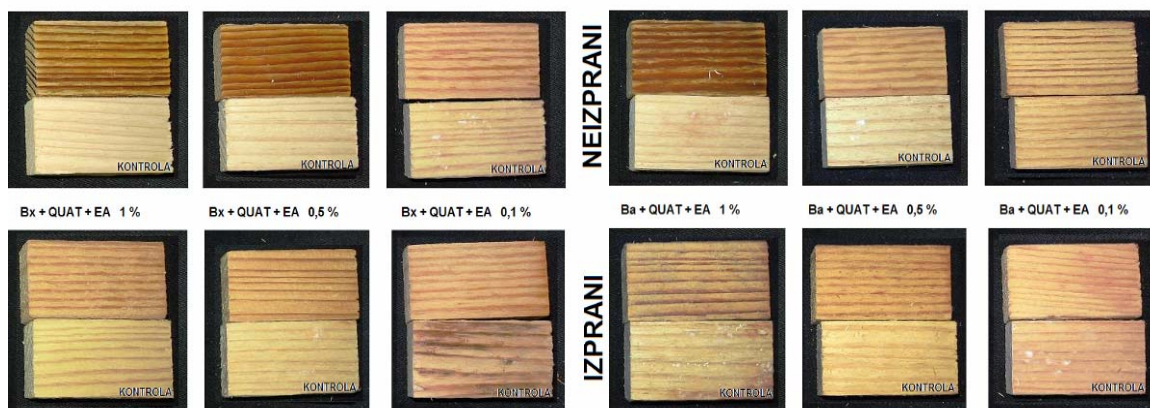
Rezultati testiranja impregniranih vzorcev proti glivi bele trohnobe pisani ploskocevki so bili primerljivi rezultatom, ki smo jih določili po izpostavitvi glivam rjave trohnobe. V vseh primerih je z naraščajočo koncentracijo pripravka naraščala tudi vlažnost lesa. Povprečna vlažnost neizpranih preskušancev je bila v primerjavi z izpranimi za okoli 34 odstotnih točk višja. Pri neizpranih preskušancih impregniranih z Bx+QUAT+EA je povprečna vlažnost znašala 74 %, pri izpranih pa 33 %. Podobno razmerje smo opazili tudi pri preskušancih impregniranih z Ba+QUAT+EA (preglednica 18).

Tudi v tem primeru smo naraščanje vlažnosti z naraščanjem koncentracije pripravkov, ter višjo vlago neizpranih preskušancev pripisali higroskopičnosti lesa, depolimerizaciji lignina ter nastanku novih por in posledični kondenzaciji kapilarne vode zaradi kristalov, ki so se izločali iz obeh zaščitnih sredstev.

Preglednica 18: Povprečna vlažnost in izguba mase preskušancev po 16 tednih izpostavitve pisani ploskocevki

PRIPRAVEK	TEST	c _B [%]	Povprečna vlažnost		Povprečna izguba mase	
Bx+QUAT+EA	EN 113	0,1	37 %	74 %	-0,5 %	-1,3 %
		0,5	93 %		-1,5 %	
		1	92 %		-1,9 %	
	EN 84 + EN 113	0,1	28 %	33 %	-0,6 %	-1,2 %
		0,5	33 %		-0,9 %	
		1	37 %		-2,0 %	
Ba+QUAT+EA	EN 113	0,1	29 %	58 %	-0,1 %	-0,2 %
		0,5	74 %		-0,1 %	
		1	71 %		-0,5 %	
	EN 84 + EN 113	0,1	37 %	31 %	-0,5 %	-0,2 %
		0,5	93 %		-1,5 %	
		1	92 %		-4,4 %	
KONTROLA			27 %		-0,2 %	

Povprečni glivni razkroj impregniranih preskušancev je bili tudi pri impregniranih vzorcih izpostavljenih glivi *T. versicolor* zanemarljiv, saj izguba mase zaščitnih preskušancev ni nikoli presegala 3 %. V nekaterih primerih smo opazil rahlo negativno izgubo mase. Menimo, da je temu vzrok eksperimentalna napaka in ostanki micelija na impregniranih vzorcih. Kakorkoli, iz preglednice 18 je dobro razvidno, da sta oba pripravka, pri vseh koncentracija uspešno zaščitila les pred delovanjem glive pisana ploskocevka. Tudi izpiranje vzorcev pred izpostavitvijo lesnim glivam ni vplivalo na učinkovitost pripravka (preglednica 18).



Slika 25: Impregnirani in neimpregnirani preskušanci po 16 tednih izpostavitve pisani ploskocevk

Tudi glivni razkroj kontrolnih preskušancev, vstavljenih v kozarce poleg impregniranih preskušancev, je bil v tem primeru bistveno nižji (za 22,4 odstotnih točk) v primerjavi z razkrojem neimpregniranih vzorcev, izpostavljenih glivi v ločenih kozarcih (preglednici 15, 18). To smo tudi tokrat pripisali prisotnosti impregniranih preskušancev v kozarcih, iz katerih so se izločale aktivne komponente, ki so zavirale glivni razkroj kontrolnih preskušancev.

Kakorkoli, spodbudno je, da je pripravek na osnovi bora-etanolamina-QUATa v obeh oblikah in vseh koncentracijah v celoti preprečil razkroj lesa, ki ga povzroča gliva bele trohnobe, kar povečuje uporabno vrednost tega zaščitnega sredstva.

4.5 UČINKOVITOST ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV PROTI GLIVAM MODRIVKAM

Določanje odpornosti proti modrenju preskušancev je temeljilo na vizualnem ocenjevanju obarvanosti površine po merilih opisanih v standardu SIST EN 152-1 (1996). S tem testom smo ugotavljali delovanje zaščitnega pripravka na glive modrivke. Poleg tega smo preskušance še razžagali na tri dele in ocenili globino obarvanja.



Slika 26: Izpostavitve impregniranih in neimpregniranih vzorcev delovanju gliv modrivk

4.5.1 Kontrolni preskušanci

Kontrolni preskušanci niso bili zaščiteni z nobenim zaščitnim sredstvom. Površina vseh petih kontrolnih vzorcev je močno pomodrela in je bila ocenjena z oceno 3 (preglednica 19). Ta rezultat je potrjeval vitalnost gliv modrivk, ki se je odražala tudi pri prodiranju skozi presek preskušancev; obarvanje je bilo opazno po celotnem preseku (slika 27).



Preglednica 19: Stopnje pomodrelosti površin izpostavljenih glivam modrivkam in ocena globine obarvanja na prečnih presekih.

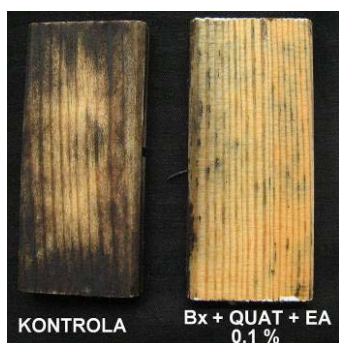
KONTROLA	
Ocene pomodrelosti	Globina obarvanja
3, 3, 3, 3, 3	PO CELOTNEM PREREZU
Povprečna ocena	
3	

Slika 27: Izgled kontrolnih preskušancev po izpostavitvi glivam modrivkam in prikaz globine obarvanja

4.5.2 Preskušanci zaščiteni s pripravkom na osnovi boraksa

1. Pripravek Bx+QUAT+EA z 0,1 % koncentracijo bora in kvartarne amonijeve spojine

Na treh preskušancih impregniranih z 0,1 % vodno raztopino Bx+QUAT+EA smo na površini opazili dobro vidne barvne madeže, katerih površina ni presegala $\frac{1}{2}$ testne površine, na dveh preskušancih pa so madeži prekrivali površino večjo od $\frac{1}{2}$. Povprečna ocena pomodrelosti površine je tako znašala 2,4 (preglednica 20). Omenjeni pripravek pri najnižji koncentraciji ni dobro zaščiten lesa pred pomodrelostjo. Podatki o pomodrelosti površine se dobro dopolnjujejo tudi s podatki o globini obarvanja. Glivi modrivki sta vse vzorce obarvali po celotnem prerezu (slika 28).



Preglednica 20: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)

Bx+QUAT+EA 0,1 %	
Ocene pomodrelosti	Globina obarvanja
3, 3, 2, 2, 2	PO CELEM PREREZU
Povprečna ocena	
2,4	

Slika 28: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA ($c_B = 0,1 \%$)

2. Pripravek Bx+QUAT+EA z 0,5 % koncentracijo bora in kvartarne amonijeve spojine

Pri preskušancih impregniranih z vodno raztopino Bx+QUAT+EA srednje koncentracije ($c_B = 0,5 \%$) na površini nismo opazili vidnih barvnih madežev, zato je povprečna ocena pomodrelosti površine znašala 0 (preglednica 21). Rezultati obarvanja prereзов so potrdili, da borovi pripravki dobro difundirajo v globino, saj je modrenje opazno le 1 do 2 mm v notranjost vzorcev, kjer je modrivka zaustavil pripravek (slika 29).



Slika 29: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA ($c_B = 0,5 \%$)



Preglednica 21: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)

Bx+QUAT+EA 0,5 %	
Ocene pomodrelosti	Globina obarvanja
0, 0, 0, 0, 0	1 – 2 mm
Povprečna ocena	
0	

3. Pripravek Bx+QUAT+EA z 1 % koncentracijo bora in kvartarne amonijeve spojine

Pri preskušancih impregniranih z 1 % vodno raztopino Bx+QUAT+EA na površini ravno tako nismo opazili znakov modrivosti, zato smo vzorce ocenili z oceno 0 (preglednica 22). Obarvanje s spodnje strani v vzorec je bilo opazno 1 do 2 mm globoko, globlje prodiranje pa so zaustavile aktivne učinkovine (slika 30).



Slika 30: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA ($c_B = 1 \%$)



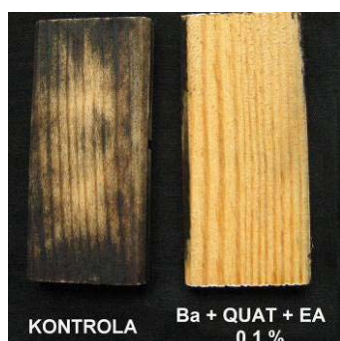
Preglednica 22: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)

Bx+QUAT+EA 1 %	
Ocene pomodrelosti	Globina obarvanja
0, 0, 0, 0, 0	1 – 2 mm
Povprečna ocena	
0	

4.5.3 Preskušanci zaščiteni s pripravkom na osnovi borove kisline

1. Pripravek Ba+QUAT+EA z 0,1 % koncentracijo bora in kvartarne amonijeve spojine

Na štirih preskušancih impregniranih z 0,1 % vodno raztopino Ba+QUAT+EA smo na površini opazili manj kot deset madežev premera do 2 mm, na enem preskušancu pa so madeži prekrivali površino večjo od $\frac{1}{2}$. Povprečna ocena pomodrelosti površine je tako znašala 1,2 (preglednica 23). Omenjeni pripravek je že pri najnižji koncentraciji ($c_B = 0,1$ %) uspešneje ščitil les od pripravka na osnovi boraksa. Kljub manjši pomodrelosti površine nismo opazili nobene razlike v globini obarvanj. Pomodrelost je bila opazna po celotnem prerezu (slika 31).



Slika 31: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA ($c_B = 0,1$ %)



Preglednica 23: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)

Ba+QUAT+EA 0,1 %	
Ocene pomodrelosti	Globina obarvanja
1, 1, 1, 1, 2	PO CELEM PREREZU
Povprečna ocena	
1,2	

2. Pripravek Ba+QUAT+EA z 0,5 % koncentracijo bora in kvartarne amonijeve spojine

Na preskušancih impregniranih z vodno raztopino Ba+QUAT+EA srednje koncentracije ($c_B = 0,5$ %) pri štirih preskušancih na površini nismo opazili vidnih barvnih madežev, na enem pa so bili opazni manjši madeži, zato je povprečna ocena pomodrelosti površine znašala 0,2 (preglednica 24). Pomodrelost je segala 2-3 mm globoko, kar je nekoliko več od primerljivega pripravka na osnovi boraksa (slika 32).



Slika 32: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA ($c_B = 0,5$ %)



Preglednica 24: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)

Ba+QUAT+EA 0,5 %	
Ocene pomodrelosti	Globina obarvanja
0, 0, 1, 0, 0	2 – 3 mm
Povprečna ocena	
0,2	

3. Pripravek Ba+QUAT+EA z 1 % koncentracijo bora in kvartarne amonijeve spojine

Pri preskušancih impregniranih z vodno raztopino Ba+QUAT+EA najvišje koncentracije ($c_B = 1 \%$) na površini ni bilo opaziti znakov delovanja gliv modrivk, zato smo površino vzorcev ocenili z oceno 0 (preglednica 25). Obarvanje je prodrlo le 1 do 2 mm globoko, kar je primerljivo z vrednostmi določenimi pri pripravku na osnovi boraksa (slika 33).



Slika 33: Primerjava pomodrelosti površine in globina obarvanja pri kontrolnih vzorcih in preizkušancih impregniranih s pripravkom Ba+QUAT+EA ($c_B = 1 \%$)

Preglednica 25: Ocena pomodrelosti površine in globina obarvanja vzorcev impregniranih s pripravkom Bx+QUAT+EA in izpostavljenih delovanju gliv v skladu s standardom SIST EN SIST EN 152-1 (1996)

Ba+QUAT+EA 1 %	
Ocene pomodrelosti	Globina obarvanja
0, 0, 0, 0, 0	1 – 2 mm
Povprečna ocena	
0	

5 SKLEPI

5.1 SKLEPI

Raziskovalno delo v okviru opravljene diplomske naloge lahko povzamemo v naslednjih ugotovitvah.

Etanolamin je nujen dodatek pri pripravi raztopin borovih pripravkov višjih koncentracij, saj izboljša topnost borovih učinkovin.

Navzem pripravkov na osnovi bora, etanolamina in QUAT-a z naraščajočo koncentracijo aktivnih učinkovin upada. Glavni vzrok za to je verjetno kvartarna amonijeva spojina, ki zaradi velikosti molekule zamaši vrzeli v celični steni in tako otežuje prodiranje pripravkov v les. Kljub pozitivnemu vplivu etanolamina na impregnabilnost je vpliv QUAT-a prevladujoč.

Pripravki, kjer smo kot vir bora uporabili borovo kislino, so se v les vezali bolje kot vzporedna zaščitna sredstva na osnovi boraksa. Žal etanolamin ni bistveno zmanjšal izpiranja pripravkov iz lesa. Iz lesa se je izpralo med 49,4 % in 55,8 % borovih učinkovin. Z nižanjem koncentracije pripravkov narašča izpiranje borovih spojin iz lesa.

Med izpiranjem se iz lesa izloča tudi lignin, ki se depolimerizira zaradi prisotnosti etanolamina. Depolimerizacijo lignina dokazujejo tudi spremembe FT-IR spektrov impregniranih in izpranih preskušancev. Depolimerizacija lignina pa ne vpliva bistveno na izpiranje bora, ker ta pretežno reagira s funkcionalnimi skupinami celuloze in hemiceluloz.

Pripravka, kljub dobrim rezultatom, nista primerna za zunanjo uporabo, ker je vezava borovih učinkovin še vedno preslaba. Izpiranje bi lahko omejili z uporabo vodoodbojnih površinskih premazov.

Kljub slabi vezavi, oba pripravka, tudi po izpiranju vzorcev zaščiteneh z najnižjo koncentracijo biocidnih učinkovin ($c_{B, QUAT} = 0,1 \%$), odlično delujeta proti glivam pravih razkrojevalkam. V vseh primerih je bila izguba mase impregniranih vzorcev zanemarljiva.

Pripravka uspešno ščitita les tudi pred okužbo z glivami modrivkami. V tem primeru moramo uporabiti nekoliko višje koncentracije ($c_{B, QUAT} = 0,5 \%$), pri nižjih koncentracijah zaščita ni zadostna. Pripravki na osnovi borove kisline so nekoliko učinkovitejši proti glivam modrivkam, kot na osnovi boraksa.

Glive modrivke so bolj odporne na pripravke na osnovi bora, etanolamina in kvartarne amonijeve spojine, kot glive razkrojevalke. Modrenje je bilo v nekaj primerih opaziti celo na vzorcih premazanih s pripravki, ki so vsebovali 0,5 % bora.

Primerjava vseh podatkov nakazuje, da so se bolje obnesli zaščitni pripravki na osnovi borove kisline. Ti pripravki so se bolje vezali v les, impregniran les je bil manj higroskopičen, za konec pa je bila tudi boljša učinkovitost proti glivam modrivkam.

Pred uvedbo zaščitnega sredstva v praksi bo potrebno opraviti še veliko raziskav: terenskih testov, kompatibilnosti s površinskimi premazi, korozivnost ter določiti odpornost proti bakterijam.

6 POVZETEK

Kromove spojine so v pripravkih za zaščito lesa prepovedane. V bližnji prihodnosti bo Evropska komisija po vsej verjetnosti omejila tudi uporabo bakrovih spojin. Ta dejstva narekujejo razvoj novih, okolju prijaznejših zaščitnih sredstev. V raziskavi smo preizkusili eno izmed možnih alternativ, sestavljeno iz bora, etanolamina in kvartarne amonijeve spojine. Znano je, da so borove spojine že v majhnih koncentracijah zelo učinkoviti biocidi in hkrati nimajo škodljivih vplivov na ljudi in okolje. Žal pa se v les slabo vežejo in se iz njega izpirajo. Zato smo jih kombinirali s kvartarnimi amonijevimi spojinami in etanolaminom. Kot vir bora smo uporabili boraks ali borovo kislino.

Eksperimentalno delo smo zato zasnovali na vprašanju, ali pripravki na osnovi bora, etanolamina in QUAT-a uspešno zaščitijo les pred glivami razkrojevalkami in modrivkami. Eksperiment je bil izveden v skladu s standardnimi metodami. Standard SIST EN 1250 (1994) nam je služil za določanje vezave borovih spojin v les, SIST EN 113 (1995) za določanje učinkovitosti proti glivam razkrojevalkam, SIST EN 152 (1996) pa za določanje učinkovitosti proti glivam modrivkam. Vsi vzorci, razen za določanje učinkovitosti proti modrivkam (borovina), so bili izdelani iz smrekovine in impregnirani s pripravki treh različnih koncentracij bora in QUAT; 1,0 %, 0,5 % in 0,1 %.

Ugotovili smo, da oba pripravka tudi pri najnižji koncentraciji odlično delujeta proti glivam pravim razkrojevalkam, kjer je bil razkroj lesa v vseh primerih zanemarljiv. Tudi predhodno izpiranje (umetno staranje) ni poslabšalo učinkovitosti zaščitnih pripravkov. Rezultati testiranja proti glivam modrivkam so pokazali, da so za zaščito pred modrivkami potrebne višje koncentracije kot za zaščito pred glivami razkrojevalkami. Ugotovili smo, da pripravka uspešno ščitita les pred okužbo gliv modrivk pri koncentracijah višjih od 0,5 %, pri nižjih koncentracijah pa zaščita ni zadovoljiva.

Vzporedno smo določali tudi izpiranje borovih učinkovin iz lesa. Ugotovili smo, da se boljše veže pripravek na osnovi borove kisline kot pripravek, ki vsebuje boraks. V povprečju se je iz lesa izpralo 52,6 % borovih učinkovin, kar je le malo boljša vezava, kot smo jo določili pri komercialnih pripravkih. Med impregnacijo z etanolaminskim pripravkom pride tudi do depolimerizacije lignina, kar je razvidno iz rumeno obarvanih izpirkov in FTIR spektrov lesa. Vendar ta proces nima vpliva na vezavo borovih učinkovin, saj le ta reagira predvsem s celulozo in hemicelulozami.

Ob primerjavi podatkov lahko ugotovimo, da so se bolj primerni zaščitni pripravki na osnovi borove kisline. Ti pripravki so se bolje vezali v les, impregniran les je bil manj higroskopičen, za povrhu pa je bila tudi boljša učinkovitost proti glivam modrivkam. Učinkovitost proti glivam razkrojevalkah je bila pri obeh tipih pripravkov povsem primerljiva.

7 VIRI

7.1 CITIRANI VIRI

1. Anonymus. 2005. Antiseptiki. Medicinska fakulteta univerze v Ljubljani. 26 str. <http://www.dsms.net/hista/farma/seminarji/2005-05-05%20Antiseptiki.doc>
2. Anonymus. 2006. Varnostni list za etanolamin, www.chemdat.info, 6 s.
3. Barnes H. M. 1992. Wood protecting chemicals for the 21st century. International research group on wood preservation, IRG Document No. IRG/WP 93-30018.
4. Benko R., Kervina – Hamović L., Gruden M. 1987. Patologija lesa. Lesna fitopatologija. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 2 - 98
5. Biocidal Prooducts Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L. 123: 1-63
6. Bolker N.I., Somerville N.G. 1963. Infrared spectroscopy of lignins. Part II. Lignins in unbleached pulp. Pulp and paper Canada, 4, 4: 187-193
7. Carlile M., Watkinson S.C. 1994. The fungi. London, Academic press limited: 482 str.
8. Claus I., Kordsachia O., Schroder N., et al. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp Holzforschung, 58, 6: 573-580
9. Connell M., 2004: Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj, COST E22: 8 str.
10. Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood: decay, pests and protection. London, Chapman & Hall: 546 str.
11. Envirotech Ventures International. 2006. Enviromental advantages of using borates. <http://www.envirotech-wp.com/Environment.htm>
12. Findlay W. P. K. 1985. Preservation of Timber in Tropics. Dordrecht, Martinus Nijhoff: 273 str.
13. Gorše M. 2005. Vpliv alkilamonijevega klorida na vezavo in učinkovitost bakrovih pripravkov. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 57 str.
14. Harrington K.J., Higgins H.G., Michell A.J. 1964. Infra red spectra of Eucalyptus regnans F. Muell. and Pinus radiata D. Dan. Holzforschung, 18, 2: 108-113
15. Homan W. J., Militz H. 1995. Influence of a surface coatings on leachibility of boric acid and bifluorides from spruce wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRGAVP 95-50050: 5 str.
16. Hrastnik D. 2005. Odpornost modificiranega in površinsko obdelanega lesa proti lesnim glivam. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 37 str.
17. Humar M., Pohleven F. 2000. Značilnosti razkroja lesa z rjavo trohno. Les, 52, 7-8: 229 - 234
18. Humar M. 2004a. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. Kemija v šoli, 16, 3: 21-26
19. Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes-jutri. Les, 56,6:184-188
20. Humar M. 2006. Zaščita lesa; zapiski iz predavanj. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

21. Humar M., Pohleven F., Žlindra D., Zupančič M., Bučar B. 2007. Influence of ethanolamine on lignin depolymerization and copper leaching from treated Norway spruce and beech wood. International Research Group for Wood Protection, IRG/WP 07-30333,11
22. Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332: 91-112
23. Jecl B. 2005. Fiksacija priprava na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in bora v impregniranem lesu. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 42 str.
24. Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF - Oddelek za lesarstvo: 126 str.
25. Klinar A., Humar M., Pohleven F. 2005. Elaborat atestiranja izpirljivosti bakra in bora iz lesa impregniranega s sredstvom Kuprofluorin G in primerljivim komercialnim pripravkom. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 8 str.
26. Kogovšek M. 2003. Vpliv bora v CCB pripravku na rast tolerantnih gliv. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 40 str.
27. Kranjc K. 2004. Nova evropska kemijska zakonodaja – REACH. Standardizacija, 9: 11-13
28. Kuo M., McClelland J.F., Luo S., Chien P.L., Walker R.D., Hse C.Y. 1988. Applications of infrared Photoacoustic spectroscopy for wood samples. Wood and fiber science, 20: 133-145
29. Landfield Directive (99/31/EC). 1999. Official Journal of the European Communities L 182: 1-19
30. Lebow S. 1996. Leaching of Wood Preservative Components and Their Mobility in the Environment. Summary of Pertinent Literature. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-93. Madison, WI: 5 – 31
31. Lebow S., Woodward B., Crawford D., Abbott W. 2005. Resistance of Borax–Copper Treated Wood in Aboveground Exposure to Attack by Formosan Subterranean Termites. United States Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Research Note FPL–RN–0295: 6 str.
32. Lesar B. 2007. Vezava borovih spojin v les, neobjavljeni rezultati
33. Liang C.Y., Bassett K.H., McGinnes E.A., Marchessault R.H. 1960. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VII Thin wood sectors. Tappi, 43, 13: 1017-1024
34. Lloyd J. D. 1998. Borates and their biological applications. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRGAVP 98-30178: 24 str.
35. Mangel A. 2000. Identifying physical and chemical phenomena with gravimetric water sorption analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 62: 529-537
36. Michell A.J. 1989. Second derivate FTIR spectra of woods. V: Wood and Cellulosic Chemistry. D.N.S. Hon (ur.), N. Shiraishi (ur.) New York, Marcel Dekker, Inc.: 3-395
37. Michell A.J., Wetson A.J., Higgins H.G. 1965. An infrared spectroscopic study of delignification of Eucalyptus regnans. Tappi, 48, 6: 520-532

38. Modern infrared spectrometry. 2001. Ohio. The College of Wooster, Wooster.
http://www.wooster.edu/chemistry/is/brubaker/ir/ir_works_modern.html
39. Petrič M., Paradiž B., Štern J., Pohleven F., Polanc S., Lenaršič L., Štefanec B. Aktivnost diazenov in različnih borovih kompleksov na glive razkrojevalke lesa. V: Zbornik referatov s posvetovanja / Slovenski kemijski dnevi 1998, Maribor, 17.in 18. september 1998, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1998: 427-432
40. Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. Nova revija, 43, 3: 94-98
41. Preston A. 2000. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest product journal, 50, 9: 12-19
42. Ramos A. M., Caldeira Jorge F., Botelho C. 2006. Boron fixation in wood: studies of fixation mechanisms using model compounds and maritime pine. Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Oporto: 6 str.
43. Raspor P., Smole-Možina S., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F.V., Hacin J. 1995. ZIM: zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Katedra za biotehnologijo: 98 str.
44. Rep G. 2006. Zaščita lesa; zapiski iz vaj. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
45. Ribič T. 2006. Odpornost s silicijevimi spojinami modificiranega lesa proti modrenju. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 34 str.
46. Richardson B.A. 1993. Wood preservation. London, E & FN: 226 str.
47. Sarkanen K.V., Cheang H.M., Ericsson B. 1967. Species variation in lignins. I. Infrared spectra of Guaiacyl and Syringyl models. Tappi, 50, 6: 572-575
48. SIST EN 84. Wood preservatives; Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Leaching procedure. 1996: 7 str.
49. SIST EN 113. Determination of toxic values of wood preservatives against wood destroying Basidiomycetes cultured on an agar medium. 1995: 25 str.
50. SIST EN 152-1. Test methods for wood preservatives; Laboratory method for determining the preventive effectiveness of a preservative treatment against blue stain in service. Part 1: Brushing procedure. 1996: 31 str.
51. SIST EN 335-1/2. Durability of wood and derived materials – definition of hazard classes of biological attack – part 1 and 2. 1992: 13 str.
52. SIST EN 350-2. Durability of wood and wood-based products, Natural durability of solid wood Part 2: Guide to natural durability and treatability of selected wood species of importance in Europe. 1995: 42 str.
53. SIST ENV 1250. Wood preservatives - Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber; Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. 1994: X str.
54. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Fort Worth, Saunders college publishing: 507 str.
55. Solvent Emissions Directive (99/13/EC). 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13, 1-26

56. Uhelj A. 2006. Vpliv lastnosti vode na izpiranje bakrovih pripravkov iz lesa. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 32 str.
57. Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. Conservation of Wood Artifacts. Berlin, Springer: 165–265
58. Voh B. 2001. Izpiranje spojine borove kisline in etanolamina iz lesa, premazanega z lazurami. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 60 str.

ZAHVALA

Ob koncu študija bi se rad še posebej zahvalil svojemu mentorju, doc. dr. Mihi Humarju, za njegove spodbude pri nastajanju diplomske naloge ter za pomoč pri eksperimentalnem delu.

Hvala tudi recenzentu, prof. dr. Francu Pohlevnu, za vse nasvete, ki sem jih s pridom uporabil pri pisanju naloge.

Hvala tudi dr. Poloni Kralj, za opravljene analize bora v izpirkih.

Zahvalil bi se rad tudi svoji družini in prijateljem.

PRILOGE

Priloga 1: Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi boraksa pripravljenih po standardu SIST EN 113

ŠT.	PRIPRAVEK	KONC. [%]	TEST	volumen [m ³]	masa pred zaščito [g]	masa po zaščiti [g]	Mokri navzem [kg/m ³]	STAT.
1.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,4148	17,7030	442,04	MIN
2.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,2863	24,0826	789,14	310,85
3.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,5968	18,9795	500,41	
4.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,4375	23,7538	763,54	MAX
5.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,4857	24,5052	801,04	801,04
6.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,1878	20,9541	627,54	
7.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	8,7384	16,2384	400,00	Sred
8.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	8,7074	23,2193	773,97	555,79
9.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	8,8156	19,7148	581,29	
10.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,4621	16,9945	401,73	σ
11.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,0198	16,0471	374,79	173,58
12.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,3981	22,2690	686,45	
13.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	9,1276	16,0279	368,02	KV%
14.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	8,8611	14,6895	310,85	31,23
15.	BORAKS	1	EN 113	0,00001875	8,8497	18,5261	516,07	
41.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,2553	18,5634	496,43	MIN
42.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	8,6533	23,0415	767,37	399,78
43.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	8,9869	18,1372	488,02	
44.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,0853	18,2725	489,98	MAX
45.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,0619	16,5578	399,78	767,37
46.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,4675	18,2437	468,06	
47.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,3633	20,0811	571,62	Sred
48.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,0003	16,7226	411,86	563,50
49.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,5531	23,5750	747,83	
50.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,2015	17,1796	425,50	σ
51.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,3282	23,3726	749,03	142,64
52.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,5721	18,3417	467,71	
53.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	9,3063	22,8703	723,41	KV%
54.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	8,6365	22,9496	763,37	25,31
55.	BORAKS	0,5	EN 113	0,00001875	8,8819	17,9299	482,56	
81.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	8,6855	22,7738	751,38	MIN
82.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	8,9927	19,1275	540,52	392,21
83.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,5531	19,0920	508,74	
84.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	8,9276	22,6867	733,82	MAX
85.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	8,8363	22,1623	710,72	756,23
86.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,3016	18,0501	466,59	
87.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	8,8284	18,9189	538,16	Sred
88.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	8,9610	23,1404	756,23	585,98
89.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,0758	23,2067	753,65	
90.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,1773	16,5313	392,21	σ
91.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,5850	23,2281	727,63	136,21
92.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,0621	16,9048	418,28	
93.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,3858	18,8490	504,70	KV%
94.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,1411	17,5697	449,53	23,25
95.	BORAKS	0,1	EN 113	0,00001875	9,4498	19,5286	537,54	

Priloga 2: Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi boraksa pripravljenih po standardu SIST EN 84 + SIST EN 113

ŠT.	PRIPRAVEK	KONC. [%]	TEST	volumen [m ³]	masa pred zaščito [g]	masa po zaščiti [g]	Mokri navzem [kg/m ³]	STAT.
16.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4148	17,7030	442,04	MIN
17.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,2863	24,0826	789,14	310,85
18.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5968	18,9795	500,41	
19.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4375	23,7538	763,54	MAX
20.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4857	24,5052	801,04	801,04
21.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1878	20,9541	627,54	
22.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,7384	16,2384	400,00	Sred
23.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,7074	23,2193	773,97	555,79
24.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,8156	19,7148	581,29	
25.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4621	16,9945	401,73	σ
26.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0198	16,0471	374,79	173,58
27.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,3981	22,2690	686,45	
28.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1276	16,0279	368,02	KV%
29.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,8611	14,6895	310,85	31,23
30.	BORAKS	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,8497	18,5261	516,07	
56.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,2553	18,5634	496,43	MIN
57.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,6533	23,0415	767,37	399,78
58.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,9869	18,1372	488,02	
59.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0853	18,2725	489,98	MAX
60.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0619	16,5578	399,78	767,37
61.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4675	18,2437	468,06	
62.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,3633	20,0811	571,62	Sred
63.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0003	16,7226	411,86	563,50
64.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5531	23,5750	747,83	
65.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,2015	17,1796	425,50	σ
66.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,3282	23,3726	749,03	142,64
67.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5721	18,3417	467,71	
68.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,3063	22,8703	723,41	KV%
69.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,6365	22,9496	763,37	25,31
70.	BORAKS	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,8819	17,9299	482,56	
96.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,6855	22,7738	751,38	MIN
97.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,9927	19,1275	540,52	392,21
98.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5531	19,0920	508,74	
99.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,9276	22,6867	733,82	MAX
100.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,8363	22,1623	710,72	756,23
101.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,3016	18,0501	466,59	
102.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,8284	18,9189	538,16	Sred
103.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,9610	23,1404	756,23	585,98
104.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0758	23,2067	753,65	
105.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1773	16,5313	392,21	σ
106.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5850	23,2281	727,63	136,21
107.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0621	16,9048	418,28	
108.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,3858	18,8490	504,70	KV%
109.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1411	17,5697	449,53	23,25
110.	BORAKS	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4498	19,5286	537,54	

Priloga 3: Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi boraksa pripravljenih po standardu SIST EN 1250

ŠT.	PRIPRAVEK	KONC. [%]	TEST	volumen [m ³]	masa pred zaščito [g]	masa po zaščiti [g]	Mokri navzem [kg/m ³]	STAT.
31.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	9,3600	23,8969	775,30	MIN
32.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	9,3603	23,8710	773,90	375,71
33.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	9,4086	24,1171	784,45	MAX
34.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	9,1908	16,2354	375,71	790,38
35.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	8,7809	23,6005	790,38	Sred
36.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	8,9709	21,2922	657,14	566,99
37.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	9,0682	18,2491	489,65	σ
38.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	8,7689	15,8628	378,34	168,75
39.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	9,1192	17,0727	424,19	KV%
40.	BORAKS	1	ENV 1250	0,00001875	9,4011	17,1668	414,17	29,76
71.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,1214	16,2911	382,38	MIN
72.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	8,7390	22,4338	730,39	382,38
73.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	8,6225	21,1968	670,63	MAX
74.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,4559	23,9482	772,92	789,00
75.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,6204	24,4142	789,00	Sred
76.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,4088	18,5672	488,45	609,03
77.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,3863	18,7177	497,67	σ
78.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,0446	21,2051	648,56	138,12
79.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,0390	18,0206	479,02	KV%
80.	BORAKS	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,2761	17,3623	431,26	22,68
111.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,1189	22,1508	695,03	MIN
112.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,0286	22,1501	699,81	471,43
113.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,4516	18,2910	471,43	MAX
114.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,0687	17,9589	474,14	748,88
115.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,2939	22,7635	718,38	Sred
116.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,1876	23,1319	743,70	561,04
117.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,0000	19,5451	562,41	σ
118.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,0277	18,3620	497,83	143,48
119.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	8,7476	22,7891	748,88	KV%
120.	BORAKS	0,1	ENV 1250	0,00001875	8,8352	21,9859	701,37	25,57

Priloga 4: Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi borove kisline pripravljenih po standardu SIST EN 113

ŠT.	PRIPRAVEK	KONC. [%]	TEST	volumen [m ³]	masa pred zaščito [g]	masa po zaščiti [g]	Mokri navzem [kg/m ³]	STAT.
121.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,2047	19,2654	536,57	MIN
122.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,0829	16,7237	407,51	346,43
123.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,0025	16,6944	410,23	
124.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,2759	15,7714	346,43	MAX
125.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,0975	16,6326	401,87	796,01
126.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,0309	16,1797	381,27	
127.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	8,8791	21,9467	696,94	Sred
128.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,5301	24,4553	796,01	477,75
129.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,0621	15,7034	354,20	
130.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	8,8334	15,4394	352,32	σ
131.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	8,9467	21,3852	663,39	146,54
132.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	9,4256	17,0437	406,30	
133.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	8,6480	20,3568	624,47	KV%
134.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	8,9461	16,4349	399,40	30,67
135.	BOROVA KISLINA	1	EN 113	0,00001875	8,8348	16,1359	389,39	
161.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,3241	23,0853	733,93	MIN
162.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,1111	15,5154	341,56	341,56
163.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	8,9904	18,5461	509,64	
164.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	8,8049	15,8841	377,56	MAX
165.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,4626	18,2955	471,09	758,77
166.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,1992	17,3444	434,41	
167.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,4216	23,1030	729,67	Sred
168.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,4264	23,1376	731,26	583,24
169.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,4056	20,3499	583,70	
170.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,0906	22,6489	723,11	σ
171.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	8,7845	21,8074	694,55	152,82
172.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,4714	18,1366	462,14	
173.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,3384	23,2839	743,76	KV%
174.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,0767	23,3036	758,77	26,20
175.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 113	0,00001875	9,2249	17,7266	453,42	
201.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	9,0043	17,6502	461,11	MIN
202.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	8,9716	19,0424	537,11	372,47
203.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	8,4692	22,0203	722,73	
204.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	8,9297	18,4166	505,97	MAX
205.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	9,0215	21,4548	663,11	756,02
206.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	9,0303	22,5771	722,50	
207.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	8,8907	22,4413	722,70	Sred
208.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	9,4396	21,7586	657,01	610,86
209.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	9,0624	21,9603	687,89	
210.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	8,9492	22,5946	727,75	σ
211.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	9,4388	20,8263	607,33	119,29
212.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	8,7159	15,6998	372,47	
213.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	8,8309	18,4217	511,51	KV%
214.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	9,4740	23,6493	756,02	19,53
215.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 113	0,00001875	8,5444	18,0639	507,71	

Priloga 5: Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi borove kisline pripravljenih po standardu SIST EN 84 + SIST EN 113

ŠT.	PRIPRAVEK	KONC [%]	TEST	volumen [m ³]	masa pred zaščito [g]	masa po zaščiti [g]	Mokri navzem [kg/m ³]	STAT.
136.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0791	23,0345	744,29	MIN
137.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1652	16,6846	401,03	353,47
138.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,9179	15,5945	356,09	
139.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,7799	23,6875	741,74	MAX
140.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,7262	23,5883	792,65	792,65
141.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,9913	15,6189	353,47	
142.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,7486	15,7742	374,70	Sred
143.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5762	22,2682	676,91	595,56
144.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5313	23,7033	755,84	
145.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,7894	16,1920	394,81	σ
146.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5083	17,2259	411,61	183,52
147.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0630	23,2736	757,90	
148.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,6178	23,1523	775,17	KV%
149.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,9332	21,7861	685,49	30,82
150.	BOROVA KISLINA	1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4637	22,8073	711,66	
176.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0691	21,4458	660,09	MIN
177.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5358	18,3076	467,83	362,75
178.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,2481	17,9509	464,15	
179.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,3385	20,0746	572,59	MAX
180.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,3216	20,5093	596,68	765,54
181.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1086	22,7759	728,92	
182.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,5749	15,3764	362,75	Sred
183.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,9229	17,8091	473,93	597,99
184.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5794	23,0260	717,15	
185.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4357	23,4902	749,57	σ
186.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0188	23,2057	756,63	141,82
187.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0555	23,4094	765,54	
188.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1741	17,7526	457,52	KV%
189.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1972	17,6274	449,61	23,72
190.	BOROVA KISLINA	0,5	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1590	23,1639	746,93	
216.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,6205	18,1549	508,50	MIN
217.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,8401	22,9885	754,58	400,96
218.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0066	22,9159	741,83	
219.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0869	18,4807	501,00	MAX
220.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,5037	23,3117	736,43	754,58
221.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1446	20,6963	616,09	
222.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4904	20,0345	562,35	Sred
223.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4389	23,2883	738,63	626,15
224.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	8,5922	16,1102	400,96	
225.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,4013	23,3207	742,37	σ
226.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1341	16,7979	408,74	132,10
227.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,1944	22,1018	688,39	
228.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0999	23,0402	743,48	KV%
229.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0597	22,9395	740,26	21,10
230.	BOROVA KISLINA	0,1	EN 84 + EN 113	0,00001875	9,0780	18,6162	508,70	

Priloga 6: Preglednica mokrih navzemov preskušancev impregniranih s pripravkom na osnovi borove kisline pripravljenih po standardu SIST EN 1250

ŠT.	PRIPRAVEK	KONC. [%]	TEST	volumen [m ³]	masa pred zaščito [g]	masa po zaščiti [g]	Mokri navzem [kg/m ³]	STATIS TIKA
151.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,2390	19,5187	548,25	MIN
152.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	8,6150	15,7756	381,90	381,90
153.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,2713	23,6580	767,29	MAX
154.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,0413	16,3430	389,42	791,97
155.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,6339	19,4224	522,05	Sred
156.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,2500	19,6580	555,09	533,08
157.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,5727	24,1711	778,58	σ
158.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,0081	17,2276	438,37	160,73
159.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,2321	16,5345	389,46	KV%
160.	BOROVA KISLINA	1	ENV 1250	0,00001875	9,5104	24,3599	791,97	30,15
191.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	8,9373	22,1139	702,75	MIN
192.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,2484	20,7458	613,19	429,53
193.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,0528	17,1065	429,53	MAX
194.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	8,8442	22,8870	748,95	760,41
195.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,2895	19,1393	525,32	Sred
196.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	8,8746	23,0678	756,97	619,95
197.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,3637	22,3752	693,95	σ
198.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,1310	23,3886	760,41	118,55
199.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	9,0875	18,0532	478,17	KV%
200.	BOROVA KISLINA	0,5	ENV 1250	0,00001875	8,8374	21,9632	700,04	19,12
231.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,4103	23,2922	740,37	MIN
232.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	8,7178	22,9043	756,61	350,38
233.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,3541	18,5009	487,83	MAX
234.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,1898	22,4102	705,09	756,61
235.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	8,5954	22,6966	752,06	Sred
236.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,7129	23,4565	732,99	646,45
237.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,2103	22,1149	688,25	σ
238.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,4345	19,1151	516,30	142,33
239.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	8,9938	15,5635	350,38	KV%
240.	BOROVA KISLINA	0,1	ENV 1250	0,00001875	9,4085	23,1821	734,59	22,02

Priloga 7: Preglednica deležev izpranega bora pri različnih koncentracijah pripravkov na osnovi boraksa in borove kisline

ŠT.	PRIPRAVEK	volumen [m ³]	masa pred zaščito [g]	masa po zaščiti [g]	navzem [g]	Navzem po 3	V izprane vode [g]	Konc.	količina navz. B	količina B v izpirku	Izpran B [%]
31	BORAKS 1%	0,00001875	9,3600	23,8969	14,5369	43,7561	1701,4	140,340	0,4376	0,1985	54,6%
32		0,00001875	9,3603	23,8710	14,5107						
33		0,00001875	9,4086	24,1171	14,7085						
34		0,00001875	9,1908	16,2354	7,0446	34,1855	1699,0	109,785	0,3419	0,1551	54,6%
35		0,00001875	8,7809	23,6005	14,8196						
36		0,00001875	8,9709	21,2922	12,3213						
71	BORAKS 0,5 %	0,00001875	9,1214	16,2911	7,1697	33,4388	1767,5	52,965	0,1672	0,0778	56,0%
72		0,00001875	8,7390	22,4338	13,6948						
73		0,00001875	8,6225	21,1968	12,5743						
74		0,00001875	9,4559	23,9482	14,4923	38,4445	1680,0	54,045	0,1922	0,0822	50,0%
75		0,00001875	9,6204	24,4142	14,7938						
76		0,00001875	9,4088	18,5672	9,1584						
111	BORAKS 0,1 %	0,00001875	9,1189	22,1508	13,0319	34,9928	1700,0	11,585	0,0350	0,0171	56,3%
112		0,00001875	9,0286	22,1501	13,1215						
113		0,00001875	9,4516	18,2910	8,8394						
114		0,00001875	9,0687	17,9589	8,8902	36,3041	1817,5	12,600	0,0363	0,0190	63,1%
115		0,00001875	9,2939	22,7635	13,4696						
116		0,00001875	9,1876	23,1319	13,9443						
31	BOROVA KISLINA 1 %	0,00001875	9,2390	19,5187	10,2797	31,8270	1773,0	80,865	0,3183	0,1192	45,0%
32		0,00001875	8,6150	15,7756	7,1606						
33		0,00001875	9,2713	23,6580	14,3867						
34		0,00001875	9,0413	16,3430	7,3017	27,4982	1840,1	72,810	0,2750	0,1114	48,7%
35		0,00001875	9,6339	19,4224	9,7885						
36		0,00001875	9,2500	19,6580	10,4080						
71	BOROVA KISLINA 0,5 %	0,00001875	8,9373	22,1139	13,1766	32,7277	1887,5	43,245	0,1636	0,0679	49,9%
72		0,00001875	9,2484	20,7458	11,4974						
73		0,00001875	9,0528	17,1065	8,0537						
74		0,00001875	8,8442	22,8870	14,0428	38,0858	1853,0	52,830	0,1904	0,0814	51,4%
75		0,00001875	9,2895	19,1393	9,8498						
76		0,00001875	8,8746	23,0678	14,1932						
111	BOROVA KISLINA 0,1 %	0,00001875	9,4103	23,2922	13,8819	37,2152	1737,6	11,186	0,0372	0,0162	52,2%
112		0,00001875	8,7178	22,9043	14,1865						
113		0,00001875	9,3541	18,5009	9,1468						
114		0,00001875	9,1898	22,4102	13,2204	41,0652	1840,0	11,028	0,0411	0,0169	49,4%
115		0,00001875	8,5954	22,6966	14,1012						
116		0,00001875	9,7129	23,4565	13,7436						

Priloga 8: Preglednica izgube mase in vlažnosti kontrolnih preskušancev in preskušancev impregniranih s pripravkoma na osnovi boraksa in borove kisline

GLIVA	PRIPRAVEK	TEST	c _B [%]	Povprečna vlažnost [%]	Povprečna izguba mase [%]
Gt2	BORAKS	EN 113	0,1	42%	-0,6%
			0,5	104%	-0,1%
			1	121%	-2,1%
		EN 84 + EN 113	0,1	29%	-0,8%
			0,5	33%	-0,6%
			1	44%	-1,0%
	BOROVA KISLINA	EN 113	0,1	31%	-0,2%
			0,5	88%	-0,3%
			1	108%	-0,4%
		EN 84 + EN 113	0,1	28%	-0,3%
			0,5	30%	-0,1%
			1	31%	0,0%
	KONTROLA			21%	12,9%
Pv2	BORAKS	EN 113	0,1	33%	-0,8%
			0,5	74%	-2,3%
			1	83%	-0,7%
		EN 84 + EN 113	0,1	27%	-1,3%
			0,5	30%	-1,2%
			1	33%	-1,2%
	BOROVA KISLINA	EN 113	0,1	29%	-0,5%
			0,5	50%	0,0%
			1	73%	-0,7%
		EN 84 + EN 113	0,1	28%	-0,6%
			0,5	31%	-0,4%
			1	30%	-0,3%
	KONTROLA			22%	5,3%
Tv	BORAKS	EN 113	0,1	37%	-0,5%
			0,5	93%	-1,5%
			1	92%	-1,9%
		EN 84 + EN 113	0,1	28%	-0,6%
			0,5	33%	-0,9%
			1	37%	-2,0%
	BOROVA KISLINA	EN 113	0,1	29%	-0,1%
			0,5	74%	-0,1%
			1	71%	-0,5%
		EN 84 + EN 113	0,1	27%	-0,2%
			0,5	28%	-0,3%
			1	37%	-0,1%
	KONTROLA			27%	-0,5%

Priloga 9: Preglednica ocen pomodrelosti kontrolnih preskušancev impregniranih s pripravkoma na osnovi boraksa in borove kisline

ŠTEVILKA	PRIPRAVEK	c _B [%]	Ocena pomodrelosti	POVPREČJE	GLOBINA OBARVANJA
1	BORAKS	1	0	0	1 - 2 mm
2			0		
3			0		
4			0		
5			0		
6		0,5	0	0	1 - 2 mm
7			0		
8			0		
9			0		
10			0		
11		0,1	3	2,4	PO CELOTNEM PREREZU
12			3		
13			2		
14			2		
15			2		
16	BOROVA KISLINA	1	0	0	1 - 2 mm
17			0		
18			0		
19			0		
20			0		
21		0,5	0	0,2	2 - 3 mm
22			0		
23			1		
24			0		
25			0		
26		0,1	1	1,2	PO CELOTNEM PREREZU
27			1		
28			1		
29			1		
30			2		
31	KONTROLA		3	3	PO CELOTNEM PREREZU
32			3		
33			3		
34			3		
35			3		