

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ŠTUDIJ BIOTEHNOLOGIJE

Nejc THALER

**IZBOLJŠANJE IMPREGNABILNOSTI
SMREKOVINE Z BIOVREZOVANJEM**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2010

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ŠTUDIJ BIOTEHNOLOGIJE

Nejc THALER

**IZBOLJŠANJE IMPREGNABILNOSTI SMREKOVINE
Z BIOVREZOVANJEM**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**IMPROVING OF SPRUCE WOOD IMPREGNABILITY
WITH BIOINCISING**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana 2010

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega medoddelčnega študija biotehnologije na Biotehniški fakulteti v Ljubljani. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Študijska komisija dodiplomskega študija oddelka za biotehnologijo je dne 16. 06. 2010 odobrila naslov diplomskega dela in za mentorja diplomskega dela predlagala izr. prof. dr. Miho Humarja, za recenzentko pa prof. dr. Nino Gunde – Cimerman.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednica: prof. dr. Branka JAVORNIK

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: izr. prof. dr. Miha HUMAR

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek lesarstvo

Član: prof. dr. Nina GUNDE – CIMERMAN

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani Nejc THALER se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Nejc THALER

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 630*841
KG	impregnacija smrekovine/biovrezovanje/pikenjske membrane/lesne glive, impregnacija
AV	THALER, Nejc
SA	HUMAR, Miha (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Študij biotehnologije
LI	2010
IN	IZBOLJŠANJE IMPREGNABILNOSTI SMREKOVINE Z BIOVREZOVANJEM
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	XII, 52 str., 3 pregl., 29 sl., 1 pril., 93 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Les je eden najpomembnejših gradbenih materialov. V Sloveniji v gradbene namene uporabljamo večinoma smrekov les, ki pa nima zadostne naravne odpornosti, zato ga moramo ustrezno impregnirati. Žal smrekov les ni najbolj impregnabilen. Raziskali smo, kako različne glive vplivajo na impregnabilnost smrekovega lesa skozi različna obdobja izpostavitve in kako se s časom spreminja tlačna trdnost izpostavljenega lesa. Smrekove vzorce smo izpostavili trem različnim glivam za tri različno dolga obdobja, izmerili izgubo mase, navzem impregnacijskih sredstev ter tlačno trdnost posameznih vzorcev. Ugotovili smo, da se po 15 dneh izpostavitve glivi <i>H. fragiforme</i> mokri navzem Silvanolina® pri vlažnih vzorcih po vakuumsko-tlačnem postopku poveča za $126,4 \% \pm 23,3 \%$ (povprečna vrednost $\pm$ standardni odklon) v primerjavi s kontrolnimi vzorci, mokri navzem vodne emulzije polietilenskega voska Poligen® WE 1, pri vlažnih vzorcih in istem postopku, pa se poveča za $325,5 \% \pm 73,2 \%$ v primerjavi s kontrolnimi vzorci. Tlačna trdnost vzorcev je ostala nespremenjena. Raziskava je potrdila našo hipotezo, da lahko z uporabo gliv dosežemo boljšo impregnacijo smrekovega lesa, obenem pa smo ohranili tudi želeno tlačno trdnost lesa.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Dn
DC	UDC 630*841
CX	impregnation of spruce-wood/bioincising/pit membranes/wood fungi/ impregnation
AU	THALER, Nejc
AA	HUMAR, Miha (supervisor)
PP	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB	University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Academic Study Program in Biotechnology
PY	2010
TI	IMPROVING OF SPRUCE WOOD IMPREGNABILITY WITH BIOINCISING
DT	Graduation Thesis (University studies)
NO	XII, 52 p., 3 tab., 29 fig., 1 ann., 93 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	Wood is one of the most important construction materials. In Slovenia spruce wood is most commonly used in construction. Spruce wood does not have sufficient natural durability and thus must be properly protected. Unfortunately, spruce wood is not very susceptible to impregnation. We have investigated the effect of different fungi on the impregnability of spruce wood through different periods of exposure to fungi, and the resulting changes in the strength of the wood. Specimens were exposed to three different fungi for three different periods of time. Weight loss, preservative penetration, and compression strength were determined. Measurements have shown a $126,4 \% \pm 23,3 \%$ increase of Silvanolin [®] penetration in moist specimens, when exposed to <i>H. fragiforme</i> for 15 days and treated with vacuum-pressure system, and a $325,5 \% \pm 331,5 \%$ increase of Poligen [®] WE 1 penetration in moist specimens, treated in the same conditions. Compression strength remained unaffected. In this research it was shown that different fungi can dissolve encrusted pit membranes and thus improve preservative penetration into spruce wood, and keep the desired compression strength simultaneously.

KAZALO VSEBINE

str.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	IV
KAZALO PREGLEDNIC.....	VIII
KAZALO SLIK.....	IX
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI.....	X
SLOVARČEK.....	XI
1 UVOD.....	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA.....	1
1.2 CILJ RAZISKOVANJA.....	1
1.3 DELOVNA HIPOTEZA.....	1
2 PREGLED OBJAV.....	2
2.1 LESNI ŠKODLJIVCI.....	2
2.1.1 Insekti.....	2
2.1.2 Glive.....	3
2.1.2.1 Obarvanje lesa (plesnenje, modrenje in rdečenje).....	3
2.1.2.2 Trohnobe (rjava, bela in mehka trohnoba).....	4
2.1.3 Ksilofagni morski škodljivci.....	5
2.2 ZAŠČITNA SREDSTVA.....	6
2.2.1 Bakrovi pripravki.....	6
2.2.1.1 Fungicidne in fungistatične lastnosti bakrovih spojin.....	7
2.2.1.2 Klasični bakrovi pripravki za zaščito lesa.....	8
2.2.1.3 Novejši bakrovi pripravki za zaščito lesa.....	10
2.2.2 Zaščitna sredstva na organski osnovi.....	11
2.2.2.1 Kreozotno olje (aromatske fenolne snovi).....	11
2.2.2.2 Kvartarne amonijeve spojine.....	12
2.2.2.3 Piretroidi.....	12
2.2.2.4 Izotiazolini.....	12
2.2.2.5 Karbamati.....	12
2.2.2.6 Triazoli.....	12
2.2.3 Voski in druga vodoodbojna sredstva.....	13
2.2.3.1 Vodoodbojna učinkovitost voskov in njihova uporaba v lesarstvu.....	14
2.2.3.2 Čebelji vosek.....	14
2.2.3.3 Karnauba vosek.....	15
2.2.3.4 Montanski vosek.....	15
2.2.3.5 Parafinski vosek.....	16
2.2.3.6 Sintetični voski.....	16

2.3	IMPREGNACIJA SMREKOVINE.....	17
2.4	POSTOPKI ZA POVEČANJE NAVZEMA IMPREGNANTA V LES.....	17
2.4.1	Selekcija in vzgoja dreves.....	17
2.4.2	Sušenje lesa.....	17
2.4.3	Sprememba lastnosti nosilnih topil.....	18
2.4.4	Vrezovanje lesa pred impregnacijo.....	19
2.4.5	Radialno vrtanje in vrtanje skozi celotno deblo.....	20
2.4.6	Razkroj pikenj - biovrezovanje.....	20
2.4.7	Pogoji postopka impregnacije.....	21
3	MATERIAL IN METODE.....	22
3.1	VZORCI.....	22
3.1.1	Smrekovina.....	22
3.1.1.1	Opis lesa.....	22
3.1.1.2	Lastnosti lesa.....	22
3.1.1.3	Uporaba.....	24
3.1.2	Izdelava vzorcev.....	24
3.2	IZPOSTAVITEV VZORCEV TESTNIM GLIVAM.....	25
3.2.1	Priprava steklovine.....	26
3.2.2	Priprava gojišč.....	26
3.2.3	Testne glive.....	27
3.2.3.1	Hypoxylon fragiforme (Pers.: Fr.) J. Kickx, ZIM L108.....	27
3.2.3.2	Antrodia vaillantii (DC.: Fr) Ryv, ZIM L037.....	28
3.2.3.3	Sclerophoma pithyophila (Corda) Höhn, ZIM L070.....	29
3.2.4	Izpostavitev vzorcev glivam.....	30
3.3	IMPREGNACIJSKA SREDSTVA.....	31
3.3.1	Priprava Silvanolina®.....	32
3.3.2	Priprava voska Poligen® WE 1.....	32
3.4	OPREMA IN APARATURE.....	32
3.4.1	Droben laboratorijski material in ostale potrebščine.....	32
3.4.2	Aparature.....	33
3.5	GRAVIMETRIČNO DOLOČANJE IZGUBE MASE.....	33
3.6	IMPREGNACIJA VZORCEV.....	34
3.7	GRAVIMETRIČNO DOLOČANJE NAVZEMA IMPREGNANTA.....	34
3.8	DOLOČANJE TLAČNE TRDNOSTI.....	35

4	REZULTATI.....	36
4.1	IZGUBA MASE ZARADI DELOVANJA GLIV.....	36
4.2	SPREMEMBA NAVZEMA IMPREGNANTA IN TLAČNE TRDNOSTI.....	37
4.2.1	Navzem Silvanolina®.....	37
4.2.1.1	Obdobje A (15 dni (Hf, Av) in 30 dni (Sp)).....	37
4.2.1.2	Obdobje B (30 dni (Hf, Av) in 45 dni (Sp)).....	39
4.2.1.3	Obdobje C (45 dni (Hf, Av) in 60 dni (Sp)).....	40
4.2.2	Navzem emulzije polietilenskega voska Poligen® WE 1.....	41
4.2.2.1	Obdobje A (15 dni (Hf, Av) in 30 dni (Sp)).....	41
4.2.2.2	Obdobje B (30 dni (Hf, Av) in 45 dni (Sp)).....	42
4.2.2.3	Obdobje C (45 dni (Hf, Av) in 60 dni (Sp)).....	43
5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	44
5.1	RAZPRAVA.....	44
5.2	SKLEPI.....	45
6	POVZETEK.....	46
7	VIRI.....	47
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Lastnosti smrekovine.....	23
Preglednica 2: Vzorci, izpostavljeni delovanju gliv.....	31
Preglednica 3: Povprečna izguba mase in vlažnost vzorcev.....	36

KAZALO SLIK

str.

Slika 1: Od termitov poškodovan les.....	2
Slika 2: Ličinka enega od hroščev	2
Slika 3: Plodišča glive <i>S. sanguinolentum</i> (a) in rdeče obarvanje lesa kot posledica (b).....	4
Slika 4: Rjava trohnoba (a), napredovanje bele trohnobe skozi hlod (b) in piravost (c).....	5
Slika 5: Smrekov les po vrezovanju.....	19
Slika 6: Stroj za vrezovanje lesa.....	19
Slika 7: Hife, ki prodirajo skozi piknje, posnete pod svetlobnim mikroskopom.....	21
Slika 8: Hifa, ki je razgradila pikenjsko membrano, posneta s SEM mikroskopijo.....	21
Slika 9: Žagalni stroj.....	25
Slika 10: Banka gliv Biotehniške fakultete.....	25
Slika 11: Mlada trosišča ogljene kroglice.....	28
Slika 12: Plodišča ogljene kroglice.....	28
Slika 13: Plodišče bele hišne gobe.....	29
Slika 14: Rizomorfi bele hišne gobe.....	29
Slika 15: Hlodovina, okužena z glivami modrivkami.....	30
Slika 16: Moder madež na cedrovini kot posledica delovanja gliv modrivk.....	30
Slika 17: Brazprašna komora Iskra PIO.....	30
Slika 18: Rastna komora.....	30
Slika 19: Vakuumsko-tlačna komora za impregnacijo.....	34
Slika 20: Določanje tlačne trdnosti.....	35
Slika 21: Naprava za določanje mehanskih lastnosti materialov Zwick-Roell.....	35
Slika 22: Štirje vzorci po določanju tlačne trdnosti.....	35
Slika 23: Razlike v obarvanju z melaninom pri vzorcih izpostavljenih glivi modrivki.....	36
Slika 24: Mokri navzem Silvanolina za obdobje A.....	37
Slika 25: Mokri navzem Silvanolina za obdobje B.....	39
Slika 26: Mokri navzem Silvanolina za obdobje C.....	40
Slika 27: Mokri navzem vodne emulzije voska Poligen WE 1 za obdobje A.....	41
Slika 28: Mokri navzem vodne emulzije voska Poligen WE 1 za obdobje B.....	42
Slika 29: Mokri navzem vodne emulzije voska Poligen WE 1 za obdobje C.....	43

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

ACQ	Oznaka za novejša bakrove pripravke na osnovi bakrovih spojin in aminov.
ACZOL	Eden prvih pomembnejših bakrovih pripravkov za zaščito lesa, razvit leta 1907.
Av	<i>Antrodia vaillantii</i>
AWPA	American Wood Protection Association – Ameriško združenje za zaščito lesa
CCA	Copper Chrome Arsenic – kratica za pripravke z bakrom, kromom in arzenom.
CCB	Copper Chrome Boron – kratica za pripravke z bakrom, kromom in borom.
DCOIT	4,5-dikloro-2-n-oktil-4-izotiazoloin-3-on
HDPE	High Density Poly Ethylene – Polietilen visoke gostote
Hf	<i>Hypoxylon fragiforme</i>
IPBC	3-jodo-2-propilbutil karbamat
PE	Poly Ethylene – Polietilen
PP	Poly Propylene – Polipropilen
PTFE	Poly Tetra Fluoro Ethylene – Politetrafluoroetilen
SCF	Super Critical Fluid – superkritični fluid
Sp	<i>Sclerophoma pithyophila</i>
V	Vakuumski postopek
V-T	Vakuumsko-Tlačni postopek

SLOVARČEK

aspiracija pikenj	je pojav, do katerega pride v procesu ojedritve ali sušenja lesa. Vzrok temu so visoke napetosti, ki jih povzročajo vodni meniski izoblikovani v odprtinah pikenjskih struktur, skozi katere se pomika tok vode (rastlinskega soka). Med aspiracijo torus naleže na porus in zapre prehod skozi piknjo. Zaradi tega pojava je impregnacija smrekovine, jelovine in duglazije otežena (Usta, 2005).
bela trohnoba	je skupno ime za glive, ki v vseh fazah razvoja razkrajajo ogljikove hidrate in lignin v lesu. Posledično ostane v lesu v glavnem celuloza, ki pa nima nobene strukturne trdnosti – mehak, bel in vlaknast les (Schmidt, 2006).
beljava	je periferni del debla ali vej s še živimi parenhimskimi celicami, ki vsebujejo rezervne snovi. V odmrlih trahearnih elementih beljave poteka transport vode in mineralov, v živih parenhimskih celicah trakov in aksialnega parenhima pa presnovni (metabolni) procesi in skladiščenje hranilnih snovi (Božičko, 2007).
biovrezovanje	je biotehnološki postopek uporabe gliv ali bakterij za doseganje boljše impregnabilnosti lesa.
Boucherie	je ime za komercialni postopek impregnacije še stoječih ali sveže posekanih dreves, ki se imenuje po svojem izumitelju. Posebnost te tehnologije je, da so impregnirali celo drevo, z lubjem, vejami in listjem vred, in na ta način vbrizgali sredstvo v obtok rastlinskih sokov. S pomočjo transpiracije v listih se je impregnacijsko sredstvo transportiralo navzgor po beljavi.
fungiciden	izraz za snov ali biološki organizem, ki se uporablja za uničenje gliv in njihovih spor.
impregnacija	je postopek zaščite lesa z zaščitnimi sredstvi. Bistveno pri tem postopku je, da se zaščitno sredstvo enakomerno in dovolj globoko razporedi skozi celoten presek lesa.
jedrovina	je notranji del debla drevesa in nastane pri procesu imenovanem ojedritev, to je postopno odmiranje tkiv notranjih plasti lesa. Jedrovina je pri nekaterih lesnih vrstah temno obarvana, takrat jo imenujemo črnjava. Nekatera drevesa nimajo jedrovine (lipa, gaber, bukev, javor, ...), pri teh vrstah se tkiva starajo zelo počasi.

kreozotno olje	je eno najstarejših široko uporabljenih zaščitnih sredstev za les. Pridobivajo ga s suho destilacijo premogovega katrana, kot stranski produkt proizvodnje koksa. Uporablja se predvsem za impregnacijo železniških pragov.
ksilofagni škodljivci	so mnoge vrste organizmov, ki se prehranjujejo z lesom ali ga uničujejo na drugačen način.
melanin	se imenuje razred spojin, ki jih najdemo v rastlinah, živalih, glivah in prokariontih, in primarno služijo kot pigment. Glivni melanin proizvajajo glive modrivke, nastaja pa tudi na mejah med različnimi glivami oziroma med nekompatibilnimi micelijami gliv iste vrste.
piknje	so majhne, obročaste, neperforirane pore v celičnih stenah traheid. Njihova glavna funkcija je transport vode (rastlinskega soka) med celicami.
piravost	je neenakomerno se razvijajoče trohnenje lesa, ponavadi zaradi hkratnega razkroja več različnih gliv, med katerimi se vzpostavijo črne meje obarvane z melaninom.
rjava trohnoba	je izraz za skupino gliv, ki v lesu presnavljajo ogljikove hidrate in celulozo ter hemiceluloze, lignin pa pustijo nedotaknjen. Posledica je prizmatično razpokan les rjave barve.
S2-sloj	je drugi sloj sekundarne celične stene pri rastlinah. Sekundarna celična stena se razvija od primarne celične stene proti notranjosti celice. S2-sloj pri smreki predstavlja približno 70 % debeline celične stene in zato v veliki meri določa mehanske lastnosti lesnih vlaken, tako za trdnost in trdoto kot tudi za nabrekanje. V vzdolžni smeri celuloznih vlaken ima največji vpliv na trdnost orientacija celuloznih mikrofibril, ki so v tem sloju razmeščene bolj ali manj vzporedno v vijačnici.
traheide	so podolgovate celice ksilema višjih rastlin. Služijo za transport vode in mineralnih snovi po rastlini. Te celice imajo debelo lignificirano celično steno in ko dozori, protoplast propade in ostane samo celična stena. Traheide dajejo iglavec njihovo trdnost in so pri njih poglavitni tip celic.

1 UVOD

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Les je biorazgradljiv in obnovljiv naravni material, ki se uporablja v konstrukcijske namene in tudi kot surovina v papirni ter lesni industriji, velik potencial pa ima tudi proizvodnja bioetanola (Mai in sod., 2004). Omejena naravna odpornost je značilna za večino evropskih lesnih vrst, zato je potrebno predvsem konstrukcijski les pogosto dodatno zaščititi pred glivami in insekti. Običajni pripravki so navadno osnovani na biocidih kot so bakrove spojine, kreozotno olje, borove soli ali organske spojine (Crawford in sod., 2000; Peylo in Willeitner, 2001; Humphrey, 2002). Večinoma se nahajajo v tekoči obliki, v obliki raztopin, suspenzij ali emulzij. Za doseg učinkovite zaščite je potrebna dovolj globoka in enakomerna razporeditev impregnacijskega sredstva po preseku, kar pa je z običajnimi postopki impregnacije pri smrekovem lesu težko doseči (Morrell in Morris, 2002).

1.2 CILJ RAZISKOVANJA

Širši cilj našega dela je bil doseči boljšo impregnabilnost smrekovine z biotehnološkim pristopom – biovrezovanjem. Za doseg tega cilja smo si zadali preveriti, kako delovanje treh različnih gliv vpliva na prodiranje impregnacijskih sredstev v smrekovino, ter izbrati najprimernejšo izmed testnih gliv. Enako pomembna je bila tudi določitev optimalnega časa izpostavitve delovnemu organizmu – izbrani glivi.

1.3 DELOVNA HIPOTEZA

Smrekov les se v našem podnebnem pasu najpogosteje uporablja v konstrukcijske namene. Uporabo smrekovega lesa na prostem omejuje slaba naravna odpornost, ki jo želimo izboljšati z impregnacijo z zaščitnimi pripravki. Impregnabilnost smrekovine se s sušenjem izrazito poslabša zaradi aspiracije pikenj v celičnih stenah traheid (torus naleže na porus). Vrzeli v pikenjskih membranah lahko znova vzpostavimo z uporabo različnih gliv. Predvidevamo, da z izpostavitvijo smrekovine glivam izboljšamo impregnabilnost lesa in daljša je izpostavitve, boljša je impregnabilnost. Z daljšanjem izpostavitve se poslabšajo mehanske lastnosti, zato je moramo poiskati optimalno pot med izboljšanjem impregnacije ter ohranitvijo čim boljših mehanskih lastnosti lesa.

2 PREGLED OBJAV

V tem poglavju opisujemo najpogostejše in najbolj škodljive organizme, ki napadajo les, ter sredstva in načine, kako jih z lesa odstraniti, oziroma, kakšne preventivne ukrepe izvesti, da do napada na les ne bi prišlo.

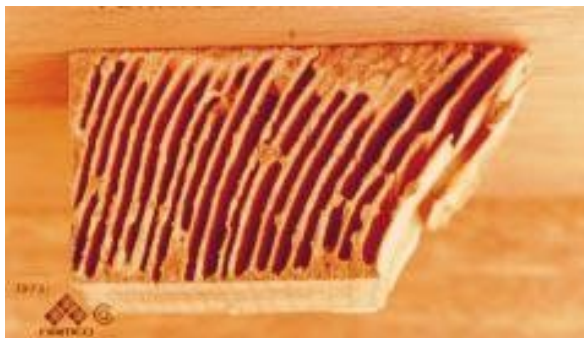
2.1 LESNI ŠKODLJIVCI

2.1.1 Insekti

V splošnem omenjamo štiri redove ksilofagnih insektov; termite (Isoptera), hrošče ali trdokrilce (Coleoptera), opnokrilce (Hymenoptera) in metulje (Lepidoptera). Glede na kakovost in vlažnost lesa, ki omogoča življenje in razvoj posameznih vrst žuželk, pa delimo ksilofagne insekte na primarne, sekundarne, terciarne in kvartarne (Kervina-Hamović, 1989).

Primarni ksilofagni insekti so prebivalci gozdov in napadajo zdrava drevesa, v katerih je pretakanje sokov intenzivno in se z njimi večinoma tudi hranijo. Med pomembnejše spadajo: veliki hrastov kozliček (*Cerambyx cerdo*), mali hrastov kozliček (*Cerambyx scopolii*), veliki topolov kozliček (*Saperda carcharias*), čevljarček (*Monochamus sutor*) in drugi (Kervina-Hamović, 1989).

Sekundarni ksilofagni insekti se razvijejo v fiziološko oslabeledih, sveže posekanih in od požarov ožganih drevesih – to so drevesa z upočasnjnim pretokom sokov. Večina teh insektov se posredno ali neposredno hrani s celulozo in z lesnimi poliozami, drugi pa s škrobom in beljakovinami v notranji plasti skorje. Najpogosteje navajajo: bukovega lestvičarja (*Xyloterus domesticus*), malega črnega črva (*Xyleborus monographus*), veliko lesno oso (*Urocerus gigas*) in termite (Kervina-Hamović, 1989).



Slika 1: Od termitov poškodovan les
(<http://alliedpestpatrol.com/resources/wood+damaged+by+termites.jpg>)



Slika 2: Ličinka enega od hroščev
(http://www.beetlebusters.info/images/large/photo_larvaInWood.jpg)

Terciarni napadajo zračno suh les s higroskopno vlago med 7 % in 20 %. Ti insekti so prilagojeni zelo skromnim življenjskim razmeram, zelo nizki vlagi in minimalnim količinam hranljivih snovi. Prehranjujejo se s celulozo in poliozami, ki jih razgrajujejo z lastnimi encimi ali s pomočjo simbiotskih mikroorganizmov. Ko se terciarni insekti naselijo v les, ga ne zapustijo, dokler po nekaj generacijah popolnoma ne uničijo njegove notranjosti. Sem spadajo: navadni trdoglavec (*Anobium punctatum*), mehki trdoglavec (*Ernobius mollis*), navadni parketar (*Lyctus linearis*), hišni kozliček (*Hylotrupes bajulus*) in drugi (Kervina-Hamović, 1989).

Kvartarni ksilofagni insekti se delijo na insekte mokrega lesa (rdečevrati kozliček (*Leptura rubra*)), insekte nekoliko strohnjenega lesa (vztrajnik (*Dendrobium pertinax*) in insekte strohnjenega lesa. Insekti v tej skupini so pomembni predvsem zaradi kroženja snovi v naravi (Kervina-Hamović, 1989).

2.1.2 Glive

Glede na končni učinek, ki ga imajo posamezne glive na les, smo razdelili opisane glive na tiste, ki les obarvajo, in tiste, ki povzročajo trohnenje. Tu so navedeni zgolj kratki opisi nekaterih vrst gliv, glive, ki smo jih uporabili za sam eksperiment pa so natančneje opisane v poglavju 3 Material in metode.

2.1.2.1 Obarvanje lesa (plesnenje, modrenje in rdečenje)

Izraz plesen izvira iz vsakodnevnega življenja in ni taksonomsko ime za posamezno sistematsko skupino. Različne plesni imajo širok spekter fizioloških odzivov na temperaturo, vodno aktivnost, vrednosti pH itn., zato lahko kolonizirajo mnoge različne materiale – temu pravimo plesnenje. Med plesni štejemo med 20.000 in 30.000 različnih gliv, ki smo jih včasih pripisovali lastnemu kraljestvu Deuteromycota („fungi imperfecti“ - neprave glive), danes pa je to zgolj informativen izraz za članice debel Askomikotina in Bazidiomikotina z nespolnim načinom razmnoževanja. Mnoge glive, ki jih označujemo kot plesni, so odgovorne tudi za plesnenje in obarvanje lesa: *Penicillium implicatum*, *Aspergillus versicolor*, *Bispora monilioides* in druge (Schmidt, 2006).

Pod modrenje lesa štejemo modra, siva ali črna krožna obarvanja beljave, ki jih lahko povzroča od 100 do 250 gliv Askomikotin ali Deuteromikotin. Te glive se hranijo z lahko

dostopnimi hranili v parenhimskih celicah, obarvanje lesa pa povzroča melanin, ki ga glive proizvajajo v hifah. Nekaj najpogostejših modrivk; *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma pithyophila*, *Rhinocladiella atrovirens*, *Cladosporium sphaerospermum* in mnoge druge (Schmidt, 2006). V poglavju 3 Material in metode pa je natančneje opisano delovanje ene izmed tovrstnih gliv.

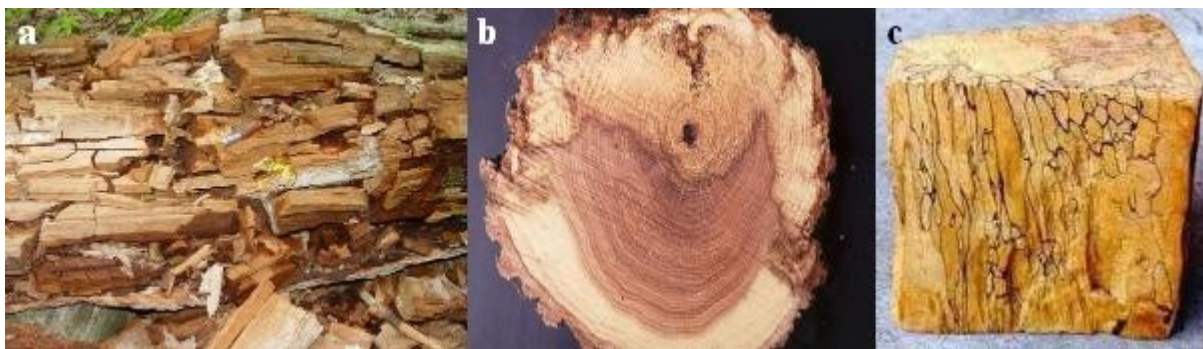
Rdeče obarvanje je eno najpogostejših obarvanj sveže požagane hlodovine, ki se pojavlja samo na lesu iglavcev in je posebej značilno za kontinentalno Evropo. Obarvanja v obliki trakov ali pik se širijo od lubja proti notranjosti debla. Povzročiteljice so številne glive, ki pripadajo skupini glive bele trohnobe iz debla Bazidiomikotin, posebno pri smreki *Stereum sanguinolentum* (Slika 3) in *Amylostereum areolatum*. Rdeče obarvanje se pojavlja, ko hlodovina ostane relativno vlažna skozi daljše obdobje v toplejših sezonah. Glive so sposobne preživeti tudi daljša obdobja suše in se ponovno aktivirati ob ugodnih pogojih. Prehranjujejo se najprej s hranilnimi snovmi v parenhimskih celicah, nato pa se razširijo aksialno vedno globlje v les, skozi piknje in tudi skozi celične stene traheid. Obarvanje naj bi bilo posledica izločanja pigmentov (Schmidt, 2006).



Slika 3: Plodišča glive *S. sanguinolentum* (a) in rdeče obarvanje lesa kot posledica (b) (Schmidt, 2006)

2.1.2.2 Trohnobe (rjava, bela in mehka trohnoba)

Rjavo trohnobo povzročajo Bazidiomikotine, ki presnavljajo ogljikove hidrate, celulozo in hemiceluloze v celičnih stenah lesa z encimatskim in neencimatskim razkrojem, medtem ko pustijo lignin skoraj nespremenjen – od tod rjava barva (Slika 4a). Razlog za to je, da večina gliv rjave trohnobe ne proizvaja lignolitičnih encimov, čeprav v nekaterih primerih poročajo tudi o dokazih za lignin peroksidazo, predvsem v kasnejšem razvoju glive, ko poide večina celuloze (Schmidt, 2006).



Slika 4: Rjava trohnoba (a), napredovanje bele trohnobe skozi hlood (b) in piravost (c)
(http://www.envirochex.com/Gallery_Pages/Chexfile_Photos/WhiteRot.jpg)

Bela trohnoba je skupen izraz za glive, ki razgrajujejo ogljikove hidrate in lignin v vseh fazah razvoja. Tipične predstavnice so: *Fomes fomentarius*, *Phellinus igniarius*, *Phellinus robustus* in *Trametes versicolor* in se pojavljajo na stoječih drevesih (Slika 4b) in na skladiščnem lesu listavcev. Pri nekaterih vrstah gliv bele trohnobe se pojavljajo črne lise, s katerimi se različne vrste ali nekompatibilni miceliji iste vrste ločijo med seboj – to imenujemo piravost (Slika 4c). Linije so posledica fenolnih oksidaz, s katerimi se glivne ali snovi gostiteljskega lesa pretvarjajo v melanin (Schmidt, 2006).

Mehka trohnoba je posebna vrsta razkroja lesa, ki je vidna kot veriga luknjic znotraj S_2 plasti celične stene v listavcih in iglavcih, v nadzemnih in podvodnih pogojih. Tak primer je uničenje hladilnega stolpa kljub nasičenju z vodo in lomljenje drogov, kljub temu, da so bili zaščiteni proti Bazidiomikotinam. Med 300 in 1600 vrst Askomikotin in Deuteromikotin povzroča mehko trohnobo, med njimi *Chaetomium globosum*, *Humicola* spp., *Lecythophora hoffmannii*, *Monodictys putredinis* in *Thielavia terrestris*. Glive mehke trohnobe se razlikujejo od tistih rjave in bele trohnobe v tem, da rastejo večinoma znotraj olesenele celične stene (Schmidt, 2006).

2.1.3 Ksilofagni morski škodljivci

Les, potopljen v sladki vodi, je veliko manj izpostavljen delovanju škodljivcev kot les v morski vodi, katerega napadajo školjke (mehkužci) in mokrice (členonožci).

Ladijska svedrovka je razširjena po celem svetu, tudi ob vsej naši obali. Ličinke so zelo drobne in najprej sploh niso podobne školjkam. Velike so 250 μm do 300 μm in so del planktona vse dokler se ne pritrdijo na leseno podlago. Takrat izločijo karakteristično snov za tvorbo lupine, s katero se potem zavrtajo v les. Na začetku je školjka velika 2 milimetra, v šestih mesecih pa zraste od 20 cm do 40 cm. Ta škodljivec napada vse vrste lesa, brez izjem.

Drug morski ksilofagni škodljivec je lesna mokrica. To je zelo drobna žival, velika od 2 mm do 4 mm. Telo je sploščeno, rumene do rjave barve, ob nevarnosti se zvije v kroglico. Nekaj dni lahko preživi tudi na lesu, ki ni potopljen v vodo. Hrani se lahko s planktonom, čeprav so njena poglavitna hrana celuloza in polioze v lesu, za kar ima potrebne encime. Njena gospodarska škoda je manjša kot tista, ki jo povzroča ladijska svedrovka, vendar pa ravno tako lahko v daljšem obdobju povzroči ogromno škodo (Kervina-Hamović, 1989).

2.2 ZAŠČITNA SREDSTVA

Za zaščito lesa se uporabljajo najrazličnejši biocidni pripravki. V nadaljevanju so opisani komercialno najpomembnejši, ki se uporabljajo ali so se uporabljali za zaščito lesa.

2.2.1 Bakrovi pripravki

Bakrovi pripravki se za zaščito lesa uporabljajo že več kot 200 let in so še danes najpomembnejši fungicidi za zaščito lesa, Humar in Pohleven (2005) pa menita, da se bodo ti pripravki uporabljali tudi v prihodnosti, saj zanje zaenkrat še ni ustrezne alternative.

Industrijska uporaba pripravkov z bakrom kot ključno učinkovino se je začela s patentiranjem Boucherie postopka za zaščito sveže posekane hlodovine z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Tako zaščiten les na prostem ni imel velike trajnosti, saj se je baker iz lesa hitro izpral. Ko so v začetku dvajsetega stoletja rešili težave z izpiranjem, je poraba takih pripravkov hitro narasla. Zaščitna sredstva, ki vsebujejo bakrove spojine, ščitijo les tako pred glivami kot pred algami, preprečujejo pa tudi usidranje morskih škodljivcev na podvodne dele lesenih plovil in konstrukcij. Letno se za zaščito lesa porabi več kot 100.000 ton bakrovih pripravkov (Hughes, 1999; Preston, 2000), količina pa še narašča. Razlogov za to je več:

- bakrovi pripravki so učinkoviti proti glivam, bakterijam in algam že v relativno nizkih koncentracijah, na višje rastline pa nimajo negativnega vpliva (Gupta, 1979),
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in sorazmerno varna v primerjavi z drugimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997)
- prepoved oziroma strožji nadzor nas nekaterimi klasičnimi organskimi biocidi za les, zaradi strupenosti ali okoljske neprimernosti (pentaklorofenol, DDT, lindan, kreozotno olje, organokositrovi pripravki) (Pohleven, 1998)
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezane večje potrebe po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

Z bakrovimi pripravki zaščiten les pa ogrožajo vedno bolj razširjeni na baker prilagojeni sevi gliv (Zabel, 1954; Tsunoda in sod., 1997; Woodward in De Groot, 1999). Ta problem postaja vedno bolj pereč v Zahodni Evropi, kjer tolerantne glive ogrožajo zaščiten les v uporabi, torej les, ki ima največjo uporabno in ekonomsko vrednost (Humar in Pohleven, 2005).

2.2.1.1 Fungicidne in fungistatične lastnosti bakrovih spojin

Baker je eden izmed sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za rast gliv in rastlin. Višje koncentracije spojin bakra pa delujejo fungicidno (Gupta, 1979). Fungicidno delovanje bakrovih spojin je v primerjavi z delovanjem organskih fungicidov zelo nespecifično. Kljub dolgi in množični uporabi bakrovih biocidov v fungicidne namene njihovo delovanje na glive še ni v celoti raziskano (Richardson, 1997). Znano je, da mora biti bakrova aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju, da deluje fungicidno oziroma fungistatično. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot rezervoar, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološko aktivni obliki (Humar in Pohleven, 2005).

V zadnjem času so se razširile glive, ki lahko razkrajajo tudi z bakrovimi pripravki zaščiten les. Tolerantnost gliv na baker so v prvih raziskavah povezovali s produkcijo oksalne kisline. Za te glive je namreč značilno, da izločajo velike količine oksalne kisline, ki z bakrovimi biocidi tvori netopne in zato nestrupene komplekse bakrovega oksalata (Tsunoda in sod., 1997). V najnovejših raziskavah pa so Humar in sod. (2005) dokazali, da je toleranca na baker veliko bolj povezana z vrednostjo pH okolja, kot pa s topnostjo bakrovih spojin. Večina gliv, tako netolerantnih kot tudi tolerantnih, lahko do določene meje razkraja les, ki je zaščiten s pripravkom CCB in kasneje zakisan z organskimi ali z anorganskimi kisljinami.

Težke kovine v živih celicah povzročijo poškodbe, ki so rezultat usklajenih učinkov. Z oksidacijo funkcionalnih skupin blokirajo ali de-aktivirajo delovanje encimov (Lukens, 1971), reagirajo z nekaterimi drugimi pomembnimi kovinami tako, da jih odstranijo ali nadomestijo iz mitohondrijev ter vakuol (Gadd, 1993) ali negativno vplivajo na propustnost celične membrane (Hughes, 1999). Zaradi tako raznolikih interakcij med toksičnimi kovinami in živimi organizmi (tudi glivami) je lahko prizadeta prav vsaka stopnja v razvoju, diferenciaciji in metabolizmu. Pri večini zastrupitev se najprej poškodujejo celične membrane. In ko membrana ni več selektivno propustna, lahko v celico vdrejo snovi iz okolice (Cooney in sod., 1989).

Pri posrednem vplivu pa baker povzroči nastanek prostih radikalov, ki lahko sprožijo verižno reakcijo depolimerizacije makromolekul. Prosti radikali nastajajo pri normalnem metabolizmu, vendar glive preprečujejo depolimerizacijo s tvorbo zaščitnih encimov, ki so dobri antioksidanti. Ti encimi ponavadi vsebujejo naslednje kovine: Mn, Fe, Zn ali Cu (Greco in sod., 1990). Encimi so učinkoviti do določene koncentracije prostih radikalov. Če pa je prostih radikalov preveč, ne morejo več kompenzirati verižnih reakcij, ki jih izzovejo prosti radikali.

Vse pomembnejši biocidi postajajo organo-kovinske spojine, ker so bolj fungicidno aktivne v primerjavi s prostimi kovinskimi bakrovimi ioni. Njihova biološka aktivnost se zelo spreminja glede na vrsto in obliko organske molekule (Cooney in sod., 1989; Petrič, 1994). Največkrat delujejo na membrano mitohondrijev tako, da depolarizirajo elektrokemični gradient in s tem ovirajo akumulacijo energije. Poleg tega lahko organo-kovinske spojine s cepitvijo vezi med kovinskim in organskim delom tvorijo proste radikale. Tretja možnost pa je, da organo-kovinske spojine razdiralno delujejo na celične membrane in povzročijo primanjkljaj kalijevih ionov, kar prizadene transportne procese membrane (Cooney in sod. 1989).

2.2.1.2 Klasični bakrovi pripravki za zaščito lesa

Od prve komercialne uporabe bakrovih pripravkov za impregnacijo lesa po Boucherie postopku v letu 1838 so bili razviti številni pripravki, ki vsebujejo baker. Eden izmed pomembnejših pripravkov je bil ACZOL, ki so ga razvili leta 1907. To je bila raztopina fenola, bakra, cinka in amoniaka. Ko je amoniak iz lesa izhlapel, so v lesu ostali netopni bakrovi in slabo topni cinkovi kompleksi. Ta pripravek se je uporabljal za zaščito lesa več kot 30 let (Hughes, 1999).

Veliko prelomnico v razvoju zaščitnih pripravkov za les pomeni Bruningovo odkritje iz leta 1913, ko so odkrili, da kromove spojine bistveno izboljšajo vezavo aktivnih komponent. Poleg tega pa močno omilijo tudi korozijo materialov med obdelavo zaščenega lesa. To odkritje je omogočilo obsežen komercialen razmah zaščitnih pripravkov. Prvi znani komercialni pripravek na osnovi bakrovega sulfata in natrijevega dikromata je leta 1926 patentiral Gilbert Gunn iz škotskega podjetja Celcure. Odlično se je obnesel na severu, ko pa so ga preizkušali v angleških kolonijah, so odkrili, da tako zaščiteni les ni odporen proti termitom in tolerantnim izolatam lesnih gliv (Humar in Pohleven, 2004).

Te težave so bile v veliki meri odpravljene, ko je indijski vladni raziskovalec Sonti Kamesam odkril, da krom ne fiksira le bakrovih spojin temveč tudi arzenove. Vodno raztopino bakrovega sulfata, natrijevega dikromata in arzenovega pentoksida so po sestavinah poimenovali Ascu. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je kasneje (1953) to zmes po glavnih sestavinah poimenovalo kot CCA. V letu 1998 je proizvodnja pripravkov CCA znašala 100.000 t. Drugih anorganskih zaščitnih sredstev so v istem letu proizvedli le 15 000 t. Dodatek arzena v pripravke je izboljšal tako fiksacijo bakra in kroma kot tudi odpornost s CCA zaščitenega lesa proti termitom in tolerantnim izolatam gliv (Richardson, 1993).

Uporaba arzena za zaščito lesa je v skladu z direktivo o biocidih (BPD 98/ 08/EC) v EU ni več dovoljena. V ZDA je uporaba arzena za zaščito lesa še vedno dovoljena, vendar so proizvajalci zaščitnih pripravkov za les in impregnacijske postaje zaradi pritiska javnosti in tožb prostovoljno prenehali uporabljati arzen za zaščito lesa v stiku z ljudmi (Murphy in sod., 2004).

Danes so na trgu na voljo številna komercialna zaščitna sredstva, ki ne vsebujejo arzenovih spojin. Najbolj razširjeni so pripravki, v katerih so arzenove spojine nadomestili z borovimi. Imenujemo jih CCB pripravki. Nekateri, predvsem skandinavski proizvajalci, pa namesto arzena uporabljajo fosfor (Jermer in sod., 2004). Fiksacija bakra in kroma je v kombinaciji s fosforjem bistveno boljša kot v kombinaciji z borom, zato so ti pripravki primernejši za uporabo na vodnatih območjih, saj je baker zelo nevaren za vse vodne organizme.

Poleg vodotopnih so za zaščito lesa veliko uporabljali tudi bakrove karboksilate, topne v lak bencinu. Bakrov naftenat so odkrili leta 1889 v Rusiji. Prvi komercialni pripravek so leta 1911 na Danskem prodajali pod blagovno znamko Cuprinol. Po drugi svetovni vojni so z njim ščitili telekomunikacijske drogove, v ZDA pa zaboje za strelivo in vrvi za ladje (Richardson, 1993). Zelena raztopina bakrovega naftenata je še danes dokaj množično uporabljano zaščitno sredstvo za les, prodaja se pod različnimi blagovnimi znamkami (Oborex, KP Cuprinol). Z bakrovimi naftenati prepojeni les pa ni odporen proti insektom, razen v primeru, ko je še vedno opazna prosta organska kislina. Slabost bakrovega naftenata je nekompatibilnost s površinskimi premazi. V Sloveniji so do sredine devetdesetih let bakrov naftenat proizvajali tudi v tovarni Arbo (Humar in Pohleven, 2005).

2.2.1.3 Novejši bakrovi pripravki za zaščito lesa

Prva resna alternativa klasičnim zaščitnim pripravkom na osnovi bakra in kroma je bila aktivna učinkovina, imenovana Cu-HDO (N-cikloheksil-Nnitrozohidroksil amin baker), ki so jo razvili v podjetju dr. Wolman. Na trgu je bila najprej dostopna pod komercialnim imenom Wolmanit CXS, danes pa kot Wolmanit CX. Na prodaj je kot 10 % vodna raztopina. Na leto izdelajo okoli 1000 ton te učinkovine za zaščito lesa (Hughes, 1999). Nad vrednostjo pH 7 je Cu-HDO topen v vodi, ko pa se vrednost pH zniža, izpade kot netopna sol. Les je kisel in ima veliko pufersko kapaciteto, zato med impregnacijo nastanejo tvorbe netopnih kompleksov Cu-HDO (Humar in Pohleven, 2005).

V preteklosti so se že uporabljali zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin in amoniaka. V novejših pripravkih pa so amoniak uspešno nadomestili z amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombinirajo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki služijo tudi kot sekundarni fungicidi. Takšne pripravke v ZDA označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000). Na trgu jih prodajajo pod različnimi komercialnimi imeni: ACQ Preserve, Osmose-Naturewood, Celcure AC... V Sloveniji podjetji Regeneracija in Silvaproduct proizvajata podobna pripravka in ga prodajata pod komercialnimi imeni Kuproflorin oziroma Silvanolin. Les, zaščiten s pripravki na osnovi aminov in bakra, v določenih primerih lahko vgrajujemo tudi v zemljo, vendar je navzem pripravek v tem primeru skoraj še enkrat večji kot pri lesu, ki smo ga zaščitili s CCA (Humar in Pohleven, 2005).

Ker se bor kot sekundarni biocid iz lesa zelo izpira, so dolgo časa iskali primeren biocid, vodotopen biocid, ki bi imel tako fungicidne kot tudi insekticidne lastnosti. Kot zelo učinkoviti so se izkazali pripravki na osnovi bakrovih spojin aminov in azolov. V Veliki Britaniji podjetje Arch prodaja takšne pripravke pod blagovno znamko Tanalith E. Zaradi izredno dobre propagandne akcije je večina impregnacijskih postaj v Veliki Britaniji namesto CCA pričela uporabljati ta pripravek. Les, zaščiten s Tanalithom E je odporen proti večini gliv razkrojevalk, ne zaščiti pa ga pred tolerantnimi izolati gliv (Humar in sod., 2004).

Večina novejših pripravkov je manj učinkovitih, kot sta klasična pripravek CCA in CCB, zato moramo les prepojit z večjo količino zaščitnih učinkovin. Priporočen navzem za lesene droge, vgrajene v zemljo, je za pripravek na osnovi bakra, aminov in kvartarnih amonijevih spojin (ACQ) skoraj šestkrat višji kot pri impregnaciji s sredstvom CCA. Zaradi večjih

navzemov, se bodo iz tako zaščitene lesa sproščale tudi večje količine težkih kovin. Tako se postavlja vprašanje, ali je uvedba novih zaščitnih pripravkov res vedno najboljša rešitev. Baker je še posebej škodljiv za morske organizme, zato se za zaščito lesa v stiku z morskovo vodo še vedno najpogosteje uporabljajo pripravki CCA (Humar in Pohleven, 2005).

Pred nekaj leti so v ZDA razvili novo obliko bakrovega pripravka. V les vnesejo baker v mikronizirani obliki, v velikosti med 20 nm in 100 nm. Ker je baker v obliki nanodelcev se iz lesa ne izpira. Ti pripravki imajo na trgu ZDA že skoraj 75 % delež na področju neinfrastrukturne rabe lesa. V EU so še v postopku registracije. Na trg bodo prišli predvidoma v nekaj letih (Matsunaga in sod., 2010).

2.2.2 Zaščitna sredstva na organski osnovi

Najstarejše zaščitno sredstvo je 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. Kasneje (1838), so katran destilirali z kreozotnim oljem, ki so ga pridobivali kot stranski produkt med suho destilacijo premoga pri proizvodnji koksa. Kreozotno olje se je še posebej uveljavilo za zaščito železniških pragov. Danes kreozotna olja pridobivajo tudi z destilacijo nafte (Humar, 2004). V nadaljevanju so opisane najpomembnejše organske aktivne učinkovine.

2.2.2.1 Kreozotno olje (aromatske fenolne snovi)

Je eno najstarejših široko uporabljenih zaščitnih sredstev za les. Dobimo ga z destilacijo premogovega katrana. (Fracija med 200 °C in 400 °C). Za postopek impregnacije obstajata dva postopka impregnacije. Postopek praznih celic (uporabljamo ga tam, kjer je les v stiku z zemljo) in postopek polnih celic (za les, ki se uporablja v morju). Kreozotno olje je gorljiva, rjava črna, viskozna tekočina, obstojnega in neprijetnega vonja, ki se večinoma uporablja za impregnacijo železniških pragov in lesnih telekomunikacijskih drogov. Uporablja se za popolno impregnacijo, se ne izpira iz lesa, se pa izceja (solzenje). V zadnjem času je kreozotno olje podvrženo številnim okoljskim pritiskom, kljub temu pa upamo, da v bližnji prihodnosti ne bo prepovedano (European commission, 2010).

2.2.2.2 Kvartarne amonijeve spojine

Uporabljajo se za preventivno zaščito lesa ter v restavratorstvu. So dobri fungicidi, dobro topni v vodi, se dobro vežejo v les, dobro delujejo proti glivam in algam in so manj škodljive za človeka. Uporabljajo se v 2 in 3 razredu izpostavitve. Ker jih bakterije razkrajajo, niso primerne za zaščito lesa v stiku z zemljo. Navadno jih kombiniramo z bakrovimi in borovimi učinkovinami (Humar, 2009a).

2.2.2.3 Piretroidi

To so sintetični analogi piretrinov. Tako naravni piretrini, kot tudi sintetični, so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter žuželk. Najpogosteje uporabljeni sintetični piretroidi so cipermetrin, deltametrin in permetrin. Učinkoviti so že v manjših koncentracijah in so manj toksični za sesalce. Pogosto se uporabljajo tudi v kurativni zaščiti lesa (Freeman in sod., 2007).

2.2.2.4 Izotiazolini

Te spojine so dobro bio-razgradljive, kar je še posebno pomembno iz okoljskega vidika. V zaščiti lesa se je še posebej izkazal 4,5-dikloro-2-n-oktil-4-izotiazoloin-3-on (DCOIT). Ta organska učinkovina je ena redkih izjem, ki jih uporabljamo tudi za zaščito lesa v stiku z zemljo. Razmah te učinkovine preprečuje dejstvo, da povzroča alergije in draži kožo (Pallaske, 2006).

2.2.2.5 Karbamati

Karbamati se za zaščito lesa uporabljajo že od leta 1975. Najpogostejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat). IPBC dodajajo površinskim premazom za zunanjo uporabo, saj učinkovito preprečuje razvoj plesni in gliv modrivk ter izboljša delovanje triazolov. IPBC je trenutno eden izmed najprimernejših organskih fungicidov uporabljenih za zaščito lesa (Humar, 2009a).

2.2.2.6 Triazoli

To so odlični in že uveljavljeni fungicidi, ki jih skoraj dvajset let uporabljamo za zaščito stavbnega pohištva. Spadajo med okolju prijaznejše biocidne učinkovine. V les dobro

prodirajo in se iz njega ne izpirajo. Za zaščito lesa se najpogosteje uporablja vodotopni propikonazol ter v organskih topilih topen tebukonazol. Obe učinkovini sta stabilni in se ne izpirata iz lesa (Humar, 2009a).

2.2.3 Voski in druga vodoodbojna sredstva

Voski so relativno stabilne netoksične spojine, ki jih človek uporablja za najrazličnejše namene že vse od prazgodovinskih časov dalje. Danes se voski v glavnem uporabljajo kot aditivi in aktivne učinkovine. V prihodnosti bo uporaba voskov najverjetneje še naraščala zaradi njihovih ugodnih toksikoloških in okoljskih lastnosti (Lesar in sod., 2009).

Pojem voski združuje široko skupino spojin, ki ne tvorijo kemijsko homogene skupine. Vsi voski so vodoodbojni materiali, sestavljeni iz različnih sestavin, in sicer: ogljikovodikov (nerazvejani ali razvejani alkani in alkeni), ketonov, diketonov, primarnih in sekundarnih alkoholov, aldehydov, estrov, sterolov, alkanoidskih kislin in terpenov (Wolfmeier, 2003).

Zgodovinski prototip za vse voske je čebelji vosek (Matthies, 2001; Wolfmeier, 2003). Glede na njegovo sestavo so znanstveno definirali voske. Voski so kemijsko gledano estri višjih karboksilnih kislin z višjimi alkoholi. Ta definicija je uporabna le za nekaj klasičnih voskov (npr. čebelji in karnauba vosek). Preostalih voskov, kot je na primer parafinski vosek, ta definicija zaradi drugačne kemijske sestave ne zajema (Wolfmeier, 2003). V zadnjem času se je bolj uveljavila definicija, ki definira voske na osnovi fizikalnih lastnosti. Wolfmeier (2003) navaja, da so voski snovi, ki:

- se polirajo pod majhnim tlakom, gostota in topnost sta močno odvisni od temperature,
- so pri 20 °C gnetljive ali nedrobljive, grobo do fino kristalne, transparentne do motne, toda neprozorne ali močno viskozne,
- se nad 40 °C talijo, ne da bi se pri tem razgradile,
- imajo viskoznost nad točko tališča v negativni odvisnosti od temperature
- imajo v večini primerov točko tališča med 50 °C in 90 °C (v izjemnih primerih nad 200 °C),
- v splošnem gorijo s sajastim plamenom,
- Lahko tvorijo paste ali gele in so slab prevodnik toplote in elektrike (toplotni in električni izolatorji).

V lesarstvu se tradicionalno uporabljajo naravni voski (čebelji, karnauba, montana ...). Vedno bolj prodirajo tudi sintetični voski, ker so cenejši in imajo lastnosti, prilagojene za specifično uporabo.

2.2.3.1 Vodoodbojna učinkovitost voskov in njihova uporaba v lesarstvu

Velikokrat uporaba voskov temelji na posnemanju njihove naravne funkcije. To še posebno izkoriščamo v lesarstvu, kjer voske uporabljamo predvsem kot sredstva za preprečevanje navlaževanja lesa oziroma za povečevanje vodoodbojnosti površine. Tako voske uporabljamo samostojno za površinsko zaščito lesa ali kot dodatek pripravkom (laki, lazure) za površinsko obdelavo lesa ali kot dodatek lepilom za povečanje vodoodpornosti lesnih kompozitov (Wolfmeier, 2003; SpecialChem, 2010; ChemCor, 2010).

Idealiziran model lesa, zaščenega z vodoodbojnim sredstvom, je površinski hidrofobni ovoj celic, ki obdaja nezaščiteno jedro, tekoča voda ne more prodreti v notranjost, razen če je zunanji tlak večji od kapilarnega. Debelina zaščitnega plašča je odvisna od impregnabilnosti lesne vrste. Zadostno globino penetracije lahko dosežemo pri dobro impregnabilnih vrstah lesa. V slabo impregnabilne lesne vrste voski prodrejo v vzdolžni smeri le nekaj centimetrov in 1 mm do 2 mm v prečni smeri (Rowell in Banks, 1985).

Lesar in sod. (2008) so ugotovili, da je globina penetracije montanskega voska v smrekovino odvisna od postopka impregnacije in deleža suhe snovi v emulziji. V prečni smeri je vosek prodrl le v lumne prvih poškodovanih celic lesa. Boljša penetracija se doseže z uporabo sredstev na vodni osnovi, ker povzročajo nabrekanje celičnih sten. Sredstva na vodni osnovi in na osnovi organskih topil dobro zapolnijo aksialne traheide in trakove, medtem ko se globlje v lesu vosek nahaja le v trakovih (Svensson in sod., 1987).

2.2.3.2 Čebelji vosek

Je snov, ki jo izločajo medonosne čebele delavke iz voskovnih žlez. Glavna sestavina voska so estri nasičenih maščobnih kislin z enovalentnimi alifatskimi alkoholi, poleg tega vsebuje še proste maščobne kisline, alifatske ogljikovodike, barvila in aromatične snovi (Cyberlipid, 2010; Plut, 2010). Povprečne molekule vsebujejo med 40 in 47 ogljikovih atomov. Pri 32 °C do 35 °C je čebelji vosek plastičen in upogljiv ter se z lahkoto gnete. Čebelji vosek v vodi ni topen. Nekaj njegovih sestavin lahko raztopimo v hladnem etanolu, veliko bolje pa se topi v

toplem etanolu in v številnih drugih organskih topilih, kot na primer v etru, bencinu in terpentinu (Wolfmeier, 2003). Tališče ima med 62 °C in 64 °C. Običajno je rumene do rumeno-rjave barve (Wolfmeier, 2003; Plut, 2010). Vosek se zaradi vsebnosti prostih maščobnih kislin, diolov in hidrokso kislin enostavno umili ter emulgira (Cyberlipid, 2010). Ni toksičen za sesalce in je eden od najpomembnejših voskov za voskanje lesa v stavbah; pohištva, lesenih tal in lesenih igrač (Petrič, 2000). Povoskana površina ščiti les pred nečistočami in tekočo vodo, medtem ko čebelji vosek ne zaščiti lesa pred glivami razkrojevalkami in lesnimi insekti (Weissenfeld, 1988; Leiße, 1996).

2.2.3.3 Karnauba vosek

Karnauba vosek je rastlinskega izvora. Pridobivajo ga iz listov palme *Copernicia cerifera*, ki raste v severovzhodnem delu Brazilije. Je brez vonja in okusa, stabilen in nestrupen. Barva (zlato rumen do črn) je odvisna od čistosti in kvalitete voska ter starosti listov (Foncepi, 2010). Sestavljen je iz mono- in di-hidroksi maščobnih kislin, alkoholov z 28 do 34 ogljikovimi atomi, hidroksilnih kislin in njihovih estrov ter poliestrov. Karnauba vosek je najtrši naravni vosek in ima najvišjo točko tališča (med 80 °C in 86 °C) med naravnimi voski (Wolfmeier, 2003; Cyberlipid, 2010; Foncepi, 2010). Je kompatibilen s skoraj vsemi naravnimi in sintetičnimi voski ter številnimi naravnimi in sintetičnimi smolami. Dobro se topi v nepolarnih topilih in se nad točko tališča z njimi meša v vseh razmerjih, medtem ko je v polarnih topilih delno topen le med segrevanjem (Wolfmeier, 2003).

2.2.3.4 Montanski vosek

Montanski vosek je fosiliziran rastlinski vosek, ekstrahiran iz lignita oziroma premoga. Najpomembnejše komercialno nahajališče je v centralni Nemčiji, vzhodno od reke Elbe, v rjavem premogu. Montanski vosek je mešanica voskov, smol in asfaltnih snovi (Matthies, 2001). Rafiniran montanski vosek je blede rumen, sestavljen v glavnem iz višjih karboksilnih kislin z dolžino verig med 22 in 34 ogljikovih atomov. Takšen delno sintetičen produkt je izjemno trd, zelo dobro se polira in ni toksičen za sesalce (Matthies, 2001; Heinrichs, 2003). Ena najpomembnejših lastnosti tega voska je sposobnost tvorjenja tankega odpornega filma (Warth, 1959). Montanski vosek je topen v številnih organskih topilih, še posebno v aromatskih in kloriranih ogljikovodikih, celo pri nizkih temperaturah (Heinrichs, 2003). Tališče voska je pri temperaturi med 82 °C in 95 °C. V lesarstvu se porablja se kot polnovreden nadomestek za karnauba vosek (ChemCor, 2010).

2.2.3.5 Parafinski vosek

Kot že omenjeno, parafinski vosek kemijsko ne sodi med voske, vendar ga v to skupino snovi uvrščamo zaradi njegovih fizikalnih lastnosti. Je brezbarven, brez vonja, kemijsko inerten, tali pa se pri 48 °C do 66 °C (Wolfmeier, 2003). Njegove lastnosti močno variirajo glede na stopnjo čistosti. Vodoodbojna učinkovitost parafinskih voskov je močno odvisna od stereokemične konfiguracije ogljikovodikov in njihove strukture. Glavna sestavina parafinskega voska so nerazvejane alkanske verige, ki dajejo vosku najboljšo vodoodbojnost. Daljše kot so verige ogljikovodikov, boljša je vodoodbojnost (Garai in sod., 2005). Topen je v bencinu, terpentinu in raznih drugih organskih topilih (Wolfmeier, 2003). V lesarstvu se uporablja kot dodatek lepilu pri proizvodnji vodoodpornih ivernih plošč in ostalih lesnih kompozitov. Poleg tega se v mešanicah z drugimi voski, smolami itd. uporablja še pri proizvodnji barv in premazov za izboljšanje hidrofobnosti. Uporabljajo ga v trdnem stanju in v obliki emulzij. Ena izmed novejših aplikacij voska je tudi uporaba v mavčno kartonskih ploščah za uravnavanje klime v prostoru.

2.2.3.6 Sintetični voski

Sintetične voske proizvajajo zlasti iz etilena. To so predvsem polietilenski (PE), tudi PE visoke gostote (HDPE), polipropilenski (PP), kopolimerni etilenski in politetrafluoroetilenski (PTFE) voski (ChemCor, 2010). Sintetični voski so cenejši in imajo v primerjavi z naravnimi boljšo uporabnost in konstantno kakovost. Zaradi naštetih lastnosti sintetični voski velikokrat zamenjujejo naravne, na primer karnauba in montana vosek. Voskom med sintezo enostavno prilagodijo lastnosti glede na njihov namen uporabe. Sintetični voski so brezbarvni, beli do prozorni in tvorijo čisto talino. Kot drugi voski so pri segrevanju topni v nepolarnih topilih (alifatskih, aromatskih in kloriranih ogljikovodikih), pri ohlajanju pa jih večina kristalizira v zelo fine delce (Wolfmeier, 2003). Točka tališča sintetičnih voskov je odvisna od vrste voska, lahko pa doseže tudi 130 °C ali več. Sintetične voske je možno pridobivati tudi iz obnovljivih virov, kot je rastlinsko olje oljne repice (Petersson in sod., 2005). Nekateri sintetični voski, predvsem polietilenski, do določene stopnje zavirajo tudi razkrojne procese impregniranega lesa. Les, impregniran z vodno emulzijo polietilenskega voska, je dobro zaščiten pred delovanjem gliv kot so tramovka, siva hišna goba, pisana ploskocevka in ostrigar. Nekoliko manj učinkovito pa ščiti les pred ogljeno kroglico. Ti podatki nakazujejo možnost uporabe teh spojin tudi v zaščiti lesa (Lesar in sod., 2009).

2.3 IMPREGNACIJA SMREKOVINE

Učinkovitost biocidov, protipožarnih in drugih sredstev je odvisna od njihovih lastnih karakteristik ter količine le-teh vezane v les, kot tudi od globine penetracije in enakomerne porazdeljenosti po preseku. Transport zaščitnih sredstev v lesu pa je v glavnem odvisen od štirih dejavnikov: strukturnih karakteristik lesa, vlažnosti lesa, fizikalnih in kemijskih lastnosti zaščitnih sredstev ter gonilnih sil za prodor sredstva v les kot sta difuzija in tlak (Panek in sod., 2003). Običajno je za transport zaščitnega sredstva v suh les odločilen tlak, vendar pa je pri lesu iglavcev ta proces veliko bolj otežen zaradi aspiracije membran v pikenjah ter zaradi nalaganja ekstraktivnih snovi kot so lipidi, voski in smole na membrane pikenj (Richardson, 1993). Odstranitev teh snovi predstavlja znaten problem, saj je večina v vodi netopnih (Morrell in Morris, 2002). Zaradi tega je impregnacija smrekovega lesa po običajnih postopkih težavna.

2.4 POSTOPKI ZA POVEČANJE NAVZEMA IMPREGNANTA V LES

Tehnologije impregnacije z uporabo nadtlaka so dostopne že vse od leta 1830, vendar pa s tovrstnimi postopki impregnacije po večini še vedno ne moremo preseči temeljnih omejitev toka skozi slabo propustne membrane pikenj. Zato so dobili zagon novi poskusi izboljšanja impregnacije lesa z vrezovanjem, valjanjem, vrtanjem po dolžini ali z radialnim vrtanjem. Vzporedno so impregnabilnost skušali izboljšati z zmanjšanjem viskoznosti impregnacijskih sredstev. Nobena od naštetih metod pa ni bila povsem uspešna (Morrell in Morris, 2002).

2.4.1 Selekcija in vzgoja dreves

V naravi so poznani primeri populacij dreves iste vrste z različnimi lastnostmi v impregnabilnosti. Posledično so prišle ideje, da bi z gojenjem dreves pod nadzorovanimi pogoji ustvarili les z več beljave in boljšo impregnabilnostjo. Težava te rešitve je, da se ekonomsko ne obrestuje za proizvod cenovnega razreda, v katerem je trenutno konstrukcijski les (Morrell in Morris, 2002).

2.4.2 Sušenje lesa

Odstranitev odvečne vlage, ki je prisotna v času sečnje, je potrebna za doseg zadostne impregnabilnosti. Sušenje se lahko opravlja po celi vrsti programov. Sušenje masivnega lesa z visoko frekvenco (RF/V) je še relativno novo, čeprav se ta sistem že uporablja za sušenje

furnirja ter umetnih smol in premazov. Učinke sušenja so najprej preučevali Kumar in Morrell (1989), Morris (1991a) ter Lebow in Morrell (1993) da bi ugotovili primerne vlažnosti različnih vrst lesa za impregnacijo. Tudi sušenje v običajnih sušilnih komorah ima mnogo različic, v jugovzhodnih delih ZDA se poslužujejo sušenja pri višjih temperaturah (143 °C) za krajši čas (2 dni do 3 dni), medtem ko na zahodu ZDA in v Evropi sušijo pri nižjih temperaturah (90 °C) dlje časa (4 dni do 5 dni). Sušenje borovine na ta dva načina se ne odraža v zmanjšanju navzema zaščitnih sredstev, temveč se navzem v primerjavi z zračno sušenim lesom celo nekoliko poveča (Booker in Evans, 1994; Cobham in Vinden, 1994). Obdelava s paro od 18 ur do 20 ur pri 116 °C se uporablja pri vseh vrstah borovine ter tudi pri sušenju lesa drugih vrst iglavcev. Daljša obdobja obdelave prav tako „zmehčajo“ piknje ter tako zmanjšajo aspiracijo in naredijo les bolj dovzeten za impregnacijo (Nicholas in Thomas, 1968a). Sušenje s pregreto paro in sušenje z radijskimi valovi v vakuumu naj bi izboljšala impregnabilnost, vendar pa ta učinek ne velja za vse lesne vrste (Morris in sod., 1998).

2.4.3 Sprememba lastnosti nosilnih topil

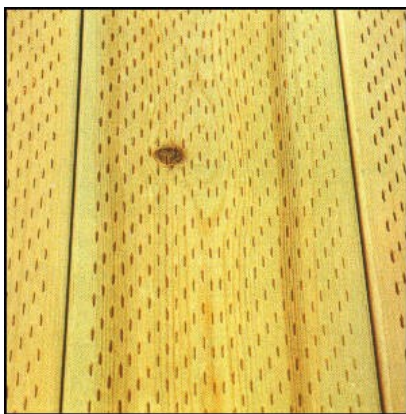
Najpreprostejši pristop k spremembi lastnosti tekočin je segrevanje z namenom znižanja viskoznosti in ta praksa je zelo pogosta pri postopkih s pripravki na osnovi olj (Arsenault, 1973). Poskusili so tudi z amoniakalnimi pripravki in z borati. Kakorkoli, segrevanje ima svoje omejitve in ni primerno za vse materiale, CCA pripravki, na primer, se ob povišani temperaturi radi oborijo, posebej ob prisotnosti lesnih sladkorjev (Morrell in Morris, 2002).

Spreminjanje lastnosti raztopin na vodni osnovi je večji izziv. Za izboljšanje penetracije CCA pripravkov v les so jim dodajali borate, učinki pa so bili komaj opazni (Kumar in Morrell, 1989). Prvotna rešitev za spreminjanje lastnosti teh sistemov je bil amoniak. V amoniaku se bakrove spojine dobro topijo, hkrati pa izboljša prodiranje sredstva z raztapljanjem oblog naloženih na membranah v piknjah in nabrekanjem celične strukture (Rak, 1975; Gjovik, 1983). Ta način je našel svojo nišo na trgu zaščite lesa. Žal pa les impregniran z amoniakalnimi pripravki neugledno potemni. Poleg tega je zaradi dražčnega vonja delo z amoniakom zelo zahtevno. Zamenjava amoniaka z amini kot sredstva za raztapljanje in fiksacijo bakra je bila uspešna, vendar pa se s tem izgubijo izboljšave na področju penetracije sredstva v les. V praksi se je izkazalo, da se najbolje obnesejo hibridni amino/amoniakalni sistemi (Morris in sod., 2002).

Plinasti agenti prav tako dobro vstopajo v uporen les, vendar pa s takimi postopki zaenkrat niso uspeli vnesti zadostne količine kemikalij, ki bi se vezale v les, in so se zato le-te izprale ali izhlapele (Murphy, 1994). Druga alternativa običajnim tlačnim postopkom so superkritični fluidi (SCF). Pri tem postopku je material segret in kompresiran nad svojo kritično temperaturo in tlak (Kayihan, 1992). Posledica je SCF z lastnostjo difuzivnosti podobno plinom in sposobnostjo raztapljanja podobno tekočinam. To omogoča tok sredstva skozi les z zadostno količino zaščitnih snovi (Acda in sod., 2001). Nadaljnje raziskave potekajo v več državah, na Danskem pa se že komercialno uporabljajo za impregnacijo lameliranih lepljenih nosilcev in smrekovih lesnih oblog.

2.4.4 Vrezovanje lesa pred impregnacijo

Poznamo tri pomembnejše postopke vrezovanja; vrezovanje z zobmi/rezili, vrezovanje z iglami in lasersko vrezovanje. Slednja postopka v praksi še nista prišla do izraza zaradi ogromnega napredka vrezovanja z rezili v devetdesetih letih prejšnjega stoletja. Postopek, prvotno zasnovan za obdelavo hlodovine z velikimi jeklenimi zobmi brez ozira na končni izgled, se je razvil v sistem z na tisoče majhnimi rezili na kvadratni meter, samočistilnimi obroči za zmanjšanje površinskih poškodb ter napredkom v pnevmatskih tehnologijah za bolj enakomerno prodornost. Vsi ti dosežki so izboljšali navzem zaščitnih sredstev in zmanjšali vizualne površinske poškodbe (Morris, 1991b; Lebow in Morrell, 1993b). Novim odkritjem navkljub pa ostaja koncept vrezovanja nespremenjen. Vrezovanje je še vedno proces, ki izboljša vzdolžni tok od mesta vreznine do globine vrezovanja, nima pa vpliva na radialni in tangencialni tok.



Slika 5: Smrekov les po vrezovanju
(http://www.advance-guard.com/images/wood_closeup.jpg)



Slika 6: Stroj za vrezovanje lesa
(http://www.easychinasupply.com/user_upload/1209882568588.jpg)

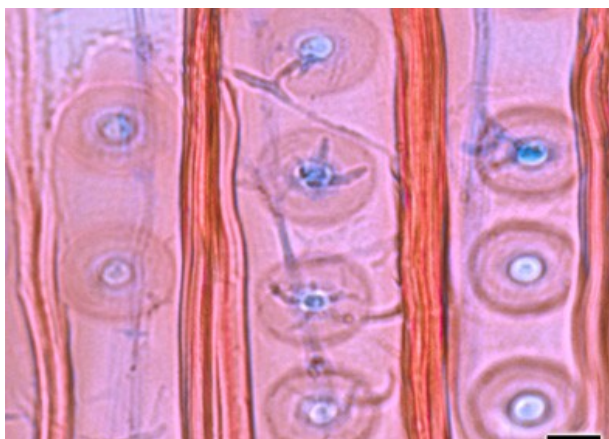
2.4.5 Radialno vrtanje in vrtanje skozi celotno deblo

Začetki uporabe te tehnologije so v Združenih Državah Amerike, kjer jo uporabljajo za električne drogove in večjo hlodovino. Na ta način je možno doseči skoraj popolno impregnacijo v območju vrtanja, mehanske lastnosti drogu pa se poslabšajo za 3 % do 5 % (Graham in sod., 1969; Morrell in Schneider, 1994). Prednost tega postopka je skoraj popolna odsotnost razkroja drogov z notranje strani.

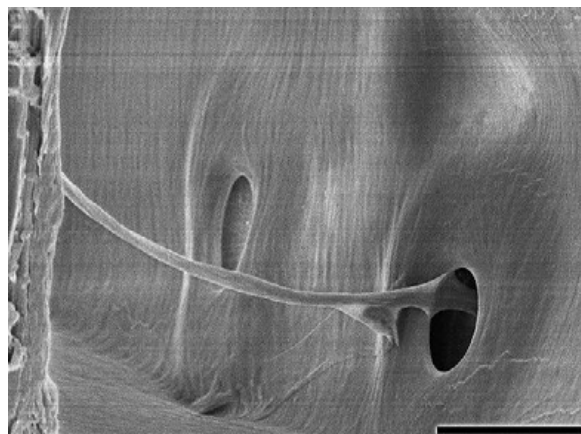
2.4.6 Razkroj pikenj - biovrezovanje

Piknje ostajajo glavna ovira navzema pri večini lesnih vrst. Delovanje bakterij na membrane pikenj sta raziskovala že Ellwood in Eckland (1959). Strokovnjaki za patologijo lesa že dolgo vedo, da se mnoge glive razrastejo po lesu skozi piknje in jih kasneje tudi razgradijo. Les preraščen s plesnimi in drugimi glivami vpije večje količine zaščitnih sredstev in drugih premazov (Bergman, 1984). Hlodi izpostavljeni plesnim so bili veliko manj težavni za obdelavo, vendar pa plesni niso vplivale na propustnost jedrovine, kar pa je do določene mere uspelo s predobdelavo z glivami bele trohnobe (Rosner in sod., 1998).

Schwarze in Schubert (2009) sta poskušala izboljšati impregnabilnost smrekovine in jelovine z glivo *Physisporinus vitreus* in ugotovila, da se navzem z namakanjem lesa le malo izboljša, medtem ko je izboljšanje navzema pri tlačnih načinih impregnacije močno povečano. Lehringer in sod. (2010) so pri raziskovanju biovrezovanja z isto vrsto glive ugotovili, da s hifami najprej prodre skozi zamašene piknje (Slika 7, Slika 8), šele veliko kasneje začne razgrajevati tudi celične stene traheid in zato tudi veliko uspešneje razgrajuje kasni les kot rani les, saj ima slednji veliko manj pikenj in te so tudi manjše kot v kasnem lesu. Zaključili so, da je za industrijsko uporabo perspektiven samo postopek biovrezovanja, ki je zelo kratek, z močnim povečanjem navzema in z minimalnim vplivom na mehanske lastnosti lesa.



Slika 7: Hife, ki prodirajo skozi piknje, posnete pod svetlobnim mikroskopom (Lehringer in sod. 2010: 3)



Slika 8: Hifa, ki je razgradila pikenjsko membrano, posneta s SEM mikroskopijo (Lehringer in sod. 2010: 3)

Alternativa za uporabo gliv so pektinolitični encimi teh organizmov. Študije so pokazale, da se na ta način da doseči boljšo impregnabilnost, vendar pa so prednosti omejene in cena encimov je krepko presegla dodano vrednost takega lesa (Nicholas in Thomas, 1968b).

2.4.7 Pogoji postopka impregnacije

Dve najpomembnejši metodi v tem poglavju sta proces s spreminajočim tlakom (Cobham in Vinden, 1995; Flynn in Goodell, 1994) in proces z oscilirajočim tlakom (Hudson in Hendriksson, 1956). Oba cikla temeljita na predvidevanju, da lahko spreminjanje tlaka odmaši aspirirane piknje in izboljša propustnost lesa. Z udarnimi valovi nadtlaka sta poskusila Burdell in Barnett (1969), z zvočnimi valovi pa Nair in Simonsen (1995) in dosegli nekaj uspehov pri povečanju navzema zaščitnih pripravkov v les.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 VZORCI

3.1.1 Smrekovina

3.1.1.1 Opis lesa

Smrekovina ima neobarvano jedrovino, zato se beljava in jedrovina barvno ne ločita. Les je večinoma rumenkastobel, v starosti tudi rumenkastorjav. Branike od ozkih do zelo širokih, so razločne. Prehod iz svetlega, belkastega ranega lesa do rdečkastorumenega kasnega lesa je večinoma postopen. Poskobljane površine imajo svilnat lesk. Svež les diši po smoli. Pogost je pojav smolnih žepkov.

Smrekovina je zelo podobna jelovini. Glavni znak za ločevanje obeh vrst so normalni smolni kanali, ki jih ima samo smrekovina (na zgajeni prečni površini se aksialni smolni kanali z lupo lepo vidijo kot svetle pike). Poleg tega je jelovina bolj bela, pogosto z modrikastim nadihom.

3.1.1.2 Lastnosti lesa

Aksialni elementi potekajo premo, jedrovina je neobarvana, branike so razločne.

Gostota je nizka do srednja, krčenje je zmerno. Je elastična in trdna, suši se brez težav, lahko se cepi in lepo se lušči. Les je le malo nagnjen k zvijanju in pokanju in se z lahkoto obdeluje z ročnimi orodji ali strojno. Brez težav se površinsko obdeluje z vsemi komercialnimi laki. Lepi se dobro. Dobro se tudi žeblija in vijachi.

Zaradi nizke vsebnosti ekstraktivov je les kemično komajda aktiven. Ob stiku z vodo, kislinami, bazami, alkoholom, maščobami, olji, bakrom ali medenino ne pride do obarvanja. Železo ob stiku s smrekovino ne korodira, vendar se les sivkasto obarva. Nezaščiten les je le zmerno odporen proti atmosferilijam in neodporen proti insektom in glivam. Pri uporabi na prostem mora biti zato smrekovina pravilno vgrajena in zaščiten oz. površinsko obdelana. V primerjavi z borovino se bistveno slabše impregnira (Čufar, 2006).

Preglednica 1: Lastnosti smrekovine po Grosser in Teetz (1985)

Gostota ρ_0 300...430...640 kg/m³ ρ_{15} 330...470...680 kg/m³**E-modul** – iz upogiba11 000 N/mm² 10 000 N/mm²**Tlačna trdnost** – vzporedno s potekom aksialnih elementov43 N/mm² 40 N/mm²**Natezna trdnost** – vzporedno s potekom aksialnih elementov90 N/mm² 80 N/mm²**Upogibna trdnost** – vzporedno s potekom aksialnih elementov66 N/mm² 68 N/mm²**Strižna trdnost** – vzporedno s potekom aksialnih elementov6,7 N/mm² 7,5 N/mm²**Krčenje β** – totalni skrčkivzdolžno (β_l) 0,3 %tangencialno (β_t) 7,8 %radialno (β_r) 3,6 %volumsko (β_v) 12,0 %**Diferencialno nabrekanje q**

Procentualni nabrek ob spremembi lesne vlažnosti za 1 %

 $q_{rad} = 0,19 \text{ \%/\%}$ $q_{tang} = 0,36 \text{ \%/\%}$ anizotropija nabrekanja $q_{tang}/q_{rad} = 1,9$

se nadaljuje

nadaljevanje

Preglednica 1: Lastnosti smrekovine po Grosser in Teetz (1985)

Toplotna prevodnost

Pravokotno na potek aksialnih elementov za zračno suh les $u \div 15\%$, pri gostoti $\rho_{15}=470$

0.112 W/mK (0.0096 kcal/mh°C)

Računska vrednost za toplotno prevodnost smrekovine po DIN 4108 (Toplotna zaščita pri visokih gradnjah) pri upoštevanju varnostnega faktorja za vlažnost in gostoto:

0.14 W/mK (0.12 kcal/mh°C)

Vrednost pH 5,0 (rahlo kisla reakcija)

Opombe:

Srednje vrednosti za E-modul in trdnost veljajo za vzorce brez napak z vlažnostjo $u=12\%$ (ravnovesna vlažnost v normalni klimi po DIN 50014-20/65-1) iz (Grosser in Teetz, 1985).

Vrednosti za elastičnost in trdnost so povzete po tabelah za smreko (Holz als Roh- und Werkstoff 1939). V drugi koloni so podane vrednosti po DIN 68364 (Kennwerte von Holzarten. Festigkeit, Elastizität, Resistenz) iz Grosser in Teetz (1985).

Dovoljene obremenitve za les so opisane v DIN 1052, list 1 (Holzbauwerke, Berechnung und Ausführung). Porušitvena trdnost za gradben les znaša 2.5 do 3.5-kratno dopustno obremenitev pri statičnem obremenjevanju iz Grosser in Teetz (1985).

3.1.1.3 Uporaba

Smrekovina je naprodaj kot hlodovina, žagan les in furnir. Njena uporaba je zelo raznovrstna in množična. Poseben pomen ima kot gradben in konstrukcijski les za visoke in nizke gradnje, ter za notranjo opremo. Uporablja se za ostrejša in konstrukcije stavb, za mostovne, za rudniške in ogrodne konstrukcije, za skeletne konstrukcije, stene, strope, stopnice, okna, fasade, vrata, tla, balkone, pergole, vhodna vrata in ograje, za betonske opaže, drogoe, zaboje, palete, košare iz oblancev in škatle, lesno volno, igrače, talne kocke itd. Primerna je tudi za proizvodnjo lesnih tvoriv (luščen furnir za vezane plošče, sredice mizarskih plošč, okvire vrat, iverne in vlaknene plošče, ter plošče iz lesne volne) kot tudi za proizvodnjo celuloze in papirja. Pogosto se uporablja za pohištvo. Resonančni les smreke se uporablja za glasbene inštrumente (Čufar, 2006).

3.1.2 Izdelava vzorcev

Zračno suhe deske beljave navadne smreke (*Picea abies*) smo razžagali na vzorce velikosti 50 mm × 20 mm × 20 mm. Izbrali smo 400 vzorcev, ki so morali biti zaradi ponovljivosti brez

večjih smolnih žepkov in brez napak v strukturi lesa. Čela vzorcev smo premazali z nepropustnim epoksidnim premazom, jih oštevilčili, posušili v laboratorijskem sušilniku Kambič (pri 103 °C) ter gravimetrično določili maso v absolutno suhem stanju na 0,001 g natančno. Za vsak del poskusa smo pripravili po pet vzporednih vzorcev.



Slika 9: Žagalni stroj, s katerim smo izdelali vzorce

3.2 IZPOSTAVITEV VZORCEV TESTNIM GLIVAM

Glive, ki smo jih uporabili za naš eksperiment, so shranjene v banki Biotehniške fakultete (Slika 10), Oddelka za lesarstvo, Katedra za patologijo in zaščito lesa. Za izvedbo eksperimenta smo iz banke aktivirali naslednje tri glive:

- *Hypoxylon fragiforme* (Pers.: Fr.) J. Kickx, ZIM L108
- *Antrodia vailantii* (DC.: Fr) Ryv, ZIM L037
- *Sclerophoma pithyophila* (Corda) Höhn, ZIM L070



Slika 10: Banka gliv Biotehniške fakultete

3.2.1 Priprava steklovine

Za izvedbo eksperimenta smo najprej pripravili 120 steklenih kozarcev, 40 globokih petrijevsk ter sedem 1,5 L erlenmajeric in jih oprali s 70% etanolom. Nato smo avtoklavirali kozarce napolnjene s PDA gojiščem (poglavje 3.2.2) ter prazne petrijevke in erlenmajerice.

Erlenmajerice smo uporabili za gojenje glive modrivke *Sclerophoma pithyophila* na tekočem gojišču (poglavje 3.2.2), globoke petrijevke so bile testne posode za poskus z glivo modrivko, kozarci pa so bili testne posode za glivi *Hypoxylon fragiforme* ter *Antrodia vaillantii*. Po sterilizaciji steklovine in vzorcev v avtoklavu smo 60 kozarcev s PDA gojiščem inokulirali z glivo *Hypoxylon fragiforme*, drugih 60 kozarcev z glivo *Antrodia vaillantii*, v 40 petrijevk pa smo nalili po približno 25 mL suspenzije spor glive *Sclerophoma pithyophila* v tekočem gojišču.

3.2.2 Priprava gojišč

Za gojenje testnih gliv smo uporabili dve vrsti gojišč, trdno hranilno gojišče za *H. fragiforme* in *A. vaillantii*, za *S. pithyophila* pa tekoče hranilno gojišče.

3.2.2.1 Priprava trdnega hranilnega gojišča (Potato Dextrose Agar – PDA; Difco)

V enem litru destilirane vode raztopimo 39g prahu pripravljene mešanice gojišča. Segrevamo do vretja, da se gojišče popolnoma raztopi. Avtoklaviramo 15 minut pri 121-124 °C. Končni pH gojišča je $5,6 \pm 0,2$.

3.2.2.2 Priprava tekočega hranilnega gojišča

V 1000 mL merilno bučko nalijemo 300 mL destilirane vode. Dodamo 20 g koncentriranega sladnega ekstrakta (malt extract), dodamo 12,5 g citronske kisline monohidrata, dolijemo 120 mL 1 M NaOH in 390 mL 0,1 M HCl. Dolijemo destilirano vodo do oznake 1000 ml in temeljito premešamo. pH preverimo in ga umerimo na 4,2, bodisi z dodajanjem kapljic vodne raztopine NaOH ali HCl.

3.2.3 Testne glive

3.2.3.1 *Hypoxylon fragiforme* (Pers.: Fr.) J. Kickx, ZIM L108

Ogljena kroglica ali jagodasti skorjeder (*Hypoxylon fragiforme* (Pers.: Fr.) J. Kickx) je zelo pogosta razkrojevalka lesa listavcev v Evropi in Severni Ameriki. Spada med tipične saprofitske glive in okuži odmrle veje kmalu po tem, ko se odlomijo, oziroma ko odmrejo. Plodišča najpogosteje vidimo na lubju vej bukve, včasih pa tudi na vejah jelše, breze, gabra, topola, hrasta ali lipe. V zadnjem času poročajo, da so jo našli tudi na lesu nekaterih palm. Kjub temu, da gliva spada med zaprtotrosonice (Ascomycotina), zelo dobro razkraja les. Uvrščamo jo med glive bele trohnobe in je tudi ena izmed povzročiteljic piravosti. Nekateri avtorji poročajo, da so latentni micelij ogljene kroglice zasledili tudi na živih drevesih. Kakorkoli, gliva je zelo agresiven primarni kolonizator lesa, ki se zadrži na lesu tudi več let. V laboratorijskih pogojih v 16 tednih razkroji povprečno 40 % mase bukovine.

Ta vrsta peritecijskih gliv ima kopaste, sestavljene trosnjake, ki so brez beta. Plodišča (stromata) ogljene kroglice zrastejo med junijem in novembrom. So hemisferične, pogosto celo povsem sferične oblike. Pojavljajo se posamično ali pa v ali manjših in večjih skupinah. Često je celotna površina veje povsem pokrita s trosnjaki. Mladi so sive barve, kasneje za kratek čas postanejo rozardeči, zrela plodišča pa so temno rjave barve (Slika 11). Ko se iz peritecijev sprostijo črne spore, površina potemni in končno stroma postane skoraj črna kot oglje (Slika 12). Po tej značilnosti smo Slovenci glivo poimenovali ogljena kroglica. Črna plodišča opazimo v vseh letnih časih. Premer plodišč znaša od 2 mm do 9 mm. Površina kroglic je hrapava in po barvi mladih plodišč ter hrapavosti je gliva dobila tudi latinsko ime (*fragiforme* – kot jagoda). Pod ogljeno površino se skriva svetlejša sredica, iz katere so z ekstrakcijo s KOH včasih pridobivali oranžno barvilo. Če plodišče kroglice prerežemo, že s prostim očesom opazimo značilne peritecije ($r =$ od 250 μm do 400 μm). Z mikroskopom si lahko v peritecijah ogledamo dobro vidne aske z osmimi sporami. Sveža stroma je žilava, ko se posuši, pa postane krhka.



Slika 11: Mlada trosišča ogljene kroglice (foto: Miha Humar, 2005)



Slika 12: Plodišča ogljene kroglice z značilno črno površino, po kateri je gliva dobila tudi slovensko ime (foto: Miha Humar, 2008)

Zanimivo je, da je tudi ta gliva, podobno kot številne druge, uporabna v zdravilne namene. Iz plodišč so že izolirali učinkovine (fragiformine), ki zavirajo napredovanje AIDSa pri HIV pozitivnih bolnikih. Poleg tega mlada plodišča ogljene kroglice vsebujejo učinkovine z baktericidnim in fungicidnim delovanjem. Zaradi nespecifičnih mehanizmov razgradnje lignina je gliva ogljena kroglica sposobna razkrajati tudi širok spekter organskih onesnažil, zato bi jo lahko uporabili tudi za čiščenje s pesticidi onesnaženega okolja (bioremediacija) (Humar, 2009b).

3.2.3.2 *Antrodia vaillantii* (DC.: Fr) Ryv, ZIM L037

Bela hišna goba je zelo pogosta v kletih, rudnikih in drugih zelo vlažnih okoljih, po čemer je tudi dobila angleško ime »mine fungus«. Okužuje tudi les na skladiščih. Najdemo jo tudi v gozdu na podzemnih delih hlodovine (Slika 14). Glivo najdemo v zmernem kot tudi v tropskem pasu v Evropi, Aziji, Avstraliji, Afriki, redkeje pa v S. Ameriki. Bela hišna goba pogosteje okužuje zelo vlažen les iglavcev, še posebej, če se na lesu nabira kondenzirana voda. Ta vrsta je tipičen predstavnik rjave trohnobe. Razkrojen les prizmatično razpoka, vendar so razpoke plitkejšje kot pri sivi hišni gobi, prizme pa večje kot pri kletni gobi.

Trosnjake bele hišne gobe v naravi najdemo zelo redko, pogosto pa se pojavijo v laboratoriju na starih hranilnih gojiščih. Trosnjak je blazinast, obrnjen navzgor in dobro prirasel na podlago. Trosovnica je sestavljena iz značilnih oglatih cevčic, nepravilnih oblik, premera 1 do 4 mm (Slika 13). V praksi belo hišno gobo najlažje spoznamo po značilnih belih, gladkih rizomorfh (Slika 14), ki ostanejo prožni tudi, ko gliva odmre. Micelij (rizomorfi) na lesu

pogosto razrašča v obliki ledene rože na oknih, ki ga z lahkoto odstranimo s površine. Rizomorfi navadno ne prodrejo v zidake ali beton. Ta gliva med razkrojem močno zakisa les z izločanjem oksalne kisline. V okuženem lesu zato pogosto najdemo kristale kalcijevega oksalata.



Slika 13: Plodišče bele hišne gobe



Slika 14: Rizomorfi bele hišne gobe

Beli hišni gobi ustrezajo višje temperature kot sivi hišni gobi ali kletni gobi. Gliva najbolje uspeva v temperaturnem območju med 26 °C in 27 °C ter na 35 % do 45 % vlažnosti lesa. Bela hišna goba razkraja le vlažen les, lahko pa preživi večletna sušna obdobja. V optimalnih pogojih dnevno zraste tudi do 12,5 mm. Za belo hišno goba je značilna visoka toleranca na bakrove pripravke. Odpornost na baker med posameznimi izolati močno niha. Najbolj tolerantni izolati lahko rastejo celo na hranilnem gojišču, ki vsebuje 8000 ppm bakra ali impregniranem lesu, ki vsebuje do 30 kg bakra/m³. To dejstvo je zaskrbljujoče, saj bakrovi pripravki sodijo med najbolj razširjena zaščitna sredstva za les. Toleranca na baker je povezana z velikim izločanjem oksalne kisline, ki z bakrovimi učinkovinami tvori v vodi netopne in zato biološko neaktivne komplekse bakrovega oksalata. Toleranca na baker po eni strani predstavlja težavo, po drugi strani pa tolerantne izolate bele hišne gobe v biotehnoloških procesih lahko uporabimo za mikoremediacijo odsluženega zaščenega lesa (Humar, 2008).

3.2.3.3 *Sclerophoma pithyophila* (Corda) Höhn, ZIM L070

S. pithyophila je ena od najpomembnejših gliv modrivk, saj ta skupina gliv s svojim delovanjem obarva in tako razvrednoti ogromne količine stoječih dreves, konstrukcijskega lesa in tudi končnih lesenih izdelkov ter na ta način povzroča ogromno ekonomsko škodo. Obarvanja na stoječih drevesih se pojavljajo po ranitvi debla kot posledica reakcije drevesa na

ranitev ter naselitve na primer gliv modrivk, ki obarvajo les z lastnimi pigmenti (melanin) ali s svojim metabolizmom (kemijske reakcije pomožnih komponent po spremembi vrednosti pH). Glive modrivke živijo na hranilih v parenhimskih celicah beljave, okužijo lahko tako iglavce kot listavce, hlodovino (Slika 15), konstrukcijski les ter tudi obdelan les (Slika 16) in končne lesene izdelke. Kljub visoki ekonomski škodi zaradi obarvanja pa glive modrivke ne povzročajo nič ali zelo malo škode na celičnih stenah (Schmidt, 2006).



Slika 15: Hlodovina, okužena z glivami modrivkami (<http://graphics8.nytimes.com/images/blogs/greeninc/blue1.jpeg>)



Slika 16: Moder madež na cedrovini kot posledica delovanja gliv modrivk (<http://www.hobbitthouseinc.com/personal/woodpics/images/bluestain.jpg>)

3.2.4 Izpostavitve vzorcev glivam

Po sterilizaciji steklovine in vzorcev v avtoklavu smo celotno delo opravili v brezprašni komori (Slika 17). 60 kozarcev s PDA gojiščem smo inokulirali z glivo *Hypoxylon fragiforme*, drugih 60 z glivo *Antrodia vaillantii*, v 40 petrijevkih pa smo nalili po približno 25 mL suspenzije spor glive *Sclerophoma pithyophila* v tekočem gojišču.



Slika 17: Brezprašna komora Iskra PIO



Slika 18: Rastna komora

Ko so naše testne glive dovolj zrasle, smo začeli z dejanskim eksperimentom. Najprej smo pregledali kozarce za rast gliv in morebitne okužbe, okužene kozarce smo zavrgli in na svežih vzgojili neokužene vcepke gliv.

Od 400 izdelanih vzorcev smo jih po 120 vstavili na vsako od gliv, po dva vzorca v vsak kozarec za glivi *Hypoxylon fragiforme* (v nadaljevanju Hf) in *Antrodia vaillantii* (v nadaljevanju Av), ter po tri vzorce v vsako petrijevko za glivo *Sclerophoma pithyophila* (v nadaljevanju Sp), ostali vzorci so bili za rezervo in kasneje za kontrolne vzorce. Od tu dalje smo eksperiment razdelili na tri časovna obdobja, ki smo jih poimenovali A, B in C, vsa pa so potekala v rastni komori pri temperaturi 25 °C in zračni vlažnosti 85 % (Slika 18). Najkrajše je bilo obdobje A (15 dni), potem obdobje B (30 dni) ter najdaljše obdobje C (45 dni). Slednja obdobja veljajo za glivi Hf in Av, pri glivi Sp pa smo zaradi počasnejše rasti vsa obdobja podaljšali za 15 dni, obdobje A na 30 dni, B na 45 dni ter obdobje C na 60 dni (Preglednica 2).

Preglednica 2: Vzorci, izpostavljeni delovanju gliv

Hf – <i>Hypoxylon fragiforme</i> (Pers.: Fr.) J. Kickx, ZIM L108		
Časovno obdobje (št. dni)	Število vzorcev	Zaporedne št. vzorcev
A (15)	46	325 – 370
B (30)	44	251 – 294
C (45)	46	205 – 250

Av - <i>Antrodia vaillantii</i> (DC.: Fr) Ryv, ZIM L037		
Časovno obdobje (št. dni)	Število vzorcev	Zaporedne št. vzorcev
A (15)	30	295 – 324
B (30)	42	163 – 204
C (45)	42	121 – 162

Sp - <i>Sclerophoma pithyophila</i> (Corda) Höhn, ZIM L070		
Časovno obdobje (št. dni)	Število vzorcev	Zaporedne št. vzorcev
A (30)	39	82 – 120
B (45)	39	43 – 81
C (60)	42	1 – 42

Po preteklem času smo vzorce izolirali, jih očistili micelija in jim določili maso. Polovico vzorcev smo zatem posušili 24 ur na 103 °C, drugo polovico pa takoj impregnirali.

3.3 IMPREGNACIJSKA SREDSTVA

Za naš eksperiment smo uporabili dve impregnacijski sredstvi; Silvanolin[®], ki je patentiran proizvod podjetja Silvaproduct, ter komercialni polietilenski vosek Poligen[®] WE 1 podjetja BASF. Za vosek je, zaradi velikosti delcev v emulziji (prib. 100 nm) in njegovo vodoodbojne narave, pričakovan nižji mokri navzem v les kot pri vodotopnem baker-etanolamiskem

pripravku.

3.3.1 Priprava Silvanolina®

Za naš eksperiment smo uporabili tovarniško proizveden Silvanolin®, spodaj pa je na kratko opisana sestava iz patenta:

V reakcijsko komoro je zatehtana primerna količina etanolamina, nato je dodana četrtna vode, sledi kvartarna amonijeva spojina (quat). Ko je quat popolnoma raztopljen je dodana še četrtna vode. Nato sta dodana bakrov sulfat in oktaborat tetrahidrat, sledi naslednja četrtna vode. Na koncu sta zatehtani oktanojska kislina in zadnja četrtna vode. Celotna priprava raztopine poteka ob stalnem mešanju pri sobni temperaturi (Humar in Pohleven, 2006).

Zaščitni pripravek se komercialno uporablja za impregnacijo konstrukcijskega lesa na prostem. Največji delež se ga uporabi za impregnacijo smrekovega lesa.

3.3.2 Priprava voska Poligen® WE 1

Sestava polietilenskega voska Poligen® WE 1:

44,3	Voda
3,0	Solvenon® DPM (BASF)
2,0	Etilen glikol
1,5	Tributoksietilfosfat – TBEP
1,0	Zonyl® FSJ (1%) (DuPont)
0,2	Degressal® SD 40 (BASF)
40,0	Syntran® 1250 ali 1260 (40%) (Interpolymer GmbH)
8,0	Poligen® WE 1 (BASF)

Vse številke se nanašajo na utežne deleže. Velikost delcev v emulziji je 100 nm. Ta vosek se uporablja za zaščito lesa, betona, fasad pred navlaževanjem. Ker je raztopina zelo viskozna teže prodira v les kot vodni pripravki.

3.4 OPREMA IN APARATURE

3.4.1 Droben laboratorijski material in ostale potrebščine

- žlice
- steklene palčke
- čopič
- epoksidni premaz (Epolor, Color Medvode)

- stekleni kozarci
- globoke petrijevke (100 mm premer × 50 mm višina)
- erlenmajerice 1,5 L
- velike petrijevke (300 mm premer × 100 mm višina)
- lonec 2 L
- kuhalnica
- kovinske spatule
- pincete
- samolepilna PVC folija
- čaše 100 mL
- stekleni liji
- merilni valji
- gaze
- čaše 500 mL
- svinčene uteži
- plastične mrežice
- plastična vedra 5 L
- plastične posode 2 L
- papirnate brisače

3.4.2 Aparature

- namizni krožni žagalni stroj (Proxxon)
- kuhalnik
- laboratorijski sušilnik (Kambič)
- avtoklav (Sutjeska)
- brezprašna komora (Iskra Pio)
- rastna komora (Kambič)
- analitska tehtnica (Sartorius)
- vakuumsko-tlačna komora (Kambič)
- digitalno kljunasto merilo (Mitutoyo)
- univerzalni testirni stroj (Zwick-Roell)

3.5 GRAVIMETRIČNO DOLOČANJE IZGUBE MASE

Prvo tehtanje smo opravili pred začetkom eksperimenta in sicer smo stehali vseh 400 absolutno suhih vzorcev. Vzorce, izpostavljene delovanju gliv smo po izpostavitvi odstranili iz kozarcev in petrijevk, jih obrisali in še vlažne stehali. Nato smo jih polovico posušili v laboratorijskem sušilniku Kambič pri 103 °C ter jih ponovno stehali. Drugo polovico smo takoj impregnirali.

Razliko v masi smo gravimetrično določili po enačbi 1:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_{1s}}{m_{1s}} \times 100 \% \quad \dots (1)$$

Pri čemer je:

Δm sprememba mase [%]

m_0 masa absolutno suhega vzorca pred izpostavitvijo delovanju glive [g]

m_{1s} masa absolutno suhega vzorca po izpostavitvi delovanju glive [g]

3.6 IMPREGNACIJA VZORCEV

Impregnacijo smo izvedli v vakuumsko-tlačni komori Kambič (Slika 19) in sicer z dvema postopkoma. Prvi je bil vakuumski postopek (V), pri katerem so bili vzorci namočeni v impregnacijsko sredstvo 20 minut pri podtlaku -0,8 bar (0,8 bar pod normalnim zračnim tlakom). Drugi postopek je bil kombinirani vakuumsko-tlačni (V-T), pri katerem so bili vzorci namočeni v impregnacijsko sredstvo najprej 20 minut pri podtlaku -0,8 bar, nato 1 uro pri nadtlaku 8 bar, na koncu pa še 5 minut pri podtlaku -0,8 bar. Oba postopka se uporabljata tudi v komercialnih impregnacijskih kotlih.



Slika 19: Vakuumsko-tlačna komora za impregnacijo

3.7 GRAVIMETRIČNO DOLOČANJE NAVZEMA IMPREGNANTA

Po impregnaciji smo z vzorcev obrisali odvečno impregnacijsko sredstvo in še vlažne vzorce takoj stehali. Nato smo vzorce 24 ur sušili pri 103 °C ter nato stehali še absolutno suhe. Iz dobljenih podatkov o masah smo lahko izračunali mokri in suhi navzem impregnanta po enačbah 2 in 3:

$$MN = m_{2iv} - m_{1v} \quad \dots(2)$$

Pri čemer je:

MN mokri navzem [g]

m_{2iv} masa vlažnega vzorca po impregnaciji [g]

m_{1v} masa vlažnega vzorca po izpostavitvi delovanju glive [g]

$$SN = \frac{m_{2is} - m_{1s}}{m_{1s}} \times 100 \% \quad \dots(3)$$

Pri čemer je :

SN suhi navzem [%]

m_{2is} masa absolutno suhega vzorca po impregnaciji [g]

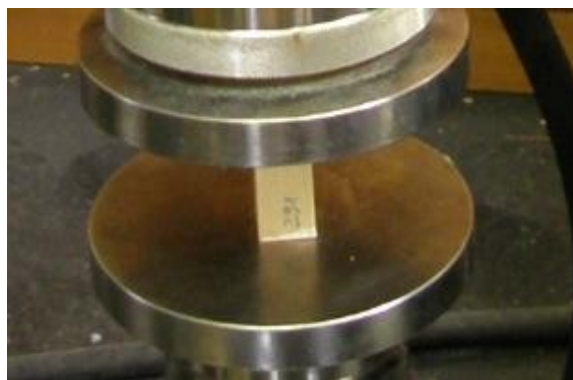
m_{1s} masa absolutno suhega vzorca po izpostavitvi delovanju glive [g]

3.8 DOLOČANJE TLAČNE TRDNOSTI

Ko smo z našim celotnim postopkom impregnacije zaključili, smo morali preveriti še mehanske lastnosti glivam izpostavljenih in neizpostavljenih vzorcev, z drugimi besedami, ugotoviti smo morali, do kakšne mere so glive razgradile (poškodovale) les. Mehanske lastnosti odražajo spremembe v strukturi lesa bistveno pred izgubo mase. Ta del eksperimenta smo opravili na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin na oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani z napravo za določanje mehanskih lastnosti materialov Zwick-Roell (Slika 21) na absolutno suhih vzorcih.



Slika 21: Naprava za določanje mehanskih lastnosti materialov Zwick-Roell



Slika 20: Določanje tlačne trdnosti



Slika 22: Štirje vzorci po določenju tlačne trdnosti

4 REZULTATI

4.1 IZGUBA MASE ZARADI DELOVANJA GLIV

Podatki o izgubi mase so bili tisti, s katerimi smo se prepričali, da so glive uspešno okužile les, prav tako pa smo lahko spremljali relativen napredek rasti gliv. V preglednici 3 je vidno, kako se odstotek izgube mase veča skozi vedno daljša obdobja izpostavitve delovanju gliv, le pri glivi modrivki se odstotek izgube mase ves čas giblje okoli ničle, kar je skladno s teorijo, da glive modrivke ne razgrajujejo celuloze in lignina.

Izgubo mase smo izračunali po že omenjeni enačbi 1 iz poglavja 3.5, podatki so prikazani v preglednici 3.

Preglednica 3: Povprečna izguba mase in vlažnost lesa v odvisnosti od časa izpostavitve lesnim glivam

	Obdobje A		Obdobje B		Obdobje C	
Lesna gliva	Izguba mase	Vlažnost	Izguba mase	Vlažnost	Izguba mase	Vlažnost
<i>Hypoxylon fragiforme</i>	1,2 %	27,7%	3,3 %	30,1 %	3,6 %	28,5 %
<i>Antrodia vaillantii</i>	1,0 %	24,8 %	2,9 %	31,4 %	3,3 %	34,9 %
<i>Sclerophoma pithyophila</i>	0,0 %	39,2 %	0,0 %	41,1 %	-0,2 %	45,2 %

Iz preglednice 3 lahko razberemo, da so bile glive aktivne in je rast gliv na vzorcih smreke napredovala, po pričakovanju pa pri glivi modrivki *S. pithyophila* s podatki o izgubi mase nismo mogli spremljati njenega napredka v rasti na naših vzorcih. Pri slednji glivi smo ta del spremljali vizualno, napredek rasti glive smo ocenili z vedno bolj intenzivnim obarvanjem vzorcev z melaninom (Slika 23).



Slika 23: Razlike v obarvanju z melaninom pri vzorcih izpostavljenih glivi modrivki

4.2 SPREMEMBA NAVZEMA IMPREGNANTA IN TLAČNE TRDNOSTI

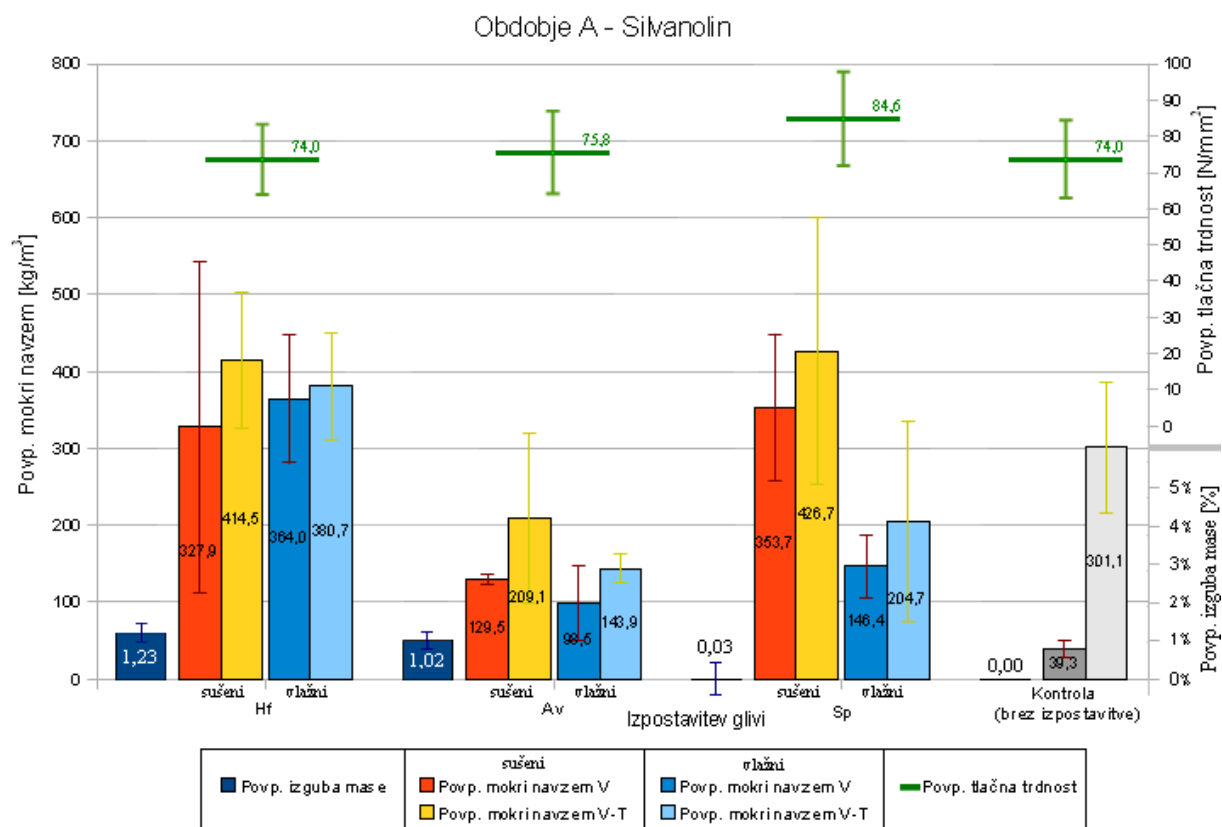
V splošnem smo pri obeh impregnacijskih sredstvih in obeh postopkih impregnacije po izpostavitvi glivam opazili povečanje navzema.

Tlačna trdnost je pri najkrajšem obdobju izpostavitve glivam ostala nespremenjena, pri daljših obdobjih pa se je po pričakovanjih poslabšala pri glivah Hf in Av, pri glivi Sp pa je ostala nespremenjena ali pa se je celo izboljšala. O izboljšanju mehanskih lastnosti po izpostavitvi glivam poroča tudi Vek in sod. (2009), ki predvidevajo, da je vzrok za izboljšanje mehanskih lastnosti melanin, ki je dodatno premrežil strukturo lesa.

Pri tlačni trdnosti je potrebno še omeniti, da smo za eno obdobje vzeli povprečje vseh vzorcev, tako tistih, impregniranih s Silvanolinom®, kot tistih, impregniranih z voskom Poligen® WE 1, saj predpostavljamo, da impregnacijsko sredstvo ne vpliva na mehanske lastnosti lesa.

4.2.1 Navzem Silvanolina®

4.2.1.1 Obdobje A (15 dni (Hf, Av) in 30 dni (Sp))



Slika 24: Grafični prikaz izgube mase, mokrega navzema Silvanolina® in tlačne trdnosti v odvisnosti od uporabljene glive, sušenja in postopka impregnacije po prvem obdobju izpostavitve. Število vzporednih vzorcev n=5.

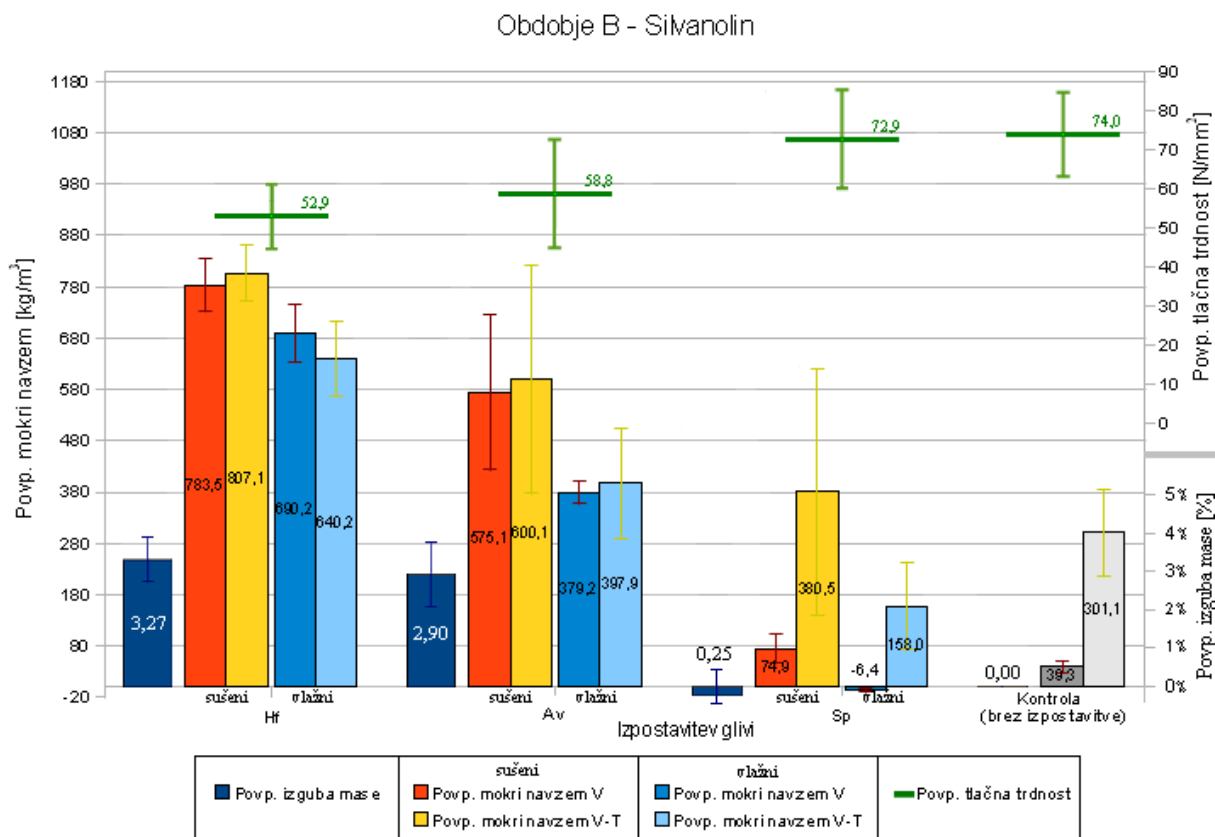
Po izpostavitvi glivam se je pri sušenih vzorcih skoraj v vseh primerih navzem impregnacijskega sredstva Silvanolin[®], v primerjavi z neizpostavljenimi kontrolnimi vzorci, pri testnih vzorcih povečal, le pri glivi *A. vaillantii* je pri vakuumsko-tlačnem postopku opaziti celo zmanjšanje navzema Silvanolina[®] v primerjavi s kontrolnimi vzorci (Slika 24). Glede na to, da smo pri tej glivi določili 1% izgubo mase, lahko trdimo, da gliva je okužila les, nizek navzem zato ni posledica ne-delovanja glive. Eden od možnih razlogov je, da v tem obdobju gliva pognala svoje hife v les in na ta način dodatno zamašila pore v lesni strukturi, medtem ko zasušenih membran v piknjah še ni začela razgrajevati.

Določanje tlačne trdnosti je pokazalo, da v 14-ih (*H. fragiforme*, *A. vaillantii*) oziroma 30-ih dneh (*S. pithyophila*) glive še ne razgradijo strukturnih komponent lesa in s tem bistveno ne poslabšajo njegove trdnosti. Pri lesu izpostavljenem glivi modrivki je opazno rahlo povečanje tlačne trdnosti (Slika 24), kar se tudi ujema s prejšnjimi raziskavami omenjenimi v poglavju 2 Pregled objav.

Pri impregnaciji vlažnih vzorcev je mokri navzem v primerjavi s suhimi vzorci nekoliko slabši. Z vakuumskim postopkom se je v primerjavi s kontrolnimi vzorci impregnabilnost sicer izboljšala, a kombinirani postopek je v povprečju boljši le pri glivi Hf. Eden od pomembnih razlogov za slabšo impregnabilnost vlažnega lesa je dejstvo, da so celične stene in tudi lumni vzorcev vsaj delno zaliti z vodo, kar fizično onemogoča prodiranje pripravkov v les. Vlažnost lesa izpostavljenega glivam modrivkam, je bila pred impregnacijo kar 39,2 %.

Čeprav postopek z impregnacijo vlažnih vzorcev ni tako učinkovit, pa je to tisti postopek, ki je v praksi bolj realen in ima potencialno večjo uporabnost v večjem merilu. Z vidika impregnacije lesa v industrijskem merilu, kar gradbeni les gotovo je, je impregnacija nesusenega lesa edina ekonomsko sprejemljiva možnost.

4.2.1.2 Obdobje B (30 dni (Hf, Av) in 45 dni (Sp))



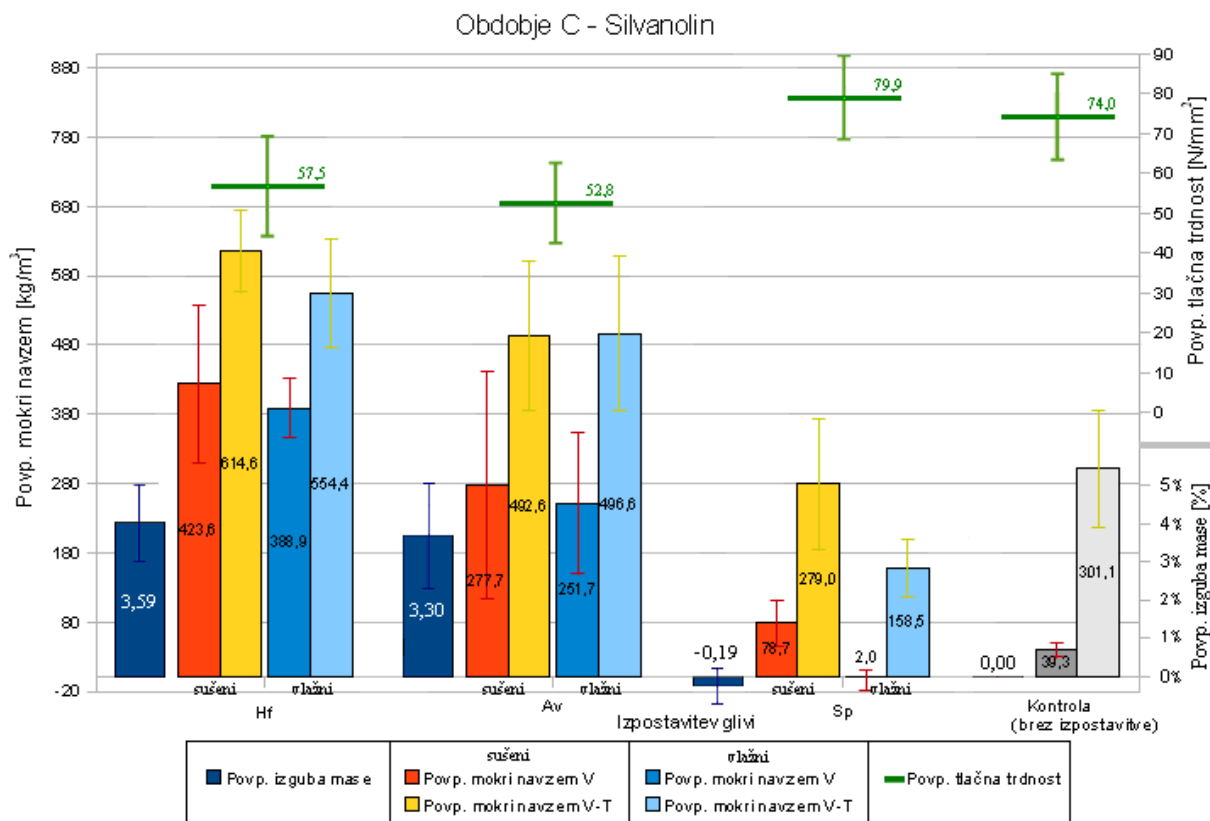
Slika 25: Grafični prikaz izgube mase, mokrega navzema Silvanolina® in tlačne trdnosti v odvisnosti od uporabljene glive, sušenja in postopka impregnacije po drugem obdobju izpostavitve. Število vzporednih vzorcev $n=5$.

Za obdobje B lahko rečemo, da so glive napredovale do te mere, da se navzem Silvanolina® poveča pri vseh izpostavljenih vzorcih, v povprečju približno za dvakrat v primerjavi z obdobjem A, kar pa že predstavlja relativno dobro impregnacijo. Pomembnejše pa je opazanje, da se tlačna trdnost vzorcev izpostavljenim agresivnejšima glivama razkrojevalkama bistveno poslabša. Na primer, tlačna trdnost smrekovih vzorcev je po izpostavitvi ogljeni kroglici padla s $74,0 \text{ N/mm}^2$ na $52,9 \text{ N/mm}^2$. Prav zaradi tega predolga izpostavitve glivam najverjetneje ne bi bila primerna za impregnacijo konstrukcijskega lesa, ki pa predstavlja največji delež v strukturi impregniranega lesa. Poslabšanje tlačne trdnosti je izrazitejše pri vzorcih, ki so bili izpostavljeni glivi ogljeni kroglici, ki je predstavnik gliv bele trohnobe. Te glive razkrajajo predvsem lignin in pustijo celulozo nedotaknjeno. Razkroj lignina pa se v večji meri odraža v spremembi tlačne trdnosti, kot razkroj celuloze.

V primerjavi s sušenimi vzorci je navzem Silvanolina pri vlažnih vzorcih nekoliko slabši (Slika 25), kar je povsem v skladu s pričakovanji, saj zaradi večje vsebnosti vlage v lesu posledično vanj prodre manj zaščitnega sredstva. Vnos impregnanta v les je zadovoljiv pri Hf in Av, vendar pa zaradi že omenjenega poslabšanja tlačne trdnosti to obdobje ne bi bilo

primerno za industrijsko merilo impregnacije.

4.2.1.3 Obdobje C (45 dni (Hf, Av) in 60 dni (Sp))



Slika 26: Grafični prikaz izgube mase, mokrega navzema Silvanolina® in tlačne trdnosti v odvisnosti od uporabljene glive, sušenja in postopka impregnacije po tretjem obdobju izpostavitve. Število vzporednih vzorcev n=5.

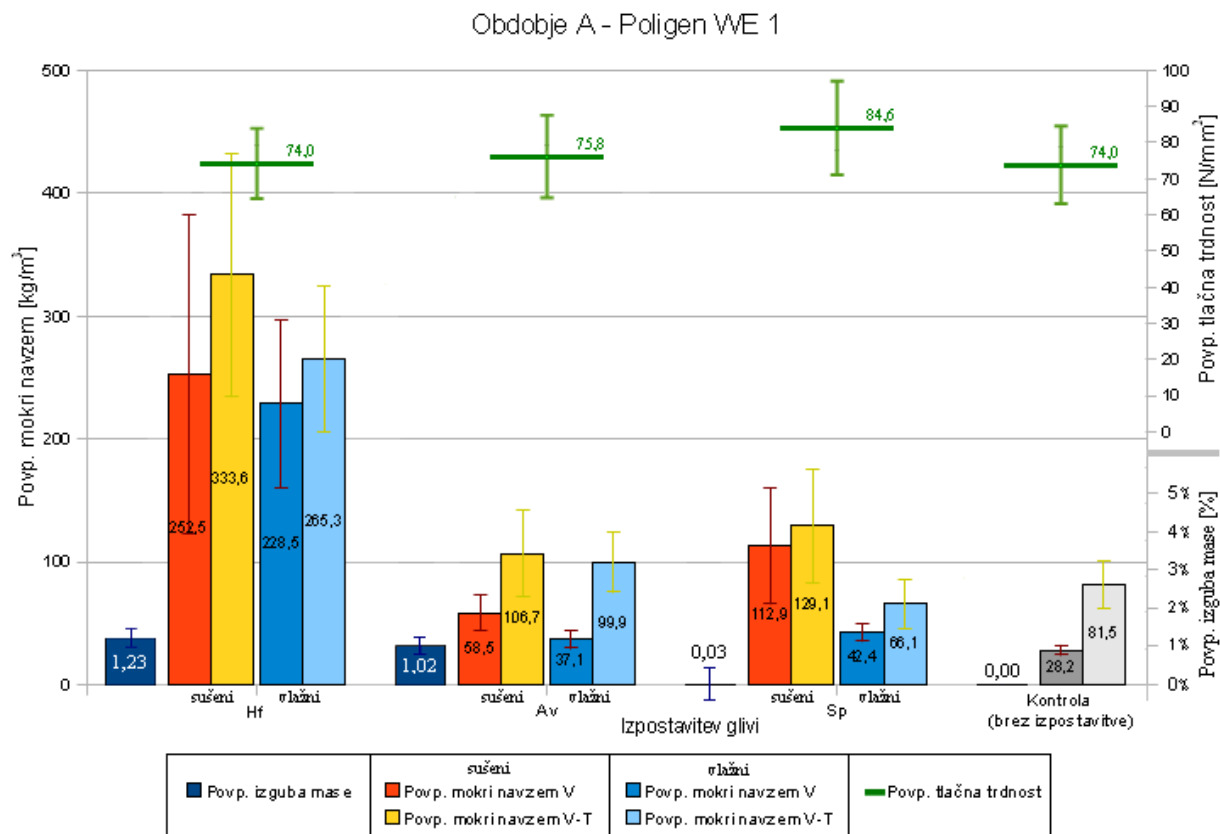
Izguba mase in obarvanost z melaninom nakazujeta, da je v obdobju C, v primerjavi z obdobjem B, rast gliv napredovala, kljub temu pa se navzem Silvanolina® v primerjavi s 15 dni krajšim obdobjem poslabša (Slika 26). Razlog temu je najverjetneje prav razrast gliv po vzorcih do mere, ko so hife glive postale tako pogoste, da so zamašile določen delež por v strukturi lesa. K zamašitvi vrzeli so dodatno prispevali še razgradnji produkti, ki so se odložili na celični steni.

Tlačna trdnost se v primerjavi s prejšnjim obdobjem ni bistveno spremenila, še vedno je kvaliteta takega lesa za konstrukcijske namene vprašljiva. Kljub slabši tlačni trdnosti, pa bi ta les lahko uporabljali za nenosilne lesene elemente, kot je vrtno pohištvo, ograje, opaž...

Tudi pri najdaljšem obdobju izpostavitve smrekovih vzorcev glivam, je navzem slabši od kontrolnih vzorcev le pri vzorcih izpostavljenih glivi Sp, žal pa imajo le ti vzorci dovolj dobro ohranjeno tlačno trdnost. Pri primerjavi navzema sušenih in vlažnih impregniranih vzorcev za to obdobje ni opaziti statistično značilnih razlik.

4.2.2 Navzem emulzije polietilenskega voska Poligen® WE 1

4.2.2.1 Obdobje A (15 dni (Hf, Av) in 30 dni (Sp))

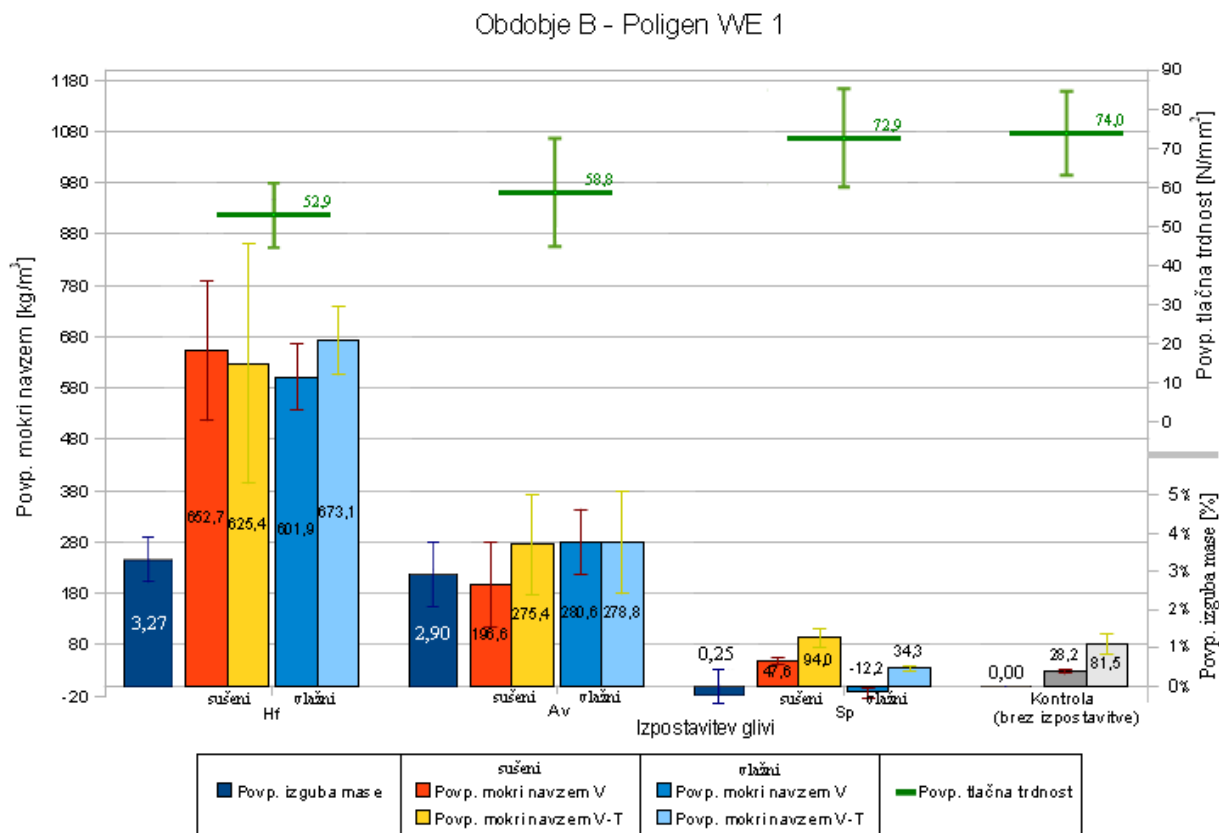


Slika 27: Grafični prikaz izgube mase, mokrega navzema vodne emulzije voska Poligen® WE 1 in tlačne trdnosti v odvisnosti od uporabljene glive, sušenja in postopka impregnacije po prvem obdobju izpostavitve. Število vzporednih vzorcev n=5.

Zaradi večje viskoznosti je prodiranje vodne emulzije voska v kontrolne smrekove vzorce bistveno slabše kot prodiranje Silvanolina. Tako je v smrekove vzorce med vakuumsko-tlačno impregnacijo prodrlo 301 kg/m^3 silvanolina in le 81 kg/m^3 vodne emulzije voska (Slika 24 in Slika 27). Pri mokrem navzemu polietilenskega voska Poligen® WE 1 na vlažnih vzorcih so rezultati zelo podobni rezultatom mokrega navzema Silvanolina® na vlažnih vzorcih. Gre za izrazito povečan navzem voska pri vzorcih izpostavljenih Hf, navzem pri Sp je nekoliko manjši vendar še vedno boljši kot pri kontrolnih vzorcih, medtem ko navzem pri vzorcih izpostavljenih Av ni bistveno drugačen od tistega pri kontrolnih vzorcih. Razlogi za to razliko so bili opisani že v prejšnjih poglavjih.

Kot je že bilo omenjeno, so tlačne trdnosti v tem obdobju znotraj sprejemljivega območja. Za impregnacijo vlažnih vzorcev s polietilenskim voskom predstavlja izboljšanje v navzemu le izpostavitev glivi Hf, ostali dve glivi povzročita tako majhne spremembe v navzemu, da je tak postopek iz ekonomskega vidika nesmiseln.

4.2.2.2 Obdobje B (30 dni (Hf, Av) in 45 dni (Sp))

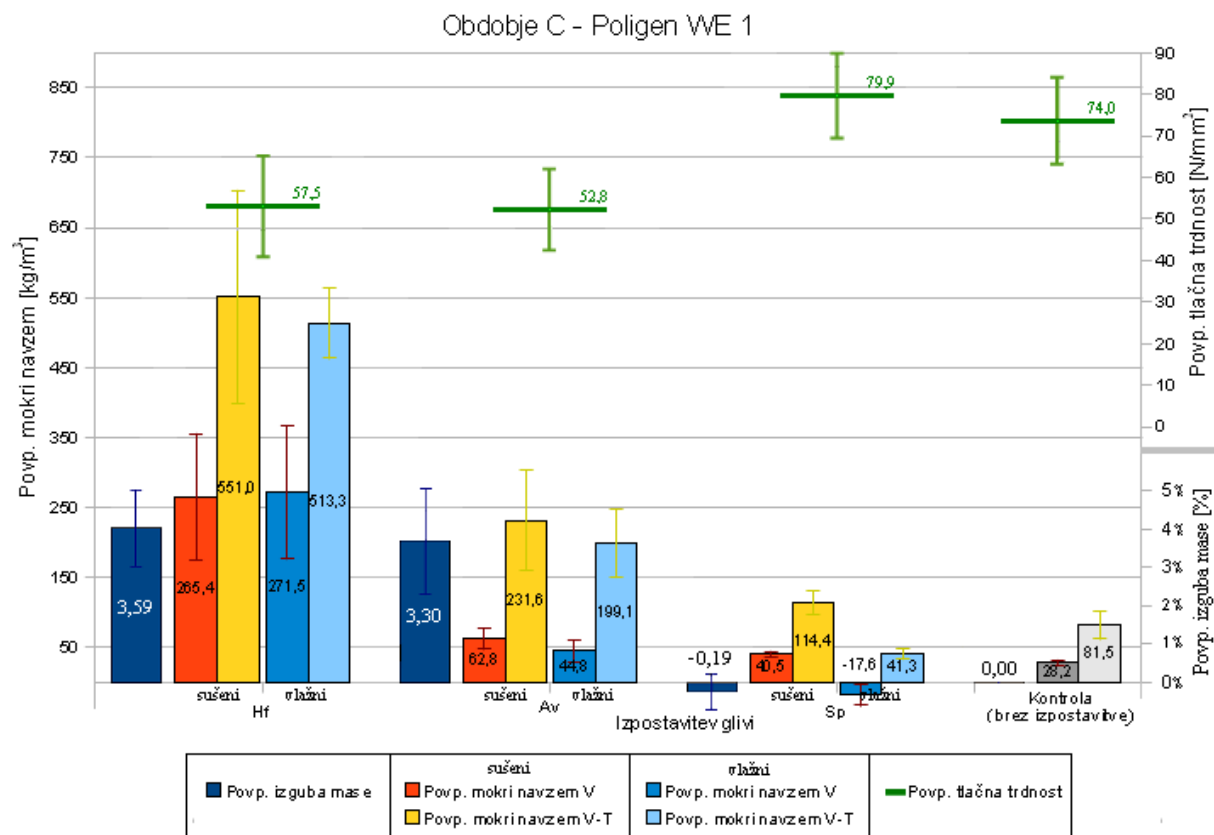


Slika 28: Grafični prikaz izgube mase, mokrega navzema vodne emulzije voska Poligen® WE 1 in tlačne trdnosti v odvisnosti od uporabljene glive, sušenja in postopka impregnacije po drugem obdobju izpostavitve. Število vzporednih vzorcev n=5.

V času izpostavitve 30 in 45 dni je impregnabilnost močno izboljšana pri vzorcih izpostavljenih Hf in Av, zopet pa je vzporedno s tem poslabšana tudi mehanska trdnost takih vzorcev. Povprečni navzem vodne emulzije v vzorce izpostavljene glivi ogljeni kroglici je bil kar 640 kg/m³, med tem ko je bil pri kontrolnih vzorcih skoraj deset krat nižji. Iz teh podatkov lahko sklepamo, da so v lesni strukturi nastale vrzeli, ki so zadosti velike, da preko njih lahko prodirajo tudi delci večji od 100 nm. Po drugi strani, vzorci izpostavljeni Sp ne kažejo velikih sprememb niti pri izgubi mase, kot tudi ne pri vakuumskem in vakuumsko-tlačnem načinu impregnacije. To najbrž pomeni, da gliva za našo potencialno aplikacijo neprimerna. V suhe vzorce izpostavljene tej glivi modrivki je prodrla primerljiva količina vodne emulzije voska, kot v kontrolne vzorce. Tlačna trdnost je v tem obdobju pri vseh treh glivah slabša od ne izpostavljenih kontrolnih vzorcev.

Pri impregnaciji vlažnih vzorcev je slika podobna kot pri impregnaciji sušenih vzorcev. Impregnabilnost je izrazito povečana pri vzorcih izpostavljenih Hf in Av, med tem ko izpostavitve smrekovine glivi Sp ni imela učinka na izboljšanje impregnacije.

4.2.2.3 Obdobje C (45 dni (Hf, Av) in 60 dni (Sp))



Slika 29: Grafični prikaz izgube mase, mokrega navzema vodne emulzije voska Poligen® WE 1 in tlačne trdnosti v odvisnosti od uporabljene glive, sušenja in postopka impregnacije po tretjem obdobju izpostavitve. Število vzporednih vzorcev n=5.

Pri najdaljšem časovnem obdobju smo opazili veliko razliko v navzemu vodne emulzije voska, ki smo jo dosegli z vakuumskim in vakuumsko-tlačnim postopkom. Navzem dosežen z vakuumsko-tlačnim postopkom je pri vzorcih izpostavljenim glivam razkrojevalkam izrazito višji. To nakazuje, da so po daljših časih izpostavitve piknje in vrzeli v celičnih stenah zapolnjene z dodatnim glivnim materialom, ki vzpostavlja določeno oviro, ki jo lahko presežemo le z vakuumsko-tlačno impregnacijo. Upoštevati je potrebno, da so tlačne razlike pri vakuumskem postopku približno osemkrat nižje kot pri vakuumsko tlačnem postopku. Najdaljše obdobje izpostavitve je doprineslo izključno k izboljšanju navzema vodne emulzije voska pri izpostavitvi glivi modrivki Sp. To morda pomeni, da bi za maksimalno povečanje navzema za vzorce izpostavljene tej glivi morali preizkusiti še daljše obdobje, ker se očitno impregnabilnost do tega obdobja še vedno podaljšuje, negativnega vpliva na tlačno trdnost lesa pa ta gliva nima. Pri navzemu vlažnih impregniranih vzorcev ne pride do izboljšanja impregnabilnosti pri izpostavitvi nobeni od treh gliv, nasprotno, navzem se v primerjavi s krajšim obdobjem v vseh primerih zniža. Razloge za znižanje smo opisali v enem od predhodnih poglavij. Tlačna trdnost je primerljiva s tisto iz 15 dni krajšega obdobja.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Smrekovina je najpomembnejši les pri nas in v našem podnebnem pasu se najpogosteje uporablja v konstrukcijske namene. Dejstvo je, da se impregnabilnost smrekovine s sušenjem zaradi aspiracije pikenj v celičnih stenah traheid izrazito poslabša (Panek in sod., 2003) in je kot taka največkrat preslabo zaščitena pred glivami, bakterijami in insekti (Rayner in Boddy, 1988).

Da bi rešili težavo z impregnacijo smrekovega lesa ali pa jo vsaj omilili, smo poskusili doseči boljšo impregnabilnost z biotehnološkim pristopom – biovrezovanjem. Vzorce suhe beljave smreke smo izpostavili delovanju treh različnih gliv, saj lahko le-te s svojim delovanjem ponovno vzpostavijo vrzeli v pikenjskih membranah in tako olajšajo vstop impregnacijskih sredstev v les. Hkrati smo se zavedali tudi, da bomo z izpostavitvijo lesa glivam razkrojevalkam kvaliteto lesa poslabšali, kar smo preverili z destruktivno metodo določanja tlačne trdnosti z univerzalnim testirnim strojem Zwick-Roell.

Preizkusili smo impregnacijo z dvema različnima sredstvoma. Prvo sredstvo je vodna raztopina baker-etanolaminskega pripravka (Silvanolin, Silvaproduct), drugo pa vodna emulzija polietilenskega voska (Poligen WE 1, BASF). Mokri navzem je pokazal, da vosek zaradi svojih fizikalno-kemijskih lastnosti težje prodira v les kot Silvanolin, saj je velikost delcev v vodni emulziji voska približno 100 nm, medtem ko je velikost delcev v vodnih raztopinah od 100-krat do 1000-krat manjša (manj kot 1 nm). Slabši navzem voska je posledica njegove vodoodbojnosti in višje viskoznosti.

Naraščajoče vrednosti izgube mase iz preglednice X (*H. fragiforme*, *A. vaillantii*) in obarvanost z melaninom nam jasno kažejo, da so vse tri glive lesene vzorce uspešno okužile ter na njih tudi rasle ves čas poteka eksperimenta. Vzoredno s tem se je v splošnem impregnabilnost izpostavljenega lesa v primerjavi s kontrolnimi vzorci izboljšala pri izpostavitvi vsem trem glivam (slike X do Y), z nekaj redkimi izjemami.

Pri določanju tlačne trdnosti smo ugotovili, da je le-ta obratno sorazmerna s časom izpostavitve glivam Hf in Av, medtem ko Sp nima negativnega vpliva na tlačno trdnost izpostavljenih vzorcev, kar so pred nami ugotovili že Schmidt (2006) ter Humar in sod. (2008).

5.2 SKLEPI

Rezultati raziskave za diplomsko nalogo kažejo, da se z uporabo gliv lahko ponovno vzpostavijo vrzeli v pikenjskih membranah, kar potrjuje našo prvo delovno hipotezo. Pri tem je bila najbolj uspešna gliva *Hypoxylon fragiforme*.

Do neke mere smo potrdili tudi tezo, da se z daljšanjem časa izpostavitve boljša impregnabilnost, vendar pa je tu potrebno poudariti razlike med delovanjem različnih gliv, kot tudi razlike pri navzemu med impregnacijskima sredstvoma.

Ugotovili smo tudi, da se mehanske lastnosti lesa s časom izpostavitve slabšajo in so pri vzorcih z obema razkrojevalkama že po enem mesecu občutno slabše kot pri kontrolnih vzorcih, medtem ko modrivka ne vpliva bistveno na mehanske lastnosti, s tem pa je žal povezan tudi navzem, ki prav tako ni bistveno izboljšan. V nadaljnjih raziskavah bi bilo potrebno preizkusiti še daljša obdobja izpostavitve glivi *Sclerophoma pithyophila*, saj menimo, da v do sedaj preizkušenih obdobjih še ni dosegla svojega optimalnega učinka.

Antrodia vaillantii glede na dobljene rezultate ni gliva primerna za biovrezovanje. V krajših obdobjih izpostavitve nima dovoljšnjega učinka na izboljšanje impregnabilnosti, v daljših obdobjih pa ima že prevelik negativen učinek na mehanske lastnosti izpostavljenega lesa.

Vsi podatki nam torej nakazujejo na potencialno uporabni kompromis med izboljšanjem impregnabilnosti in ohranitvijo mehanskih lastnosti za glivo *Hypoxylon fragiforme* s trajanjem izpostavitve okoli dveh tednov, kjer je izkazala najboljše rezultate za obe preizkušeni impregnacijski sredstvi.

6 POVZETEK

Omejena naravna odpornost je težava večine evropskih lesnih vrst, smreka pa je tista, ki je v našem prostoru najpomembnejša. Ker je dovolj globoko in enakomerno impregnacijo skozi presek pri smrekovem lesu težko doseči, smo se lotili reševanja te težave na biotehnološki način – z biovrezovanjem.

Znano je, da glive razkrajajo les s čimer v mnogih pogledih poslabšajo njegovo kakovost (trdnost), z istim pojavom pa so povezane tudi potencialne prednosti (povečanje navzema). Zato smo raziskali, kako različne glive vplivajo na impregnabilnost smrekovega lesa skozi različna obdobja izpostavitve in kako se s časom spreminja tlačna trdnost izpostavljenega lesa. Za ta namen smo smrekove vzorce izpostavili trem različnim glivam za tri različno dolga obdobja, nato pa izmerili izgubo mase, navzem impregnacijskih sredstev ter tlačno trdnost posameznih vzorcev.

Ugotovili smo, da je med tremi preizkušenimi glivami za biovrezovanje najprimernejša gliva *Hypoxylon fragiforme*, in sicer v 15 dneh izpostavitve, potencialno tudi še po 30 in 45 dneh, vendar le za nenosilne lesene izdelke kot so vrtno pohištvo, ograje, opaž, itn.

Po 15 dneh izpostavitve glivi *H. fragiforme* se mokri navzem Silvanolina® pri vlažnih vzorcih po vakuumsko-tlačnem postopku v primerjavi s kontrolnimi vzorci poveča za 126,4 % $\pm$ 23,3 % (povprečna vrednost $\pm$ standardni odklon), mokri navzem emulzije polietilenskega voska Poligen® WE 1 pri vlažnih vzorcih in istem postopku pa se poveča za 325,5 % $\pm$ 73,2 % pri čemer je tlačna trdnost ostala nespremenjena.

Za 30 dnevno obdobje je navzem vlažnih vzorcev za isti postopek pri Silvanolinu za 212,6 % $\pm$ 23,7 % večji od navzema kontrolnih vzorcev, pri emulziji voska pa kar za 825,8 % $\pm$ 82,1 % večji od navzema kontrolnih vzorcev, tlačna trdnost pa je v tem primeru padla s 74,0 N/mm² padla na 52,9 N/mm².

S tem lahko trdimo, da je raziskava potrdila našo hipotezo, da lahko z uporabo gliv dosežemo boljšo impregnacijo smrekovega lesa, z dovolj kratkim časom izpostavitve glivam pa smo ohranili tudi zeleno tlačno trdnost samega lesa.

7 VIRI

- Acda M. N., Morrell J. J., Levien K. L. 2001. Supercritical fluid impregnation of selected wood species with tebuconazole. *Wood Science and Technology*, 35: 127-136.
- Arsenault R. D. 1973. Factors influencing effectiveness of preservative systems. V: *Wood Deterioration and its Preservative Treatments: Degradation and Protection of Wood Volume II*. Nicholas D.D. (ed.). New York, Syracuse University Press: 121-278.
- Bergman O. 1984. Biological methods to improve permeability of softwood - Report No. 157. Uppsala, Sweden.
- Booker R. E., Evans J. M. 1994. The effect of drying schedule on the radial permeability of *Pinus radiata* D. Don. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52, 3: 150-156.
- Božičko I. 2007. Tvoriva (5. dec. 2007) http://www.ivanbo.org/prof/images/1_zgradles.pdf (20. avg. 2010)
- Burdell C. A., Barnett J. H. 1969. Pilot Plant Evaluation of Shock-Wave Pressure Treatments. *Proc. Am. Wood-Preservers' Assoc.*, 65: 174-189.
- ChemCor. 2010. About wax. (20. okt. 2008) <http://www.chemcor.net/wax%20types,vegetable%20wax.htm> (19. avg. 2010)
- Cobham P., Vinden, P. 1994. The treatment of radiata pine heartwood: A problem revisited. *Proceedings International Treated Pine Conference*. NZ Timber Industry Federation.
- Cobham P., Vinden P. 1995. The use of pressure cycling to improve heartwood penetration in *Pinus radiata* (D. Don). *International Research Group on Wood Preservation*. IRG/WP 95-40050.
- Cooney J. J., De Rome L., Laurence O. S., Gadd G. M. 1989. Effects of organotins and organoleads on yeasts. *New Phytologist*, 61, 2: 214-237.
- Crawford D. M., DeGroot R. C., Watkins J. B., Greaves H., Schmalzl K. J., Syers T. 2000. Treatability of U.S. Wood Species With Pigment-Emulsified Creosote. *Forest Products Journal*, 50, 1: 29-35.
- Cyberlipid. 2010. Waxes and other esters. (9. jul. 2010) <http://www.cyberlipid.org/wax/wax0001.htm> (19. avg. 2010)
- Čufar K. 2006. Anatomija lesa: univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- Ellwood E. A., Eckland B. A. 1959. Bacterial attack of pine logs in pond storage. *Forest Products Journal*, 9, 9: 283-292.
- European commission. 2010. Creosote Stakeholder Consultation (19. apr. 2010). <http://ec.europa.eu/environment/biocides/creosote.htm> (19. avg. 2010)

- Flynn K. A., Goodell B. S. 1994. Efficacy of pressure treating northern red spruce with CCA using the pulsation process. *Forest Products Journal*, 44, 10: 47-49.
- Foncepi. 2010. Carnauba. <http://www.foncepi.com/eng/products.php> (19. avg. 2010)
- Freeman M. H., Obanda D. N., Shupe T. F. 2007. Permethrin: A Critical Review of an Effective Wood Preservative Insecticide. International Research Group on Wood Protection. IRG 07-30413.
- Gadd, G. M. 1993. Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytologist*, 64(2), 25-60.
- Garai M. R., Sanchez I. C., Garcia R. T., Rodriguez A. M., Vilchez C., Hidalgo-Alvarez R. 2005. Study on the effect of raw material composition on water-repellent capacity of paraffin wax emulsions on wood. *Journal of dispersion Science and Technology*, 26: 9-16.
- Gjovik L. R. 1983. Treatability of southern pine, Douglas-fir and Engelmann spruce heartwood with ammoniacal copper arsenate and chromated copper arsenate. *Proc. Am. Wood Preservers' Assoc.*, 79: 18-30.
- Graham R. D., Miller D. J., Kunesch R. H. 1969. Pressure treatment and strength of deeply perforated Pacific Coast Douglas-fir poles. *Proc. Am. Wood Preservers' Assoc.*, 65: 234-242.
- Greco M. A., Hrab D. I., Magner W., Kosman D. J. 1990. Cu, Zn super oksid dismutase and copper deprivation and toxicity in *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal Of Bacteriology*, 37, 5: 317-325.
- Grosser D., Teetz W. 1985. *Einheimische Nutzhölzer (Loseblattsammlung). Vorkommen, Baum- und Stammform, Holzbeschreibung, Eigenschaften, Verwendung.* Central Marketinggesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft m.b.H. Und Arbeitsgemeinschaft Holz e.V.
- Gupta U. 1979. *Copper in the environment - Part 1.* New York, John Wiley & Sons: 215 str.
- Heinrichs F. L. 2003. Montan wax. V: *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry.* Bhonet M. (ed.). Vol. 39, 3rd edition. Weinheim, Wiley-VCH: 154-159.
- Hudson M. S., Hendriksson S. T. 1956. The oscillating pressure method of wood impregnation. *Forest Products Journal*, 6, 10: 381-386.
- Hughes A. S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis. London, Imperial College of Science, Technology and Medicine: 313 str.
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes - jutri. *Revija Les*, 56, 2: 184-189.
- Humar M. 2008. Bela hišna goba - Gliva, ki razkraja tudi zaščiten les. *LesWood*, 60, 2: 77.
- Humar M. 2009a. Zaščita lesa – kam gremo? V: *Gradnja z lesom, izziv in priložnost za Slovenijo.* Kitek-Kuzman M. (ur.). Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta: 309 str.
- Humar M. 2009b. Ogljena kroglica ali Jagodasti skorjeder. *LesWood*, 61, 9-10: 429.

- Humar M., Pohleven F. 2004. Fungicidne lastnosti 50 let starega odpadnega zaščitenega lesa. *Revija Les*, 56, 10: 317-320.
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. *Revija Les*, 57, 3: 57-62.
- Humar M., Pohleven F. 2006. Solution for wood preservation. No. WO 2006/031207 A1. Geneva: World intellectual property organisation
- Humar M., Pohleven F., Amartei S. A., Šentjurs M. 2004. Efficacy of CCA and Tanalith E treated pine fence to fungal decay after ten years in service. *Wood Research*, 49, 1: 13-20.
- Humar M., Vek V., Bučar B. 2008. Properties of blue-stained wood. *Drvena industrija*, 59, 2: 75-79.
- Humar M., Šentjurs M., Amartei S. A., Pohleven F. 2005. Influence of acidification of CCB (Cu/Cr/B) impregnated wood on fungal copper tolerance. *Chemosphere*, 58, 6: 743-749.
- Humphrey D. G. 2002. The Chemistry of Chromated Copper Arsenate Wood Preservatives. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 22, 1: 1-40.
- Jermer J., Ekvall A., von Bahr B., Tullin C. 2004. Waste wood management in Sweden - an update. Final Workshop COST Action E22. Lisboa, Environmental Optimisation of Wood Protection: 7 str.
- Kayihan F. 1992. Method of perfusing a porous workpiece with a chemical composition using co-solvents. US Patent 5,094,892.
- Kervina-Hamović L. 1989. Patologija lesa – lesna entomologija. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 173 str.
- Kumar S., Morrell J. J. 1989. Moisture content of western hemlock: influence on treatability with chromated copper arsenate type C. *Holzforschung*, 43, 4: 279-280.
- Lebow S. T., Morrell J. J. 1993. A comparison between high and conventional incision densities for improving preservative treatment of Douglas-fir heartwood lumber. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 93-40009.
- Lebow S. T., Morrell J. J. 1993. Effect of steaming in treatability of Douglas-fir heartwood with sodium octaborate tetrahydrate. *Forest Products Journal*, 43, 4: 35-38.
- Lehringer C., Hillebrand K., Richter K., Arnold M., Schwarze F. W. M. R., Militz H. 2010. Anatomy of bioincised Norway spruce wood. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64, 5: 346-355.
- Leiß B. 1996. Holz natürlich schützen. Heidelberg, C.F. Müller Verlag: 153 str.
- Lesar B., Petrič M., Kričej B., Humar M. 2009. Voski in njihova uporaba v lesarstvu / Waxes and their applications in wood technology. *LesWood*, 61, 5: 188-194.

- Lesar B., Pohleven F., Humar M. 2009. Uporaba voskov za izboljšanje vodoodbojnosti in trajnosti lesa / Use of wax emulsions for improvement of water-repellency and wood durability. *LesWood*, 61, 7: 263-268.
- Lesar B., Zupančič M., Humar M. 2008. Mikroskopska analiza lesa impregniranega z vodno emulzijo montana voska. *LesWood*, 60, 9: 320-326.
- Lukens R. J. 1971. *Chemistry of fungicidal action*. London, Chapman and Hall: 185 str.
- Mai C., Kües U., Militz H. 2004. Biotechnology in the wood industry. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63: 477-494.
- Matsunaga H., Kataoka Y., Kiguchi M., Evans P. 2010. Copper nanoparticles in southern pine wood treated with a micronised preservative: Can nanoparticles penetrate the cell walls of tracheids and ray parenchyma? *International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30547*.
- Matthies L. 2001. Natural montan wax and its raffinates. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103: 239-248.
- Morrell J. J., Morris P. I. 2002. Methods for improving preservative penetration into wood: a review. *International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 02-40227*.
- Morrell J. J., Schneider P. F. 1994. Through boring of poles for improving treatment: Distribution of preservative and effect on performance. *Proc. Am. Wood Preservers' Assoc.*, 90: 317-324.
- Morris P. I. 1991b. Effect of treating schedule on double-density incised spruce-pine-fir. *Forest Products Journal*, 41, 6: 43-46.
- Morris P. I. 1991a. Improved Preservative treatment of spruce-pine-fir at higher moisture contents. *Forest Products Journal*, 41, 11/12: 29-32.
- Morris P. I., McFarling S. M., Zahora A. 2002. Treatability of refractory species with amine amine/ammoniacal formulations of ACQ. *Forest Products Journal*, 52, 10: 37-42.
- Morris P. I., McFarling S. M., Hartley I. D., Avramidis S., Ruddick J. N. 1998. Drying for improved heartwood permeability. Report prepared for Science Council of British Columbia. Vancouver, Forintek Canada Corp.: 23 str.
- Murphy R. J. 1994. Vapor phase treatments for wood products. *Wood Preservation in 90's and beyond, Proceedings No. 7308*. Madison, Forest Products Society: 83-88.
- Murphy R. J., McQuillan P., Jermer J., Peek R. D. 2004. Preservative treated wood as a component in the recovered wood stream in Europe – A Quantitative and qualitative review. *Thessaloniki, Management of recovered wood recycling, bioenergy and other options*: 169-189.
- Nair H. U., Simonsen J. 1995. The pressure treatment of wood with sonic waves. *Forest Products Journal*, 45, 9: 59-64.

- Nicholas D. D., Thomas R. J. 1968a. Influence of steaming on the ultrastructure and permeability of loblolly pine. *Forest Products Journal*, 18, 1: 57-59.
- Nicholas D. D., Thomas R. J. 1968b. The influence of enzymes on the structure and permeability of loblolly pine. *Proc. Am. Wood Preservers' Assoc.*, 64: 1-7.
- Pallaske M. 2006. The late notification of DCOIT for PT 8, an important contribution to the development of full organic wood preservatives for use class 4. Brussel, COST e37: 12 str.
- Panek M., Reinprecht L., Babiak M. 2003. Improving of spruce wood impregnability with *Bacillus subtilis* and *Trichoderma viride*. Zvolen, Faculty of Wood Sciences and Technology: 11 str.
- Petersson A. V., Gustafson L. M., Nordblad M., Börjesson P., Adlercreutz P. 2005. Wax esters produced by solvent-free energy-efficient enzymatic synthesis and their applicability as wood coatings. *Green Chemistry*, 7: 837-843.
- Petrič M. 1994. Sinteza, karakterizacija in biološka učinkovitost karboksilatov bakra z višjimi maščobnimi kislinami in njihovih derivatov. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani: 108 str.
- Petrič M. 2000. Natural oils and waxes for surface protection of wood. In International conference Ecological, biological and medical furniture - fact and misconceptions. Zagreb, Šumarski fakultet: 6 str.
- Peylo A., Willeitner H. 2001. Assessment of Borates as Wood Preservatives. *European Journal of Wood and Wood Products*, 58, 6: 476-482.
- Plut S. 2010. Vosek. Čebelarska zveza Slovenije. http://www.czs.si/cebele_pridelki_vosek.php (19. avg. 2010)
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries - summary of the answers to the questionnaire. Brussel, COST E2: 2 str.
- Preston A. 2000. Wood preservation - Trends of today that will influence the industry tomorrow. *Forest Products Journal*, 50, 9: 12-19.
- Rak J. R. 1975. Penetration by and stability of copper-chrome-arsenic wood preservatives. Environment Canada, Forest Service. Eastern Forest Products Laboratory, Information report OPX 87E: 12 str.
- Rayner A., Boddy L. 1988. Fungal decomposition of wood: Its biology and ecology. Chichester, John Wiley & Sons Inc.: 587 str.
- Richardson B. A. 1993. Wood Preservation. Second edition. London, Taylor & Francis: 226 str.
- Richardson H. W. 1997. Copper Fungicides/Bactericides. V: Handbook of copper compounds and applications. Richardson H. W. New York, Marcell Decker Inc.: 93-122.

- Rosner B., Mesner K., Tucker E., Bruce A. 1998. Improved preservative penetration of spruce after pre-treatment with selected fungi: Fungal pre-treatment of pole sections. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 98-40117.
- Rowell R. M., Banks W. B. 1985. Water Repellency and Dimensional Stability of Wood. United States Department of Agriculture, Forest Service. Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-50: 24 str.
- Schmidt O. 2006. Wood and Tree Fungi: Biology, Damage, Protection, and Use. Czeschlik D., Schlitzberger A.(eds.). Heidelberg, Springer-Verlag Berlin: 334 str.
- Schwarze F. W. M. R., Schubert M. 2009. Enhanced uptake of wood modification agents in 'bioincised' wood. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 09-40445.
- SpecialChem. 2010. Wax Emulsions Center.
<http://www.specialchem4coatings.com/tc/wax/index.aspx?id=waxes> (19. avg. 2010)
- Svensson I. G., Hagglund G., Johansson I., Banks W. B. 1987. Water based repellents for treatment wood. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 87-3446.
- Tsunoda K., Nagashima K., Takahashi M. 1997. High tolerance of wood-destroying brown-rot fungi to copper-based fungicides. Material und Organismen, 31, 1: 31-44.
- Usta I. 2005. A review of the configuration of bordered pits to stimulate the fluid flow. International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 05-40315.
- Vek V., Humar M., Bučar B. 2009. Mehanske in kemijske spremembe lesa, diskoloriranega zaradi delovanja gliv modrivk. LesWood, 61, 3: 90-95.
- Warth A. H. 1959. The chemistry and Technology of Waxes. Vol. 82, Second edition. New York, Reinhold Publishing cooperation: 519 str.
- Weissenfeld, P. 1988. Holzschutz ohne gift? Staufen bei Freiburg, Ökobuch: 190 str.
- Wolfmeier U. 2003. Waxes. V: Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. Bhonet M. (ed.). Vol. 39, 3rd edition. Weinheim, Wiley-VCH: 136-161.
- Woodward B., De Groot R. 1999. Tolerance of Wolfiporia cocos isolated to copper in agar media. Forest Products Journal, 49, 3: 87-94.
- Zabel R. A. 1954. Variations in preservative tolerance of wood-destroying fungi. Forest product research society journal, 4, 2: 166-169.
- Zhang J., Kamdem D. P. 2000. Interactions of copper-amine with southern pine: retention and Migration. Wood and Fibre Science, 32, 4: 332-339.

ZAHVALA

Zahvaljujem se Boštjanu Lesarju za pomoč pri praktičnem delu diplomske naloge in za pomoč s strokovnimi nasveti.

Posebna zahvala gre mentorju izr. prof. dr. Mihi Humarju za njegov čas, znanje in izkušnje, ter za spodbudo in kritike pri pisanju diplomskega dela.

Hvala tehniški sodelavki Andreji Žagar za pomoč v laboratoriju.

Za recenzijo diplomske naloge se zahvaljujem prof. Nini Gunde – Cimerman.

In nenazadnje velika zahvala mojim najbližjim za podporo pri doseganju zastavljenih ciljev.

Hvala vsem.

PRILOGE

PRILOGA A

Preglednica z vsemi pomembnejšimi podatki in rezultati

Gliva	čas izpostavitve	Stanje lesa	Tip impregnacije	Sredstvo	Povprečje od navzema	Povprečje od izguba mase	Povprečje od tlačna trdnost [N/mm ²]
Hypoxylon fragiforme	45	moker	V	Silvanolin	7,78		
				Poligen WE 1	5,43		
			V-T	Silvanolin	11,09		
				Poligen WE 1	10,27		
		suh	V	Silvanolin	8,47	3,5%	60,7
				Poligen WE 1	5,31	2,8%	64,1
			V-T	Silvanolin	12,29	3,9%	53,2
				Poligen WE 1	11,02	4,1%	52,7
	30	moker	V	Silvanolin	13,80		
				Poligen WE 1	12,04		
			V-T	Silvanolin	12,80		
				Poligen WE 1	13,46		
		suh	V	Silvanolin	15,67	3,3%	43,2
				Poligen WE 1	13,05	3,3%	57,2
			V-T	Silvanolin	16,14	3,2%	50,5
				Poligen WE 1	12,51	3,2%	56,7
	15	moker	V	Silvanolin	7,28		
				Poligen WE 1	4,57		
			V-T	Silvanolin	7,61		
				Poligen WE 1	5,31		
		suh	V	Silvanolin	6,56	1,2%	74,3
				Poligen WE 1	5,05	1,2%	77,2
			V-T	Silvanolin	8,29	1,2%	71,7
				Poligen WE 1	6,67	1,3%	72,8
Antrodia vaillantii	45	moker	V	Silvanolin	5,03		
				Poligen WE 1	0,90		
			V-T	Silvanolin	9,93		
				Poligen WE 1	3,98		
		suh	V	Silvanolin	5,55	3,2%	65,6
				Poligen WE 1	1,26	2,9%	49,6
			V-T	Silvanolin	9,85	2,7%	48,9
				Poligen WE 1	4,63	4,2%	47,9
	30	moker	V	Silvanolin	7,58		
				Poligen WE 1	5,61		
			V-T	Silvanolin	7,96		
				Poligen WE 1	4,78		
		suh	V	Silvanolin	11,50	3,5%	48,7
				Poligen WE 1	3,93	2,5%	58,6
			V-T	Silvanolin	12,00	2,8%	66,6
				Poligen WE 1	5,51	2,8%	61,0
	15	moker	V	Silvanolin	1,97		
				Poligen WE 1	0,74		
			V-T	Silvanolin	2,88		
				Poligen WE 1	2,00		
		suh	V	Silvanolin	2,59	1,1%	71,9
				Poligen WE 1	1,17	1,1%	75,6
			V-T	Silvanolin	4,18	1,0%	79,5
				Poligen WE 1	2,13	0,9%	75,3
Sclerophoma pityophila	60	moker	V	Silvanolin	-0,06		
				Poligen WE 1	-0,35		
			V-T	Silvanolin	3,17		
				Poligen WE 1	0,79		
		suh	V	Silvanolin	1,57	0,0%	80,7
				Poligen WE 1	0,81	-0,3%	76,2
			V-T	Silvanolin	5,58	0,0%	81,8
				Poligen WE 1	2,29	-0,4%	80,6
	45	moker	V	Silvanolin	-0,13		
				Poligen WE 1	-0,24		
			V-T	Silvanolin	3,16		
				Poligen WE 1	0,69		
		suh	V	Silvanolin	1,50	0,4%	67,6
				Poligen WE 1	0,95	0,0%	64,9
			V-T	Silvanolin	7,61	0,4%	83,4
				Poligen WE 1	1,88	0,2%	75,7
	30	moker	V	Silvanolin	2,93		76,9
				Poligen WE 1	0,85		
			V-T	Silvanolin	4,09		
				Poligen WE 1	1,32		101,6
		suh	V	Silvanolin	7,07	0,1%	87,5
				Poligen WE 1	2,26	0,0%	86,3
			V-T	Silvanolin	8,53	0,2%	88,6
				Poligen WE 1	2,58	-0,1%	76,1
KONTROLA	(blank)	suh	V	Silvanolin	0,79	0,0%	72,3
				Poligen WE 1	0,56	0,0%	67,4
			V-T	Silvanolin	6,02	0,0%	78,9
				Poligen WE 1	1,63	0,0%	77,8