

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jaka LEVANIČ

**UGOTAVLJANJE FUNGICIDNIH LASTNOSTI LESA
IMPREGNIRANEGA Z GLINO**

DIPLOMSKI PROJEKT
UNIVERZITETNI ŠTUDIJ 1. STOPNJA

**DETERMINATION OF FUNGICIDAL PROPERTIES OF CLAY
TREATED WOOD**

B.SC. THESIS
ACADEMIC STUDY PROGRAMMES

LJUBLJANA, 2012

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Franca Pohlevna ter prof. dr. Miha Humarja za recenzenta.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Jaka Levanič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Du 1
DK UDK 630*841.1
KG les/zaščita lesa/impregnacija/glina/lesne glive
AV LEVANIČ, Jaka
SA POHLEVEN, Franc (mentor)/ HUMAR, Miha (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2012
IN UGOTAVLJANJE FUNGICIDNIH LASTNOSTI LESA IMPREGNIRANEGA Z GLINO
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP X, 38 str., 8 pregl., 24 sl., 26 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Neodporne lesne vrste, ki v naših gozdovih prevladujejo in se uporabljajo v konstrukcijske namene, je potrebno zaščititi in tako preprečiti morebitne poškodbe zaradi delovanja gliv ali insektov. V lesni panogi obstaja več vrst biocidov, ki so učinkoviti, vendar lahko les, zaščiten s temi sredstvi, škodljivo vpliva na človeka in okolje. Zato smo se v diplomski nalogi usmerili v okolju popolnoma prijazen način zaščite lesa z glino. Preučili smo delovanje gline, kot impregnacijsko sredstvo proti glivam, v skladu s standardom EN 113:2004. Vzorce smrekovine (*Picea abies*) smo vakuumsko impregnirali z različnimi koncentracijami vodne suspenzije gline in jih izpostavili delovanju dveh vrst gliv rjave trohnobe to je navadni tramovki (*Gloeophyllum trabeum*) ter beli hišni gobi (*Antrodia vaillantii*). Na podlagi izgube mase smo ovrednotili učinkovitost zaščite z glino. Uporabljene koncentracije suspenzij se v nobenem primeru niso izkazale kot učinkovito sredstvo, saj so bili odstotki izgube mase v vseh primerih zelo podobni kontrolnim, prav tako tudi statistična analiza ni pokazala bistvenih razlik. V primeru navadne tramovke smo zabeležili izgubo okoli 30 %, pri beli hišni gobi pa le okoli 7 %. Ker pa so bili vsi vzorci enako razkrojeni, smo izločili kakršenkoli vpliv gline na delovanje gliv.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du 1
DC UDK 630*841.1
CX wood/wood protection/pressure treatment/clay/wood fungi
AU LEVANIČ, Jaka
AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/ HUMAR, Miha (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Department of wood science and technology
PY 2012
TI DETERMINATION OF FUNGICIDAL PROPERTIES OF CLAY TREATED WOOD
DT Graduation thesis (University studies)
NO X, 38 p., 8 tab., 24 fig., 26 ref.
LA sl
AL sl/en
AB The majority of wood species in Slovenia are prone to fungal or insect attack, therefore they need to be protected in order to be used in construction applications, where we want to minimize damage caused by insects or fungi. In the wood industry there are many chemical preservatives that are efficient at protecting wood, although, wood treated with these products may present a potential hazard, as some preservatives are hazardous to the environment. In this graduation thesis we focused on researching a material that may exhibit fungicidal properties and be completely harmless to the environment, clay. We studied the fungicidal properties of clay according to the standard EN 113:2004. Norway spruce samples were pressure treated with different concentrations of a clay suspension in water and exposed to two types of brown rot fungi, *Gloeophyllum trabeum* and *Poria vaillantii*. Based on sample weight loss we determined the effectiveness of clay as a wood preservative. Our study shows that clay is an ineffective wood preservative as none of the samples showed any improvement with respect to the control sample. In the case of *G. trabeum* the weight loss was around 30% with no significant deviation in any of the samples. *P. vaillantii* samples showed a lesser degree of degradation, only around 7%, with only minimal deviation in any of the samples.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic.....	VII
Kazalo slik.....	VIII
Okrajšave in simboli	X
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.2 CILJI NALOGE	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 NARAVNA ODPORNOST LESA	3
2.2 LES SMREKE	3
2.3 BIOCIDI	4
2.4 KEMIČNA ZAŠČITA LESA	5
2.4.1 Kratka zgodovina kemične zaščite	5
2.4.2 Standardni postopki kemične zaščite	6
2.5 NANOBAKER IN GLINA V ZAŠČITI LESA	7
2.5.1 Komercialni pripravki na osnovi nano-bakra	7
2.5.2 Fungicidni potencial nanodelcev gline	7
2.5.3 Teoretične osnove uporabljenih analitskih metod	10
2.6 GLIVNI RAZKROJ LESA	11
2.6.1 Razkroj pektina	11
2.6.2 Razkroj hemiceluloz	11
2.6.3 Razkroj celuloze	12
2.6.4 Razkroj lignina	13
2.7 GLIVE	15
2.7.1 Glive rjave trohnobe	15
2.7.1.1 Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)	16
2.7.1.2 Bela hišna goba (<i>Antrodia vaillantii</i>)	16
2.7.2 Glive bele trohnobe	17
3 MATERIAL IN METODE	18
3.1 MATERIALI	18
3.1.1 Lesni vzorci	18
3.1.2 Glive	18
3.1.3 Suspenzija gline	19
3.2 METODE	19
3.2.1 Določanje fungicidnega delovanja (SIST EN 113:2004)	19
3.2.1.1 Priprava materiala	19
3.2.1.2 Priprava hranljivih gojišč	21
3.2.1.3 Inokulacija hranilnih gojišč	22
3.2.1.4 Izpostavitve vzorcev glivam razkrojevalkam	22
3.2.2 Statistična obdelava podatkov	25
3.2.3 Shema eksperimenta	26
4 REZULTATI	27
4.1 XRF ANALIZA GLINE	27

4.2	MASA VZORCEV	28
4.3	SUH NAVZEM IMPREGNACIJSKEGA SREDSTVA	29
4.4	VLAŽNOST VZORCEV PO IZPOSTAVITVI	31
4.5	IZGUBA MASE PO 16 TEDENSKI IZPOSTAVLJENOSTI GLIVAM	32
4.5.1	Izguba mase po izpostavitvi navadni tramovki	32
4.5.2	Izguba mase po izpostavitvi beli hišni gobi	33
4.5.3	Povprečne vrednosti in standardni odklon izgub mase	34
4.6	HITROST PRERAŠČANJA VZORCEV	35
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	36
5.1	RAZPRAVA	36
5.2	SKLEPI	38
6	POVZETEK.....	39
7	VIRI.....	40
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Stopnja naravne odpornosti za jedrovino izbranih lesnih vrst (DIN EN 350-2, 1994).....	3
Preglednica 2: Razdelitev pesticidov glede na ciljni organizem (Humar, 2012a)	5
Preglednica 3: Klasifikacija filosilikatnih glin (Bailey, 1980).....	9
Preglednica 4: V eksperimentu uporabljene vrste gliv	18
Preglednica 5: Uporabljene koncentracije pripravka na osnovi gline.....	19
Preglednica 6: Struktura eksperimenta.....	26
Preglednica 7: Vrednosti suhih navzemov za različne koncentracije pripravkov.....	30
Preglednica 8: Povprečne vrednosti izgube mase s standardnim odklonom.....	34

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Prostori med lesenimi elementi so zapolnjeni z glino (foto: F. Pohleven)	2
Slika 2: Struktura filosilikatov (Giannelis in sod., 1999).....	8
Slika 4: Shema razgradnje hemiceluloze (Schmidt, 2006)	12
Slika 5: Kemijska struktura celuloze (Cronk, 2012)	12
Slika 6: Shema razgradnje celuloze (Schmidt, 2006)	13
Slika 7: Makromolekula lignina (povzeto po Schmidt, 2006)	14
Slika 8: Navadna tramovka (Lindsey, 2007).....	16
Slika 9: Micelij bele hišne gobe (Huckfeldt, 2004)	17
Slika 10: Obteženi vzorci pripravljeni na postopek vakuumске impregnacije	20
Slika 11: Vakuumска komora za impregnacijo vorcev.....	21
Slika 12: Kozarec z vzorci v gojitveni komori, vatni filter na sliki ni viden	22
Slika 13: Preraščeni vzorci izpostavljeni beli hišni gobi	23
Slika 14: Preraščeni vzorci izpostavljeni navadni tramovki	24
Slika 15: Mokri in suhi vzorci po izpostavitvi Beli hišni gobi	24
Slika 16: Mokri in suhi vzorca po izpostavitvi Navadni tramovki	25
Slika 17: Struktura podatkov pripravljenih za statistično obdelavo.....	25
Slika 17: Spektrogrami XRF analize gline.....	28
Slika 18: Povprečne teže začetnih vzorcev po skupinah.....	29
Slika 19: Suh navzem zaščitnega sredstva v gramih, glede na koncentracijo zaščitnega sredstva	30
Slika 20: Vlažnost vzorcev po 16 tedenski izpostavljenosti glivam	31
Slika 21: Odstotek izgube mase v odvisnosti od koncentracije impregnacijskega sredstva po 16 tedenski izpostavitvi delovanju <i>G. trabeum</i>	32
Slika 22: Odstotek izgube mase v odvisnosti od koncentracije impregnacijskega sredstva po 16 tedenski izpostavitvi delovanju <i>A. vaillantii</i>	33

Slika 23: Začetna faza preraščanja micelija, levo tretirani, desno kontrolni vzorci, razlika v preraščanju je očitna (Foto: F. Pohleven)	35
Slika 24: Primerjava vrednosti izgube mase navadne tramovke in bele hišne gobe.....	36

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

PCP	Pentachlorophenol – Pentaklorofenol
DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane – Diklorodifeniltrikloroetan
2,4,D	2,4 – Dichlorophenoxyacetic acid – 2,4 – Diklorofenoksiocetna kislina
CCA	Biocidni proizvod na osnovi Bakrovih Kromovih in Arzenovih spojin (Copper Chromium Arsenic)
EDAX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (tudi EDS ali EDX)
CCB	Biocidni proizvod na osnovi Bakrovih Kromovih in Borovih spojin (Copper Chromium Boron)
ACQ	Alkaline Copper quat – Baker etanolaminski biocidni proizvod na osnovi bakrovih spojin, etanolamina in kvartarnih amonijevih spojin
XRF	X-Ray fluorescent spectrometer – Rentgenski fluorescenčni spektrometer
Gt2	<i>Gloeophyllum trabeum</i> – navadna tramovka
Pv2	<i>Antrodia vaillantii</i> – bela hišna goba
PDA	Potato Dextrose Agar – Krompirnji glukozni agar
TMB	Trimethyl bromide – Trimetil bromid

1 UVOD

Slovenija je z lesom bogata država, saj kar 58,5 % njene površine pokrivajo gozdovi (Matjašič in sod., 2011). Vendar pa zaradi geografske lege pri nas uspevajo predvsem manj do zmerne odporne lesne vrste. Večino lesa v naših gozdovih predstavljajo manj odporne smreka (*Picea abies*), jelka (*Abies alba*) in bukev (*Fagus sylvatica*), ki skupaj predstavljajo 70 odstotkov naše lesne zaloge (Matjašič in sod., 2011). Smreka in jelka predstavljata najpomembnejši lesni vrsti za konstrukcijske namene, vendar je njuna uporaba pogojena z njuno slabo odpornostjo, saj sta podvrženi okužbam z lesnimi glivami in napadu ksilofagnih insektov.

Zaradi slabe odpornosti lesnih vrst na škodljivce, se je skozi zgodovino razvijala kemična zaščita lesa, s katero so ljudje povečevali trajnost lesnih izdelkov. Sčasoma so se iz slabo delujočih pripravkov, kot so razna olja, razvila vedno bolj toksična in hkrati tudi bolj učinkovita sredstva za zaščito lesa, ki so bila strupena tako za škodljivce, kot tudi za ljudi. Lindan in PCP sta izjemno učinkoviti sredstvi za zaščito lesa, vendar po današnjih standardih nesprejemljiva zaradi škodljivih učinkov na zdravje ljudi (Humar, 2012b). Z boljšim poznavanjem učinkov na človeško zdravje, se je v zadnjih desetletjih začelo iskanje biocidov, ki so specifični glede na škodljivce tako, da delujejo izključno na ciljne organizme, oziroma na zelo omejen spekter organizmov.

S klasičnimi biocidi smo tudi po uporabi zaščitenega lesa soočeni z velikim izzivom in sicer, kam z vsem odsluženim lesom, ki v končni fazi lahko predstavlja nevaren odpadek.

Z razmahom okolju prijazne industrije in vedno ostrejšimi okoljevarstvenimi zahtevami morajo tem trendom slediti tudi biocidni proizvodi za zaščito lesa in lesnih izdelkov. Človek je že v preteklosti uporabljal glino za prekrivanje lesa ter zapolnjevanje prostorov med lesenimi elementi (Slika 1). Tako smo se na osnovi teh zgledov v diplomski nalogi osredotočili na uporabo gline, kot naravnega materiala za zaščito lesa, za katerega na podlagi opazovanj starejših stavb domnevamo, da bi lahko deloval kot učinkovito sredstvo za konzerviranje lesa.



Slika 1: Prostori med lesenimi elementi so zapolnjeni z glino (foto: F. Pohleven)

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Zaradi osnovnih lastnosti so nekatere vrste lesa slabo odporne na biotske dejavnike razkroja. S postopkom vakuumске impregnacije pri 85 % podtlaku (0,150 bara), smo beljavo smreke impregnirali s suspenzijami na osnovi naravne gline v petih različnih koncentracijah (1, 5, 10, 15 ter 20 %). Tretirane vzorce smo nato v skladu s standardom EN 113:2004 izpostavili glivam ter določili izgubo mase vzorcev.

1.2 CILJI NALOGE

Preverili smo ali impregnacija s suspenzijo gline vpliva na odpornost beljave smreke proti navadni tramovki (*Gloeophyllum trabeum*) in beli hišni gobi (*Antrodia vaillanti*).

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Višje koncentracije gline naj bi bile bolj učinkovite pri zaščiti lesa pred glivami.

2 PREGLED OBJAV

2.1 NARAVNA ODPORNOST LESA

Naravna odpornost lesa je lastnost, ki jo ima les v naravnem zdravem stanju in označuje odpornost na napad škodljivcev. Naravne odpornosti ne smemo zamenjati s pojmom trajnosti, ki označuje dobo, v kateri les obdrži svoje naravno dane lastnosti. Le-to lahko podaljšujemo z impregnacijo z biocidnimi proizvodi, s katerimi povečamo odpornost lesa (Pohleven, 2011a) (Preglednica 1).

Velike razlike v odpornosti lesa se pojavljajo že v okviru lesa iste drevesne vrste, saj je jedrovina v večini primerov bistveno bolj odporna na biotske dejavnike kot beljava. Razlog za razlike v odpornosti je v kemičnih komponentah, ki se med seboj razlikujejo glede na pozicijo v drevesu, torej v beljavi ali v jedrovini; juvenilnem ali adultnem lesu. Najpomembnejše skupine ekstraktivov v lesu predstavljajo polifenoli, terpeni, maščobne kisline, voski in hlapni ogljikovodiki (Cole, 2006). Vsebnost ekstraktivov in posledično odpornost lesa pa lahko variira tudi znotraj vrste, saj sta vsebnost ekstraktivnih snovi in druge lastnosti lesa odvisni od pogojev rasti, ki jih je imelo drevo (Čufar, 2006). Na odpornost lesa vpliva tudi čas sečnje, saj drevesa posekana v času mirovanja (zimsko sečnja), vsebujejo bistveno manj hranilnih snovi in so manj privlačna za napad škodljivcev, niso pa popolnoma odporna nanje (Pohleven, 2011a).

Preglednica 1: Stopnja naravne odpornosti za jedrovino izbranih lesnih vrst (DIN EN 350-2, 1994)

Stopnja naravne odpornosti	Opis	Trajnost v stiku z zemljo	Lesna vrsta
1	Zelo odporen	Nad 5 let	robinija (1-2), iroko, teak
2	Odporen	3 – 5 let	tisa, pravi kostanj, hrast – dob
3	Zmerno odporen	2 – 3 leta	macesen (3-4), duglazija, bor (3-4), oreh, hrast – cer
4	Malo odporen	1,2 – 3 leta	smreka, jelka, brest
5	Neodporen	1 – 1,2 leta	javor, jelša, breza, topol, bukev, gaber, jesen, lipa

2.2 LES SMREKE

Smrekovina ima neobarvano jedrovino in se v primerjavi z beljavo vizualno slabo ločita. Kljub prisotnosti jedrovine, je vsebnost ekstraktivov zelo nizka, kar naredi les biološko inerten. Odsotnost snovi, ki bi lahko delovale biocidno na določene organizme, je vzrok, da je les smreke slabo odporen na biotske dejavnike, kot so glive razkrojevalke in ksilofagni insekti (Čufar, 2006).

Smrekovina velja tudi za les, ki je nepermeabilen, kar pomeni, da je globina penetracije ob postopkih globinske impregnacije redko globlja od 6 mm. V večini primerov je med 3 in 6 mm (Humar, 2012a). Pri smreki je razlog za to v strukturi lesa, ker iglavci v nasprotju z listavci, nimajo namenskih celic za pretok vode (trahej), zato en tip celic, traheide, opravlja tako prevodno, kot konstrukcijsko funkcijo. Prevajanje vode torej poteka preko traheid, ki so med seboj povezane s piknjami. Permeabilnost lahko zelo poslabša še aspiracija pikenj (Čufar, 2006). Za slabo permeabilne vrste obstajajo postopki, s katerimi lahko permeabilnost povečamo. Gre za mehansko poškodovanje strukture lesa, kar dosežemo z vtiskanjem rež ali vrtanjem majhnih lukenj. Obstajajo pa tudi postopki obdelave z bakterijami. Te mehanske poškodbe povečajo površino lesa, ki je v stiku s tekočim zaščitnim sredstvom, zaradi česar je penetracija globlja (Humar, 2012a).

2.3 BIOCIDI

Biocidi so aktivne snovi v biocidnih proizvodih, namenjene uničevanju, odvracanju, preprečevanju ali kakršnemkoli vplivu na škodljive organizme na kemijski ali biološki osnovi (98/8/EC, 1998).

Biocide delimo v več skupin, ki se razlikujejo glede na ciljni organizem, kemijsko sestavo ali glede na splošno kemijsko sestavo v skupino anorganskih oz. organskih biocidov (98/8/EC, 1998).

Najpogosteje delimo pesticide glede na ciljni organizem (Preglednica 2).

Preglednica 2: Razdelitev pesticidov glede na ciljni organizem (Humar, 2012a)

Ciljna skupina organizmov	Tip pesticida	Tipični predstavniki
<u>Glive</u>	<u>Fungicid</u>	<u>PCP, karbamati, triazoli, bakrove spojine</u>
<u>Insekti</u>	<u>Insekticid</u>	<u>Piretrini, endosulfan, DDT, arzenove spojine</u>
Pršice	Akaricid	Dikofol, proargit, klorfentezin
Pleveli	Herbicid	Alaklor, atrazin, dikvat, mataklor, glifosat
Drevje	Arboricid	Trikloripir, 2,4,D
Nematode	Nematocid	Dikloropropen, klorpikrin
Polži	Limacid	Metaldehid, metiokarb
Glodavci	Rodenticid	Endrin, varfarin, cinkfosfid, bromotiolon
Bakterije	Baktericid (tudi antibiotik)	

V zaščiti lesa sta zanimiva dva tipa pesticidov (podčrtano v preglednici 2), in sicer fungicidi in insekticidi, saj ravno glive in insekti na lesu povzročajo največ škode.

2.4 KEMIČNA ZAŠČITA LESA

2.4.1 Kratka zgodovina kemične zaščite

Od trenutka, ko se je človek zavedel neodpornosti lesa na bitoske dejavnike, je to negativno lastnost poskušal odstraniti ali zmanjšati njen vpliv. Začetki kemične zaščite lesa segajo v čas antike, ko so sicer skromni začetki vseeno začrtali pot za zaščito lesa. Prva zaščitna sredstva so temeljila na naravnih in lahko dostopnih materialih, kot so različna rastlinska olja ter anorganskih snoveh (natrijev seskvikarbonat, natrijev klorid, natrijev sulfat). Prvi so natrijev klorid uporabili Kitajci 3000 let pred našim štetjem, in sicer s potapljanjem lesa v morsko vodo (Richardson, 1993).

Šele z razmahom uporabe lesa za lesene konstrukcije, se je pojavil tudi problem udomačitve nekaterih vrst trohnobe, še posebej problematična je bila siva hišna goba (*Serpula lacrymans*), ki je zunaj ne najdemo in je tako največkrat povezana z notranjimi prostori. Eden najbolj učinkovitih sredstev je bil živosrebrov klorid, ki ga je uporabil že Da Vinci za zaščito slikarskih platen (Humar, 2012a). Prve, za zaščito uporabljene anorganske spojine, so bile dokaj učinkovite, vendar je bila fiksacija v les slaba. Zaradi svoje vodotopne narave, ki je potrebna za vnos učinkovine v les, so bili izdelki zaščiteni s temi sredstvi neprimerni za uporabo v stiku z vodo oz. tam, kjer je povečana vlažnost, saj je prišlo do izpiranja sredstev iz lesa in posledično zmanjšane učinkovitosti. Doba moderne zaščite lesa se začne okoli leta 1832, ko Kyan patentira pripravek na osnovi HgCl_2 in t.i. postopek Kyanizacije.

Šest let kasneje je bil razvit postopek kotelske impregnacije s kreozotnim oljem (Bethelov postopek). V 30-ih letih prejšnjega stoletja je bil razvit eden bolj znanih pripravkov na osnovi bakrovih, kromovih in arzenovih spojin (CCA), ki ga je patentiral Sonti Kamesam (Humar, 2012a).

Po obeh svetovnih vojnah je prišlo do obsežnega razvoja organskih spojin, ki so nastajale kot posledica razvoja bojnih strupov. Nekateri pesticidi so celo direktni derivati bojnih strupov. V zadnjih desetletjih so v področje zaščite lesa ta sredstva prišla iz kmetijstva, kjer so se uporabljala za zatiranje kmetijskih škodljivcev. S povečevanjem uporabe tovrstnih sredstev, ki so bila izredno učinkovita, so se kmalu pojavile težave z vplivi na ljudi. Eden bolj znanih primerov je DDT, ki je bil sintetiziran že davnega leta 1874 in leta 1987 prepovedan v Jugoslaviji. Ponekod po svetu se ta pesticid še vedno uporablja, med drugim tudi v Kanadi.

V 90-ih letih smo bili priča mnogim prepovedim tipičnih zaščitnih pripravkov, saj preprosto niso ustrezali zdravstvenim zahtevam (Humar, 2012a).

2.4.2 Standardni postopki kemične zaščite

Kemična zaščita lesa temelji na vnosu biocidov v les, ki tako postane škodljiv za ciljne organizme. Biocidne pripravke največkrat vnašamo v les s postopki površinskega nanašanja, kar pa ni učinkovito. Le s postopki globinskega vnosa, s katerim dosegamo dobre penetracije in navzeme zaščitnih sredstev, lahko lesne izdelke kvalitetno zaščitimo.

Postopki preventivne zaščite so naslednji (Humar, 2012a):

- Premazovanje
- Brizganje
- Oblivanje
- Potapljanje (hladno ali vroče)
- Plinski postopek (izključno za TMB)
- Postopek dvojnega vakuumu
- Bethellov postopek polnih celic
- Rüpingov postopek praznih celic
- Lowryev postopek praznih celic
- Oscilacijski tlačni postopek
- Superkritični postopek
- Boucherie postopek
- Osmozni postopek
- Royal postopek

V večini primerov v les vnašamo tekoč biocidni proizvod. Omeniti velja še postopka fumigacije, kjer vnašamo zaščitno sredstvo v obliki plina in je primeren za represivno zaščito materialov ter naknadno zaščito z bandažiranjem, kjer nanese zelo viskozno obliko zaščitnega sredstva (»pasta«), nakar pride do pojava difuzije, saj sredstvo počasi prehaja iz zunanosti v notranjost izdelka, ki ga želimo naknadno zaščititi. To metodo navadno uporabimo za naknadno zaščito telekomunikacijskih drogov.

2.5 NANOBAKER IN GLINA V ZAŠČITI LESA

2.5.1 Komercialni pripravki na osnovi nano-bakra

Namenska uporaba nano-materialov v zaščiti lesa je relativno nova tehnika zaščite. Prvi pripravki temeljijo na vodnih disperzijah bakrovih nanodelcev, ki jih uporabljamo namesto vodnih raztopin bakrovih spojin (Humar, 2012a).

Mikronizirane delce industrijsko pripravljajo z mletjem v industrijskih mlinih s pomočjo nosilnega in disperznega sredstva. Nosilno sredstvo je ponavadi voda, disperzno pa polimerni disperzant, ki se adsorbira na površino delcev in preprečuje združevanje v večje agregate. Posledica takega mletja je prah, ki ima najmanj 90 % delcev manjših od 1000 nanometrov (Freeman in McIntyre, 2008).

Penetracija dispergiranih bakrovih nanodelcev je odvisna predvsem od njihove velikosti in vrste lesa. Dokler so delci manjši od tipičnih celičnih struktur, v primeru iglavcev smo omejeni predvsem z velikostjo vrzeli v pikenjskih mebranah in aspiracijo pikenj, bo penetracija enaka konvencionalnim sredstvom, kjer je učinkovina raztopljena v topilu in nimamo prisotnih trdnih delcev (Freeman in McIntyre, 2008). Da bi ugotovili ali se distribucija nano-bakra razlikuje od standardnih pripravkov, so z uporabo rastrskega elektronskega mikroskopa, kombiniranega z EDAX, analizirali mikrodistribucijo nanodelcev bakra v *Pinus taeda*. Ugotovljena je bila prisotnost bakrenih in železnih delcev v lesu v velikosti od 10 do 700 nm, kar je vsekakor velikost, ki bi omogočila dobro penetracijo v lesno tkivo. Delci železa so bili prisotni zaradi erozije mlevnega medija, s katerim pripravljajo disperzije bakrovih delcev. Prav tako so potrdili prisotnost delcev bakra v celični steni traheid, kjer je bila koncentracija v združeni srednji lameli večja, kot v sekundarni steni (Matsunaga in sod., 2009).

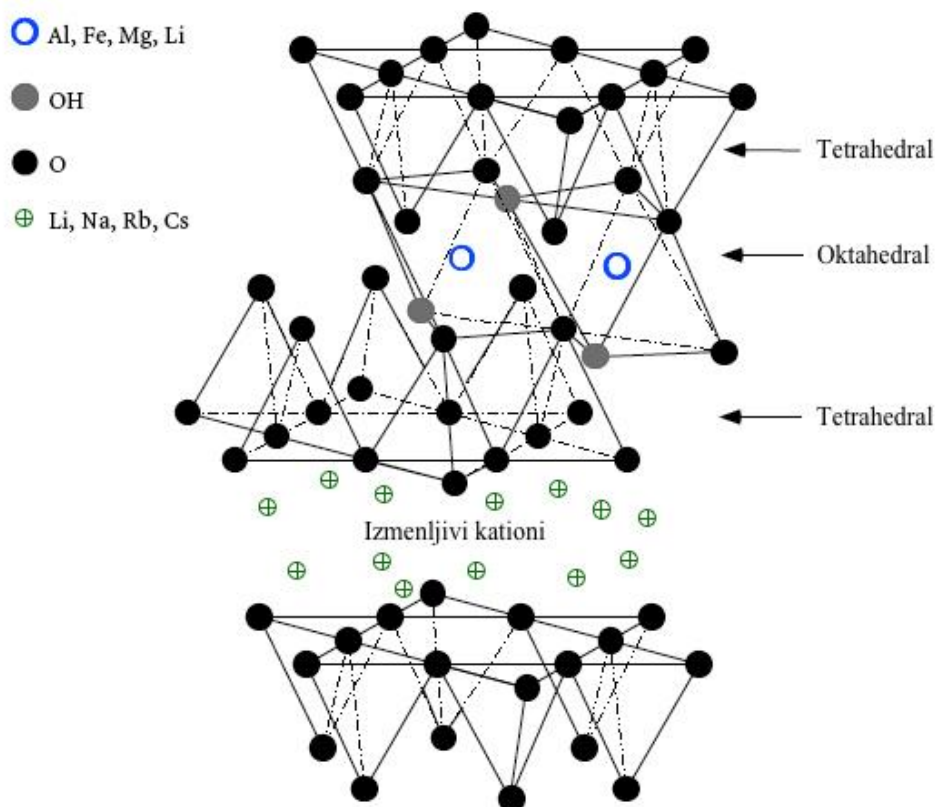
Fiksacija nanodelcev je bistveno drugačna kot fiksacija raztopljenih spojin. Vezava nano delcev v les poteka izključno fizikalno in do nje pride zaradi vstopa delca v strukturo celične stene, kjer se le-ta zagozdi. Ta efekt je toliko bolj viden, če smo med postopkom zaščite uporabili vakuum, saj je penetracija v les boljša. V primeru nano- bakrovih disperzij pa ima precejšen vpliv tudi polimerno disperzno sredstvo, za katerega se domneva, da deluje kot vezivo oz. lepilo med lesom in delci bakra (Freeman in McIntyre, 2008). Pri standardnih pripravkih kot so CCA, CCB in ACQ, pride do vezave v les, zaradi nastanka slabo topnega kompleksa in vezave kompleksa na komponente lesa.

2.5.2 Fungicidni potencial nanodelcev gline

Glina je naraven material, ki ga sestavljajo večinoma drobni delci mineralnih snovi in je pri normalnih pogojih in primerni stopnji vlage plastičen material. Primarni gradniki glin so v večini primerov filosilikati (listnati oz. plastnati silikati). Ker so gline zelo heterogeni materiali, lahko vsebujejo tudi organske snovi, kot je šota, vendar so v večini primerov brez organskih snovi (Guggenheim in Martin, 1995).

Velikost delcev gline je težko določljiva, saj lahko variira od nanometrov do nekaj deset mikrometrov. Večina se giblje okoli 2 do 3 μm . V nekaterih glinah so prisotni tudi večji agregati (Guggenheim in Martin, 1995).

Minerali, ki sestavljajo gline, so poznani kot filosilikatni minerali. Njihova struktura je v obliki ploščic oz. dvodimenzionalnih tetrahedralnih plošč spojin s kemijsko formulo T_2O_5 , kjer T predstavlja silicij, aluminij, berilij ali druge elemente (Slika 2). Tetrahedralne plošče se povezujejo v treh kotih v večje oktahedralne plošče, četrti kot tetraedra pa ostane prost. Med večjimi ploščami so v pravokotni smeri na plošče prisotne šibkejši vezi, ki plošče povezujejo med seboj v večje skupke (Bailey, 1980).



Slika 2: Struktura filosilikatov (Giannelis in sod., 1999)

Filosilikatov poznamo več vrst ki se medsebojno razlikujejo po strukturi ter kemijski sestavi. Posamezne tipe glin delimo v večje skupine, ki se med seboj razlikujejo po strukturi. V podskupine delimo gline iz iste skupine, vendar se nekoliko razlikujejo v strukturi, na primer di- ali tri-oktohedralne plošče. Najmanjša klasifikacijska skupina so posamezni minerali, kjer je struktura enaka ustreznim podskupini, vendar najdemo glavne razlike v kemijski zgradbi mineralov (Preglednica 3).

Preglednica 3: Klasifikacija filosilikatnih glin (Bailey, 1980)

Skupina	Podskupina	Vrsta gline
Kaolinit – Serpentin	Kaolinit	Kaolinit, Dikit, Halosit
$\underline{x} \sim 0$	Serpentin	Hrisotil, Lizardit, Amestit
Pirofilit – Talk	Pirofilit	Pirofilit
$\underline{x} \sim 0$	Talk	Talk
Smektit	Dioktohedralni smektit	Montmorilonit, Beidelit
$\underline{x} \sim 0,2 - 0,6$	Trioktohedralni smektit	Saponit, Hektorit, Saukonit
Vermikulit	Dioktohedralni vermikulit	Dioktohedralni vermikulit
$\underline{x} \sim 0,6 - 0,9$	Trioktohedralni vermikulit	Trioktohedralni vermikulit
Mika	Dioktohedralna mika	Muskovit, Paragonit
$\underline{x} \sim 1$	Trioktohedralna mika	Flogopit, Biotit, Lepidolit
Krhka mika	Dioktohedralna krhka mika	Margarit
$\underline{x} \sim 2$	Trioktohedralna krhka mika	Klintonit, Anadit
Kloriti	Dioktohedralni klorit	Donbasit

$\underline{x} \sim n$; pomeni število enot $O_{10}(OH)_2$, ki jih vsebujejo gline skupin smektit, vermikulit, mika in krhka mika.

Glino, ki smo jo uporabili v eksperimentu, smo analizirali z XRF, da bi ugotovili prisotnost elementov, ki bi lahko delovali fungicidno.

2.5.3 Teoretične osnove uporabljenih analitskih metod

XRF oz. rentgenski fluorescenčni spektrometer je naprava, ki na podlagi obsevanja vzorca z visokoenergijskimi rentgenskimi ali γ -žarki, ugotavlja prisotnost elementov v nekem materialu. Deluje na principu ionizacije elementov. Do ionizacije pride, ko zaradi delovanja gama žarkov z majhno valovno dolžino izbijemo enega ali več elektronov iz atoma. Elektron lahko izbijemo le, če je energija žarkov s kratko valovno dolžino večja od ionizacijskega potenciala atoma oz. elementa. Izbitje enega ali več elektronov naredi strukturo atoma nekoliko nestabilno, zato se elektroni iz višjih orbital pomaknejo v nižje orbitale, ob tem pa pride do sproščanja energije v obliki fotonov, ki je enaka razliki energij višje in nižje orbitale. Atom nekega elementa tako sprosti energijo v obliki sevanja, ki je značilna za določen element. Termin fluorescenca se nanaša na fenomen, ko zaradi absorpcije sevanja pride do povratne emisije sevanja drugačne, ponavadi nižje, energije.

2.6 GLIVNI RAZKROJ LESA

Glivni razkroj lesa je proces, kjer pride do razgradnje gradnikov lesa, zaradi delovanja encimov ali nizko molekularnih metabolitov, ki jih izločajo glive. Encimi delujejo kot katalizatorji za potek reakcije, saj znižajo potrebno aktivacijsko energijo, da reakcija steče. Za potek encimatske razgradnje mora biti prisotna vlaga v okolju s pH 6 in s temperaturami do 35 °C. Encimi so specifične molekule, ki potrebujejo ustrezno mesto za vezavo. En encim je sposoben razgraditi le specifično vez na spojini, tisto, ki ima ustrezno mesto za vezavo encima. To bi lahko opisali kot princip ključ/ključavnica. Struktura encimov je lahko enostavna, v smislu ene beljakovine, ki ima lahko dodane ko-faktorje v obliki kovinskih ionov (Mn^{2+} , Mg^{2+}), ali pa v obliki koencima (vitamin B1) (Schmidt, 2006).

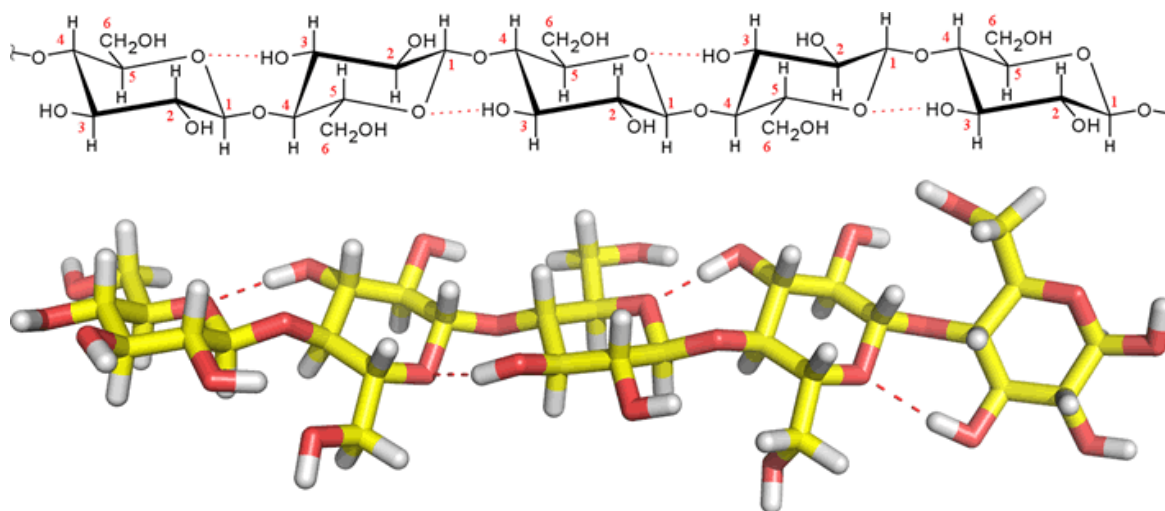
2.6.1 Razkroj pektina

Pektin sestavljajo kompleksi galaktouranov, galaktanov in arabinanov, ki tvorijo razvejane polisaharide. V največjem deležu jih najdemo v združeni srednji lameli in v torusih pikenj. Vsebnost galaktouranov v lesu je nizka, le okoli 1 %, te pa večinoma sestavljajo z α 1–4 vezmi povezane enote galakturonske kisline. Cepljenje α 1–4 vezi med enotami galakturonske kisline poteka s hidrolazami. Za ostale gradnike so potrebni dodatni encimi (Schmidt, 2006).

2.6.2 Razkroj hemiceluloz

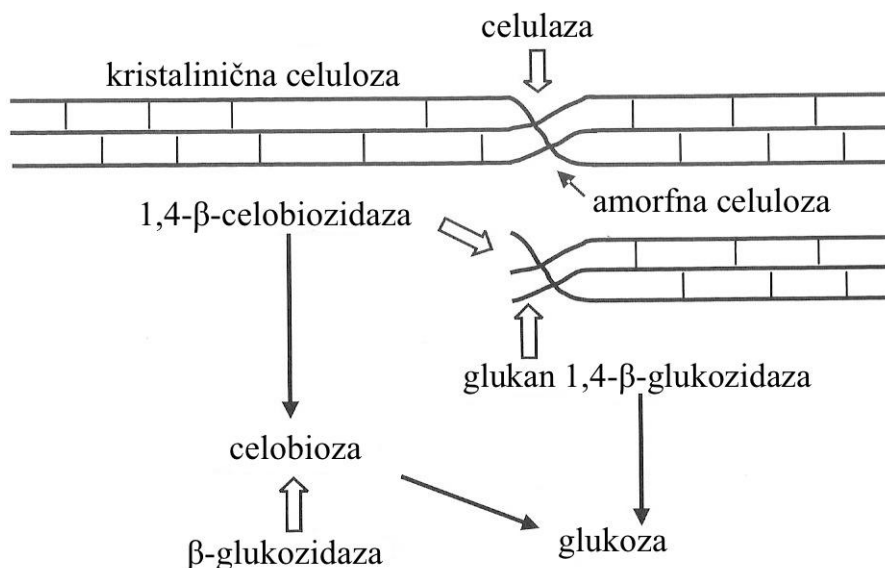
Hemiceluloze so zapletene kombinacije monomerov, ki tvorijo relativno kratke polimerne verige. Glavni monomeri v hemicelulozi so ksiloza, arabinoza, galaktoza, manoza in glukoza z acetilno in uronilno skupino. Glavni predstavnik hemiceluloz v lesu je O-Acetil-(4-O-metilglukurono)-ksilan oz. glukuronoksilan (tudi ksilan). Vsebnost ksilana v lesu variira med 15 in 35% (Schmidt, 2006).

Hrbtenično verigo hemiceluloze razgradi ektoencim ksilanaza ($1,4\text{-}\beta\text{-D}$ -ksilan ksilanohidrolaza). Stranske skupine pa razpadejo kot posledica delovanja večih encimov. Acetilesteraze razcepijo acetilne skupine. Ksilan α -1,2-glukuronidaze hidrolizirajo glukuronosilne vezi. Skupine, ki vsebujejo arabinozo in arabinoksilane, so podvržene delovanju α -arabinozidazi. Manani, glukomanani, galaktomanani in galaktouromanani, ki so prisotni v iglavcih, so sestavljeni pretežno iz manoze in se razgradijo z mananazami. (Schmidt, 2006) (Slika 3).



Celuloza ima v svoji strukturi mesta, ki so kristalinična oz. urejena ter mesta, kjer pride do manjše stopnje urejenosti oz. je tam struktura amorfna (brez oblike). Amorfna mesta predstavljajo vstopna mesta za delovanje encimov, ki celulozo razgradijo. V prvi fazi poteka razgradnja osnovnih verig celuloze z encimom celulaza. To poteka v amorfni območjih celuloze. Na razcepljenih mestih pride do delovanja encimov 1,3-beta-celobiozidaze, katerih

produkt je celobioza ter encima glukan-1,4- β -glukozidaze, katerega produkt je glukoza. Na celobiozo deluje še encim β -glukozidaza, ki eno enoto celobioze razcepi na dve enoti glukoze (Schmidt, 2006) (Slika 5).

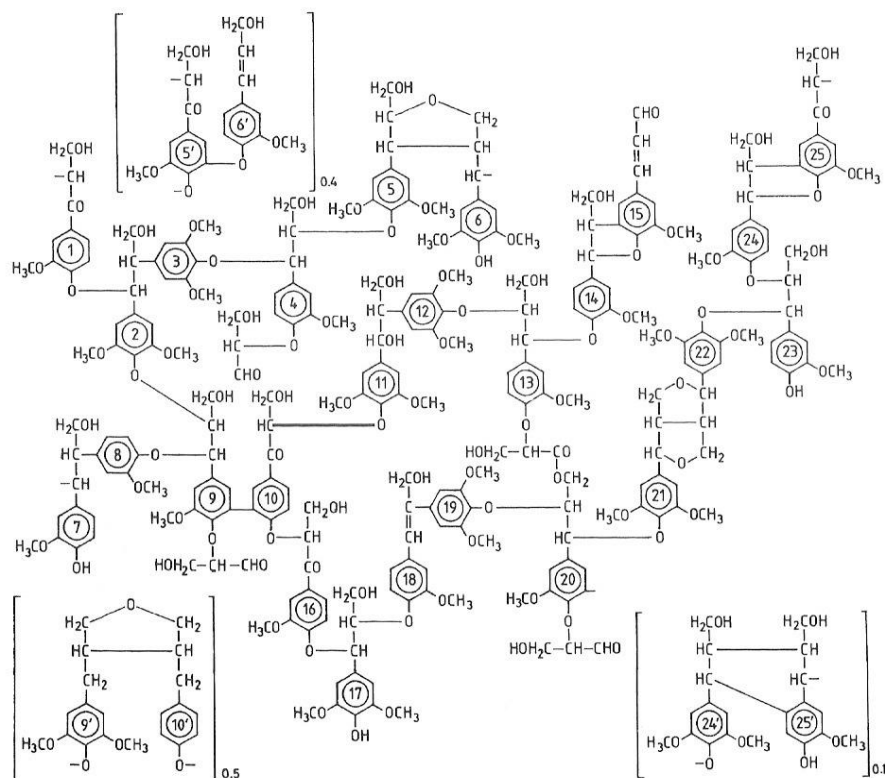


Slika 5: Shema razgradnje celuloze (Schmidt, 2006)

2.6.4 Razkroj lignina

Lignin je makromolekula, ki je bolj odporna na razkroj z mikoorganizmi. Naloga lignina v celični steni je preprečevanje razgradnje bolj enostavnih ogjikovih hidratov, ki so prisotni v lesu. Najučinkovitejši razgrajevalci lignina v naravi so ravno glive bele trohnobe. Zaradi kompleksne kemijske strukture lignina, so bili mehanizmi razgradnje dolgo časa nepojasneni. Tudi danes razumevanje teh procesov ni popolno (Zabel in Morrell, 1992).

Osnova razgradnje lignina je oksidativni proces, ki razcepi C-C vezi in sprosti posamezne funkcionalne skupine, stranske verige in aromatske obročje iz kompleksne strukture makromolekule lignina. Ta proces je naključen in ni specifičen oz. usmerjen na določene funkcionalne skupine ali dele makromolekule (Zabel in Morrell, 1992) (Slika 6).



Slika 6: Makromolekula lignina (povzeto po Schmidt, 2006)

Z analizo razgradnih produktov je bilo ugotovljeno, kateri kemijski procesi potekajo v različnih stopnjah razgradnje lignina. Ti kemijski procesi so: demetiliranje, oksidacija, cepljenje alifatskih verig na aromatskih obročih (fenilpropanske enote), cepljenje etrskih vezi in hidroksiliranje ter cepljenje aromatskih obročev. Razgradnja lignina je proces v katerem nastane mnogo organskih molekul, od katerih imajo nekatere tudi komercialno uporabnost. Bolj pogoste organske molekule, ki nastanejo so (Zabel in Morrell, 1992):

- vanilin,
- siringaldehid,
- vanilinska kislina,
- veratrina kislina,
- acetosiringon,
- izovanilinska kislina

Kljub temu, da je prva faza razpada lignina oksidativen proces, pa v drugi fazi, ko je makromolekula razbita na manjše elemente, sodelujejo pri nadaljnji razgradnji tudi encimi. Nekateri ključni encimi so (Zabel in Morrell, 1992):

- lignin peroksidaze (raziskave kažejo, da je to eden ključnih encimov),
- manganove peroksidaze,
- encimi za proizvodnjo vodikovega peroksida,
- lakaze (razgradnja fenolnih spojin)

Lignin peroksidaza in manganova peroksidaza potrebujeta za svoje delovanje okolje, kjer je prisoten vodikov peroksid. Encimatskemu razkroju so podvržene le posamezne komponente makromolekule lignina. Makromolekula, ki ni bila podvržena oksidativnim procesom je na delovanje encimov imuna (Schmidt, 2006).

2.7 GLIVE

Lesne glive predstavljajo veliko grožnjo za drevesa in tudi za lesne izdelke, zato lahko povzročijo veliko gospodarsko škodo. Hkrati pa so glive izjemno pomembni organizmi, ki sodelujejo v kroženju hranil v gozdu in ohranjanju zdravega ekosistema.

Lesne glive so evkarionti in ogljično-heterotrofni organizmi. Celične stene vsebujejo hitin. Razmnoževanje gliv poteka nespolno in/ali spolno (Schmidt, 2006). Način prehranjevanja posameznih gliv se razlikuje in poznamo tri načine (Pohleven, 2011b):

- Parazitsko prehranjevanje – odvzem hranil iz drugega organizma na škodo živega organizma;
- Saprofitsko prehranjevanje – prehranjevanje glive z odmrliimi organskimi snovmi;
- Simbiotsko prehranjevanje – odnos glive z rastlino, kjer imata oba organizma koristi en od drugega. Medsebojno si zagotavljata hranila, ki jih potrebujeta za uspešno rast in razvoj.

2.7.1 Glive rjave trohnobe

Rjavo trohnobo povzročajo prostotrošnice in veljajo za ene najbolj destruktivnih vrst gliv, ki okužijo les, saj zelo hitro oslabijo mehanske lastnosti lesa. Te glive v oleseneli celični steni razgradijo celulozo in hemiceluloze, ob tem pa pustijo lignin v praktično nespremenjeni obliki, zaradi česar dobi razkrojen les rjavo barvo (Schmidt, 1994). Ob popolnem razkroju celuloze in hemiceluloz ostane le skelet iz lignina s slabimi mehanskimi lastnostmi, ki ga lahko brez težav zdrobimo v prah (Eaton in Hale, 1993).

Glive rjave trohnobe največkrat najdemo na lesu iglavcev, kjer razkrajajo tako beljavo kot jedrovino. Je najpomembnejša trohnoba, ki jo najdemo na zunanem in notranjem delu lesa (Schmidt, 1994).

Razraščanje glive v lesu poteka v aksialni smeri, kjer se v začetnih fazah hife širijo preko pikenj, kasneje pa preko kanalov, ki jih same ustvarijo (Schmidt, 1994).

Kljub nizkemu deležu izgube mase, se mehanske lastnosti lesa izjemno hitro poslabšajo. *Serpula lacrymans*, ki velja za hudega škodljivca znotraj vgrajenih lesnih izdelkov, lahko ob samo 10 % izgubi mase povzroči zmanjšanje tlačne trdnosti lesa za kar 45 % (Schmidt, 1994). V diplomski nalogi bomo podrobneje predstavili le dva predstavnika gliv rjave trohnobe, navadno tramovko in belo hišno gobo, saj smo ti dve glivi uporabili v eksperimentu.

2.7.1.1 Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

Navadna tramovka je predstavnik gliv rjave trohnobe, ki je prisotna praktično po vsem svetu. Zelo pogosto okuži les iglavcev, kot sta smreka in bor, na katerih povzroča precejšno škodo. Tipično jo najdemo na zunaj vgrajenem lesu in lesu, v notranjih prostorih, ob povečani vlažnosti lesa (tipično - ostrešja, lesena okna).

Navadna tramovka velja za eno najhujših povzročiteljic rjave trohnobe. Ima sposobnost delovanja v zelo širokem spektru lesnih vlažnosti, od 40 do 200% (Schmidt, 2006). Tramovka ima izjemno sposobnost preživetja v lesu tudi pod optimalnim območjem delovanja, saj v lesu z 12 % vlažnostjo lahko preživi 10 let (Humar, 2008b).

Optimalni pogoji za rast tramovke so lesna vlažnost med 40 in 60 % in temperatura med 26 in 35 °C. Tolerira pa tudi nizke temperature do 5 °C in visoke do 40 °C (Humar, 2008b).

Trosnjak navadne tramovke je tipično konzolne oblike, lahko pa jo najdemo tudi v obliki izrazitih vrst, kjer izraščajo iz razpok ali pa v obliki školjke. Klobuki so žilavi in profilni z dobro vidnimi koncentričnimi prirastnimi plastmi. Površina trosnjaka je nekoliko razbrazdana. Na spodnji strani klobuka najdemo lamelasto trosišče (Humar 2008b) (Slika 7).



Slika 7: Navadna tramovka (Lindsey, 2007)

2.7.1.2 Bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*)

Pogosta in zelo razširjena goba, ki jo najdemo po vsem svetu. Največkrat okuži les iglavcev. Zelo pogosto jo najdemo na jamskem lesu v rudnikih (Schmidt, 2006). Preferira mesta, kjer se nabira kondenz. Razkrojen les je močno kisel in prizmatično razpokan.

Ima zelo izrazite bele rizomorfe, ki so lahko premera do 7 mm in tvorijo obliko ledene rože (Schmidt, 2006). Bela hišna goba je zelo trdovraten škodljivec, ki ga je težko zatirati zaradi dobro izražene tolerance na bakrove pripravke. Gliva namreč izloča oksalno kislino, ki reagira z bakrovimi ioni in tvori v vodi netopno spojino (bakrov oksalat), ki proti beli hišni gobi ni učinkovit (Humar, 2008a).

Optimalni pogoji za rast bele hišne gobe so lesna vlažnost med 35 in 45 % ter temperatura med 26 in 27 °C (Slika 8).



Slika 8: Micelij bele hišne gobe (Huckfeldt, 2004)

2.7.2 Glive bele trohnobe

Poznamo dve vrsti bele trohnobe, in sicer simultano in selektivno. Simultana trohnoba ima sposobnost razgraditi lignin skupaj z ostalimi komponentami, ki sestavljajo celično steno, torej celulozo in hemiceluloze. Selektivna trohnoba v začetni fazi razgrajuje lignin, ob pomanjkanju lignina pa gliva prične z depolimerizacijo tudi ostalih komponent lesa. Selektivne delignifikatorke so zanimive za proces proizvodnje pulpe v papirni industriji (Schmidt, 1994).

V primerjavi z rjavo trohnobo je izguba mehanskih lastnosti počasnejša predvsem zato, ker je pri enakem odstotku izgube mase, delež razgrajene celuloze manjši. Prav tako je dimenzijska stabilnost lesa manj prizadeta, tako pri beli trohnobi ne najdemo bistveno razpokanega lesa kot pri prizmatični trohnobi, vendar les razpade na vlakna. Zato včasih belo trohnobo opišemo tudi kot vlaknasto trohnobo. Izguba mase pri beli trohnobi je lahko zelo velika, v nekaterih primerih tudi do 87 %, kot je v primeru sedem mesečne izpostavitve pisani ploskocevk (Trametes versicolor). Konsistenca trhlega lesa je mehka in podobna gobastemu tkivu (Schmidt, 1994).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Lesni vzorci

Uporabili smo vzorce beljave smreke (*Picea abies*). Orientacija vzorcev je bila polradialna, s čimer smo glivi omogočili vstopna mesta v tkivo z vseh površin. Vsi vzorci so bili poskobljani. Dimenzije vzorcev so bile predpisane s standardom EN 113:2004, in sicer $15 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$. Vsi vzorci so ustrezali standardu, ki predpisuje brezhibne vzorce brez kakršnihkoli napak, smolnih žepkov, grč ali zavitih vlaken. Za celoten eksperiment smo potrebovali 100 vzorcev, od katerih je bilo 50 impregniranih s suspenzijami gline ter 50 kontrolnih, ki smo jih pustili nedotaknjene. Že pred tretiranjem smo vzorce označili z navadnim grafitnim svinčnikom.

Kontrolni vzorci so imeli oznako CS / X / Y, kjer CS pomeni »control sample«, X označuje koncentracijo pripravka in Y označuje zaporedno številko vzorca. Vzorci oštevilčeni z 1 do 5 so bili izpostavljeni navadni tramovki (Gt-2), vzorci 6 do 10 pa beli hišni gobi (Pv-2).

Tretirani vzorci so imeli oznako TWS / X / Y, kjer TWS pomeni treated wood sample, X označuje koncentracijo pripravka in Y označuje zaporedno številko vzorca. Vzorci oštevilčeni z 1 do 5 so bili izpostavljeni navadni tramovki (Gt-2), vzorci 6 do 10 pa beli hišni gobi (Pv-2)

3.1.2 Glive

V eksperimentu smo vzorce izpostavili dvema vrstama gliv, ki smo jih dobili v glivni banki na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete (Preglednica 4).

Preglednica 4: V eksperimentu uporabljene vrste gliv

Slovensko ime	Latinsko ime	Oznaka glive	ZIM klasifikacija (Raspor in sod., 1995)
Navadna tramovka	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	Gt-2	ZIM L018
Bela hišna goba	<i>Antrodia vaillantii</i>	Pv-2	ZIM L037

3.1.3 Suspenzija gline

Uporabili smo komercialno dostopno vrsto rjave gline, ki se uporablja za modeliranje. Preizkušene koncentracije so bile 1, 5, 10, 15 in 20 % (m/m) (Preglednica 5).

Preglednica 5: Uporabljene koncentracije pripravka na osnovi gline

Koncentracija pripravka	Masa gline	Masa raztopine
1 %	10 g	1 kg
5 %	50 g	1 kg
10 %	100 g	1 kg
15 %	150 g	1 kg
20 %	200 g	1 kg

3.2 METODE

3.2.1 Določanje fungicidnega delovanja (SIST EN 113:2004)

Fungicidne lastnosti pripravkov določamo po metodi, ki jo predpisuje standard EN 113:2004.

3.2.1.1 Priprava materiala

Za testni material smo vzeli eno stransko smrekovo desko, ki je bila minimalno lisičava, saj smo tako zagotovili izrez vzorcev iz beljave, ki se barvno ne razlikuje od jedrovine. Pred razžagovanjem smo desko debelinsko poskobljali na enotno debelino 15 mm. Vzorce smo nato izžagovali na krožnem žagalnem stroju na širino 25 mm in dolžino 50 mm. Odstopanja pri vseh vzorcih niso bila večja kot $\pm 0,1$ mm.

Vzorce smo po razžagovanju sortirali in izločili vse, pri katerih so bile prisotne napake, kot so grče ali smolni žepki. Vse izločene vzorce smo zavrgli, tiste, ki ustrezajo standardu, smo še dodatno pobrusili in tako izločili zatrgana vlakna.

Pred nadaljnjim postopkom smo vzorce še označili z oznakama TWS za tretirane vzorce in CS za kontrolne vzorce.

Pred postopkom impregnacije s suspenzijo gline smo morali vzorce posušiti in pripraviti suspenzije gline v vodi. Vzorce smrekovine smo zložili v sušilnik in jih 24 ur sušili pri temperaturi $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 24 ur. V tem času smo pripravili suspenzije gline. Vsake koncentracije smo pripravili 1 kilogram. Za vsako koncentracijo smo zatehtali predvideno količino gline in jo z magnetnim mešalom zmešali z manjšo količino vode z namenom razbiti skupke gline, nato smo dodali preostalo vodo.

Po končanem sušenju vzorcev smo le-te prenesli v eksikator, kjer so se ohladili in jih v najkrajšem možnem času stehali na digitalni tehtnici, na štiri decimalke natančno.

Naenkrat smo impregnirali 10 vzorcev ene koncentracije. Zložili smo jih v čašo v dveh nivojih, posamezne nivoje smo ločili s plastično mrežo (Slika 9).



Slika 9: Obteženi vzorci pripravljeni na postopek vakuumske impregnacije

Impregnacijo smo izvedli v laboratorijski vakuumski komori, v prostorih Delovne skupine za zaščito in patologijo lesa (Slika 10). Čašo smo postavili v vakuumsko komoro in ustvarili 85 % podtlak (0,150 bara). Po vzpostavitvi podtlaka, smo v čašo preko zunanjega ventila vnesli zaščitno sredstvo. Proces vakuumske impregnacije je trajal 2 uri in 15 minut, od tega smo vakuum vzdrževali 15 minut, 2 uri pa smo vzorce pustili namakati ob normalnem atmosferskem tlaku. Postopek smo ponovili za vseh pet koncentracij gline. Skupaj smo impregnirali 50 vzorcev. Po končanem postopku impregnacije smo mokre vzorce stehtali, nato pa smo jih sedem dni pustili na sobni temperaturi, da so se nekoliko posušili.



Slika 10: Vakuumska komora za impregnacijo vorcev

Po sedmih dneh sušenja na sobni temperaturi smo vzorce za 24 ur prenesli v sušilnik na temperaturo $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po 24 urah smo jih prenesli v eksikator, kjer so se ohladili. Nato smo jih takoj stehali in dobili maso absolutno suhih vzorcev po impregnaciji. S primerjavo absolutno suhih vzorcev pred impregnacijo, smo dobili podatek o suhem navzemu zaščitnega sredstva, kar je bistven podatek, saj nam pove količino gline, ki je prodrla v les.

3.2.1.2 Priprava hranljivih gojišč

Pred nadaljnjim delom je bilo potrebno pripraviti hranilna gojišča za glive. Pripravili smo 60 kozarcev s pokrovčki, ki smo jih predhodno temeljito očistili in razkužili z alkoholom. Presežek 10 kozarcev smo pripravili zaradi nevarnosti okužbe gojišč z nezaželenimi glivami med postopkom cepljenja. Perforiranim pokrovčkom smo zamenjali vatni vložek, ki preprečuje okužbo gojišč, vendar jim hkrati omogoča dihanje (Slika 11).



Slika 11: Kozarec z vzorci v gojitveni komori, vatni filter na sliki ni viden

Kot hranilno podlago za gojišče smo uporabili PDA (Potato Dextrose Agar). Za pripravo 60 hranilnih gojišč smo porabili okoli tri litre hranljive podlage, kar ustreza okoli 50 ml hranljive podlage na kozarec. Po polnjenju smo kozarce zaprli in jih takoj prenesli v avtoklav, kjer smo jih 30 minut sterilizirali pri temperaturi 121 °C in tlaku 1,5 bara. Ko smo s sterilizacijo zaključili, smo sterilna gojišča prenesli v aseptično komoro, kjer so se ohladila. Nato smo nanje cepili glive.

3.2.1.3 Inokulacija hranilnih gojišč

Postopek cepljenja smo razdelili na dva dela. Najprej smo cepili 30 kozarcev s kulturo micelija glive *Gloeophyllum trabeum*, v drugem delu smo cepili še 30 kozarcev s kulturo micelija glive *Antrodia vaillantii*. Cepljena gojišča smo prenesli v komoro s kontrolirano klimo in optimalnimi pogoji za rast. Gojišča so bila v rastni komori 12 dni dokler se ni micelij dovolj razrasel. Po sedmih dneh smo gojišča kontrolirali in izločili tista, kjer je micelij slabše prerasel gojišče.

3.2.1.4 Izpostavitve vzorcev glivam razkrojevalkam

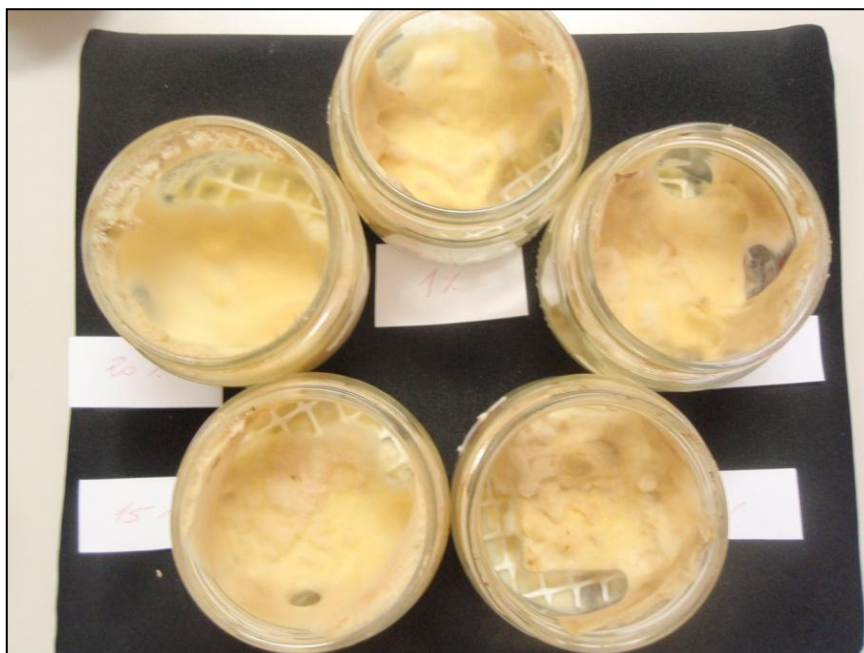
V nadaljnjem postopku smo najprej v papir za sterilizacijo ločeno zavili vzorce ter podložne mrežice, ki preprečijo direkten kontakt vzorca s PDA podlago. Vzorce smo zavijali v pakete po pet vzorcev. Kontrolni in tretirani vzorci so bili ločeni, s čimer smo preprečili morebitno kontaminacijo kontrolnih vzorcev z glino. Prav tako so bili vzorci ločeni glede na glivo, kateri bodo izpostavljeni. Paketi z mrežicami so vsebovali po 10 mrežic. Gojišča smo prenesli iz rastne v aseptično komoro. Nato smo v vsako gojišče vstavili po en tretiran in en

kontrolni vzorec. Pazili smo, da smo vse vzorce vstavili v ustrezno označene kozarce in da so bili vzporedni kontrolni vzorci v istem gojišču kot tretirani. Prav tako smo pazili, da ne bi kontaminirali gojišč, saj smo kozarce odpirali posamič in vedno s plamenom razkužili tako rob kozarca, kot tudi pokrov. Med posameznimi vzorci smo razkužili tudi pribor, s katerim smo delali.

Po končanem vstavljanju vzorcev, smo gojišča prenesli v gojitveno komoro, kjer smo jih pustili 16 tednov. Prva dva tedna smo gojišča redno kontrolirali zaradi možnega pojava okužb gojišč. Vendar teh težav ni bilo (Sliki 12 in 13).



Slika 12: Preraščeni vzorci izpostavljeni beli hišni gobi

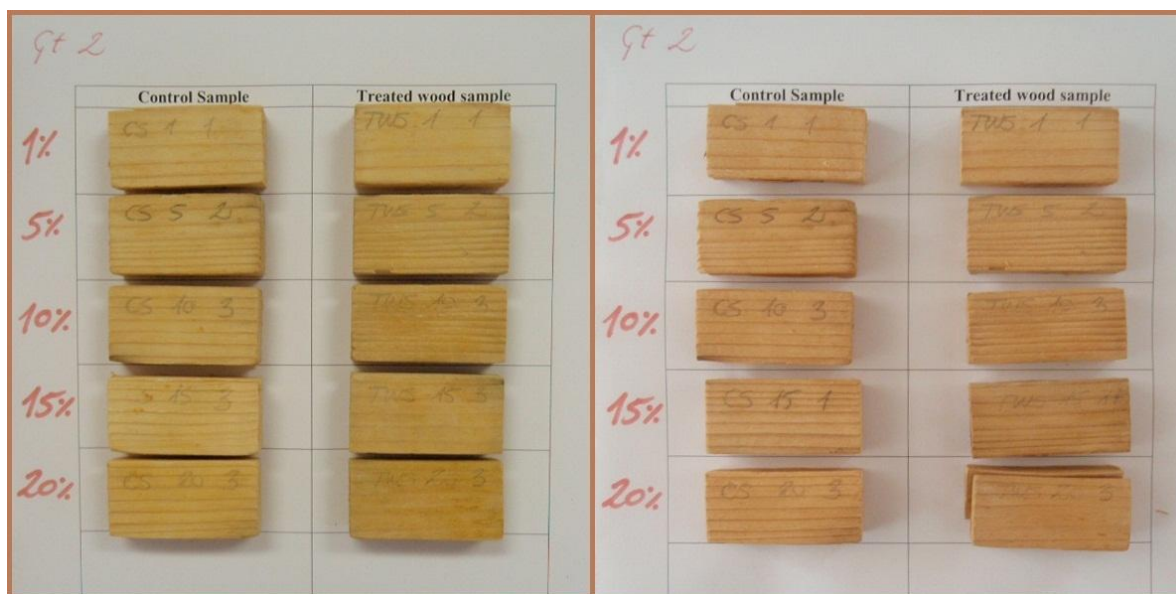


Slika 13: Preraščni vzorci izpostavljeni navadni tramovki

Ko je 16 tedenska izpostavitvena doba minila, smo vzorce vzeli iz gojišč in jih očistili s pomočjo spatule in krtačke (Sliki 14 in 15). Še vlažne vzorce smo takoj stehali in jih nato za 24 ur prenesli v sušilnik na temperaturo $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Absolutno suhe vzorce smo stehali in preračunali vlažnost ter izgubo mase.



Slika 14: Mokri in suhi vzorci po izpostavitvi Beli hišni gobi



Slika 15: Mokri in suhi vzorca po izpostavitvi Navadni tramovki

3.2.2 Statistična obdelava podatkov

Zbrane podatke smo vnesli v program EXCEL 2007 in jih strukturirali tako, da je bila mogoča kasnejša obdelava v statističnem paketu R. Struktura datoteke, je predstavljena v sliki 16.

E6										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	vzorec	pripravek	konc	teza.pred	teza.impreg	suh.navzem	po.glivah	izguba.mase.g	odst.izgube.m	gliva
2	TWS/1/1	1	1	8.6384	8.7298	0.0914	6.3335	2.3963	27.4497	<i>G. Trabeum</i>
3	TWS/1/2	1	1	8.4879	8.5814	0.0935	5.5476	3.0338	35.3532	<i>G. Trabeum</i>
4	TWS/1/3	1	1	8.1886	8.2806	0.0920	4.9230	3.3576	40.5478	<i>G. Trabeum</i>
5	TWS/1/4	1	1	8.0405	8.1399	0.0994	5.6350	2.5049	30.7731	<i>G. Trabeum</i>
6	TWS/1/5	1	1	8.7869	8.8836	0.0967	6.2919	2.5917	29.1740	<i>G. Trabeum</i>
7	TWS/1/6	1	1	8.0971	8.2139	0.1168	7.6921	0.5218	6.3526	<i>P. Vaillantii</i>
8	TWS/1/7	1	1	8.2995	8.4117	0.1122	7.8172	0.5945	7.0675	<i>P. Vaillantii</i>
9	TWS/1/8	1	1	9.0149	9.1175	0.1026	8.4713	0.6462	7.0875	<i>P. Vaillantii</i>
10	TWS/1/9	1	1	8.2911	8.3976	0.1065	7.8061	0.5915	7.0437	<i>P. Vaillantii</i>
11	TWS/1/10	1	1	8.5762	8.6789	0.1027	8.1138	0.5651	6.5112	<i>P. Vaillantii</i>
12	TWS/5/1	5	5	8.7332	9.0739	0.3407	6.2126	2.8613	31.5333	<i>G. Trabeum</i>
13	TWS/5/2	5	5	8.5475	8.7959	0.2484	6.2037	2.5922	29.4705	<i>G. Trabeum</i>
14	TWS/5/3	5	5	8.6450	8.8997	0.2547	5.7541	3.1456	35.3450	<i>G. Trabeum</i>
15	TWS/5/4	5	5	9.0698	9.3932	0.3234	6.6123	2.7809	29.6055	<i>G. Trabeum</i>

Slika 16: Struktura podatkov pripravljenih za statistično obdelavo

Namen statistične obdelave podatkov je bil odkriti dokazljive razlike med vzorci, prepojenimi z različnimi suspenzijami gline in okuženimi z različnima glivama ter kontrolnimi vzorci.

Za tovrstno analizo je, tudi glede na strukturo podatkov, najprimernejša analiza variance ali ANOVA. Z ANOVO lahko na hiter in enostaven način ugotovimo razlike med

aritmetičnimi sredinami za različne skupine vzorcev. Z ANOVO testiramo ničelno hipotezo, da med analiziranimi skupinami ni statistično značilnih razlik. V našem primeru smo predpostavili, da ni razlik v razkrojenosti lesa, in da različne koncentracije gline nimajo fungicidnega delovanja na obe uporabljeni glivi. Rezultate analize smo prikazali v obliki ANOVA preglednice in v obliki Box-Whisker grafikonov (ali v obliki grafikonov »okvir z ročaji«).

Ker ANOVA pokaže samo to ali so razlike v aritmetičnih sredinah med skupinami statistično značilne (različne) ali ne, je za bolj podrobno analizo potrebno narediti še dodaten test, ki pokaže kje konkretno so ali niso razlike med analiziranimi pari. Takšnih testov je več. V našem primeru smo uporabili Tukey-ev HSD test, ki za vsako posamezno kombinacijo v analizi pokaže ali so bile razlike statistično značilne ali ne.

3.2.3 Shema eksperimenta

Eksperiment smo zastavili v obliki vzporednega poizkusa, kjer smo tretiran in kontrolni vzorec izpostavili delovanju glive v istem mikro-okolju. Vsako koncentracijo gline smo preizkusili na petih vzorcih, s čimer smo dobili zadostno količino podatkov, iz katere smo lahko ugotavljali učinkovitost gline (Preglednica 6).

Preglednica 6: Struktura eksperimenta

Gliva	Koncentracija impregnacijskega sredstva					
	Kontrola	1 %	5 %	10 %	15 %	20 %
<i>G. trabeum</i>	25	5	5	5	5	5
<i>A. vaillantii</i>	25	5	5	5	5	5

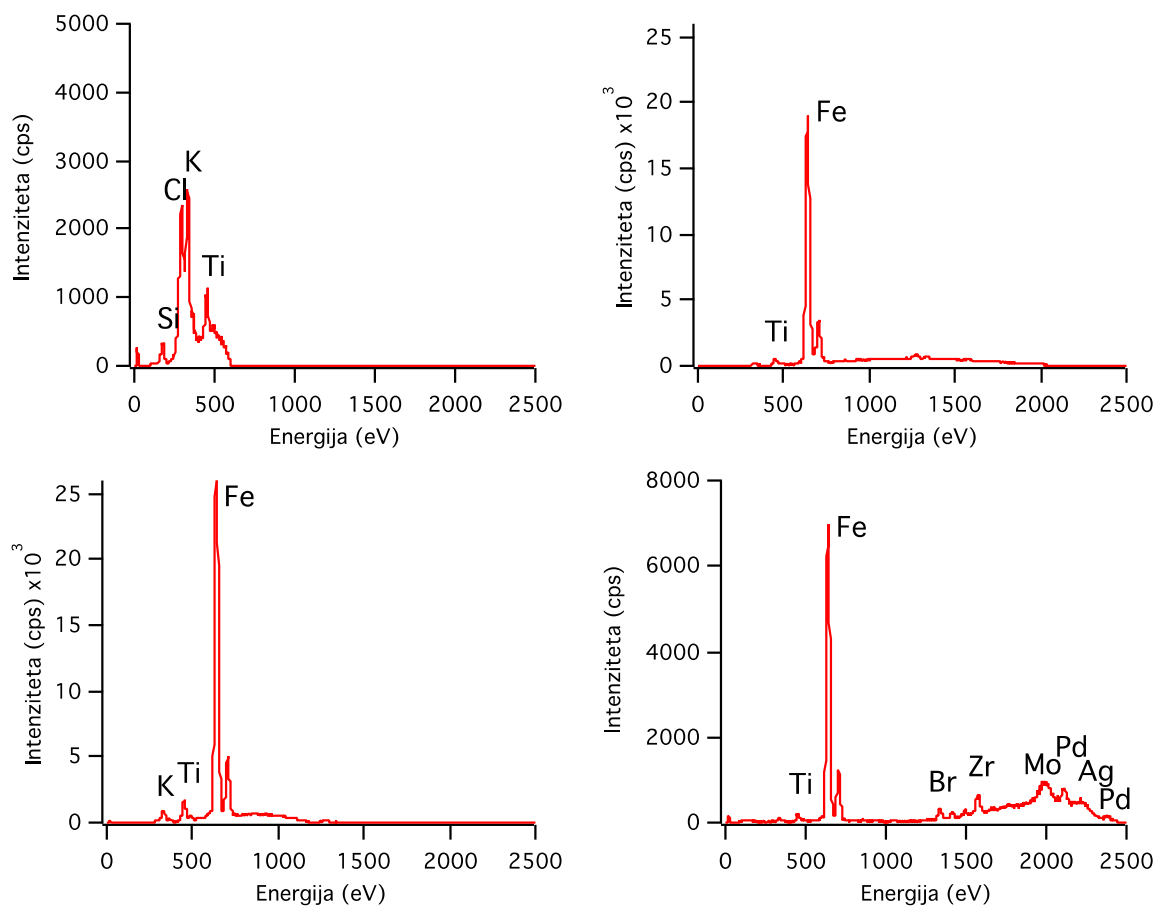
4 REZULTATI

4.1 XRF ANALIZA GLINE

Z XRF analizo gline smo ugotovili prisotnost večih mineralov, od katerih bi lahko nekateri delovali škodljivo na glive. Med elementi s potencialno biocidnimi lastnostmi smo zaznali srebro, vendar je XRF analiza le kvalitativna in nam pove vsebnost neke snovi, ne pa tudi količine. Od ostalih elementov smo identificirali še železo, titan, kalij, silicij, klor (verjetno v obliki kloridov) ter domnevno še brom, cirkonij, molibden in paladij. Identifikacije elementov v tako heterogenem materialu kot je glina, je sicer zelo zapletena, saj XRF zazna množico elementov, večina katerih ni realna. Iz množice potencialnih elementov smo izbrali najverjetnejše (Slika 17).

Prepričani smo še v prisotnost aluminijevih ionov, ki delujejo kot koagulant. Aluminija v vzorcih sicer nismo iskali, ker so bile čaše, ki so vsebovale vzorce, narejene iz aluminija.

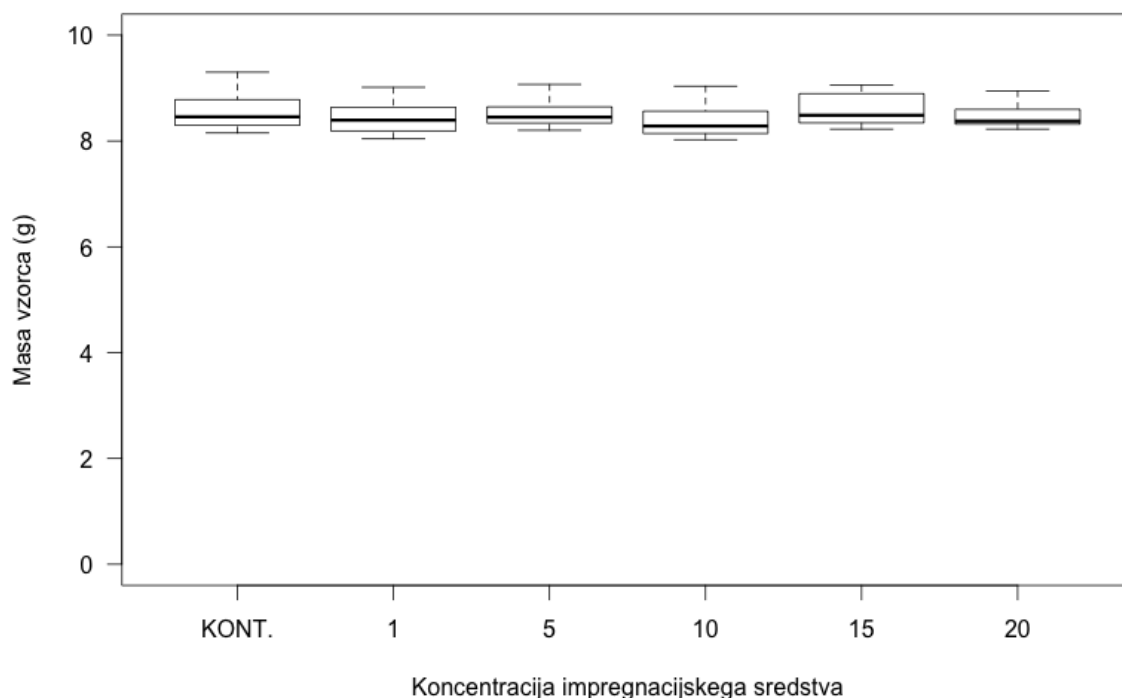
Glede na XRF analizo uporabljene gline sklepamo, da gre za glino iz skupine kloritov, ki vsebujejo razmeroma velike količine železa, kar smo tudi pokazali z XRF analizo, saj vrhi železa zelo izstopajo. Nekoliko presenetljiva je tudi vsebnost titana, ki sicer ni značilen za to skupino glin. Sicer pa vsebnost titana ni nenavadna, saj gre pri glini za naraven material, ki je zelo heterogen in je vsebnost mineralov odvisna od lokacije pridobivanja.



Slika 17: Spektrogrami XRF analize gline

4.2 MASA VZORCEV

Statistično smo analizirali podatke o masi vzorcev pred kakršnokoli obdelavo, saj smo tako lahko preverili morebitna odstopanja v teži vzorcev od povprečja. Ugotovili smo, da med vzorci v teži, ni statistično značilnih razlik (Slika 18).



Slika 18: Povprečne mase začetnih vzorcev po skupinah

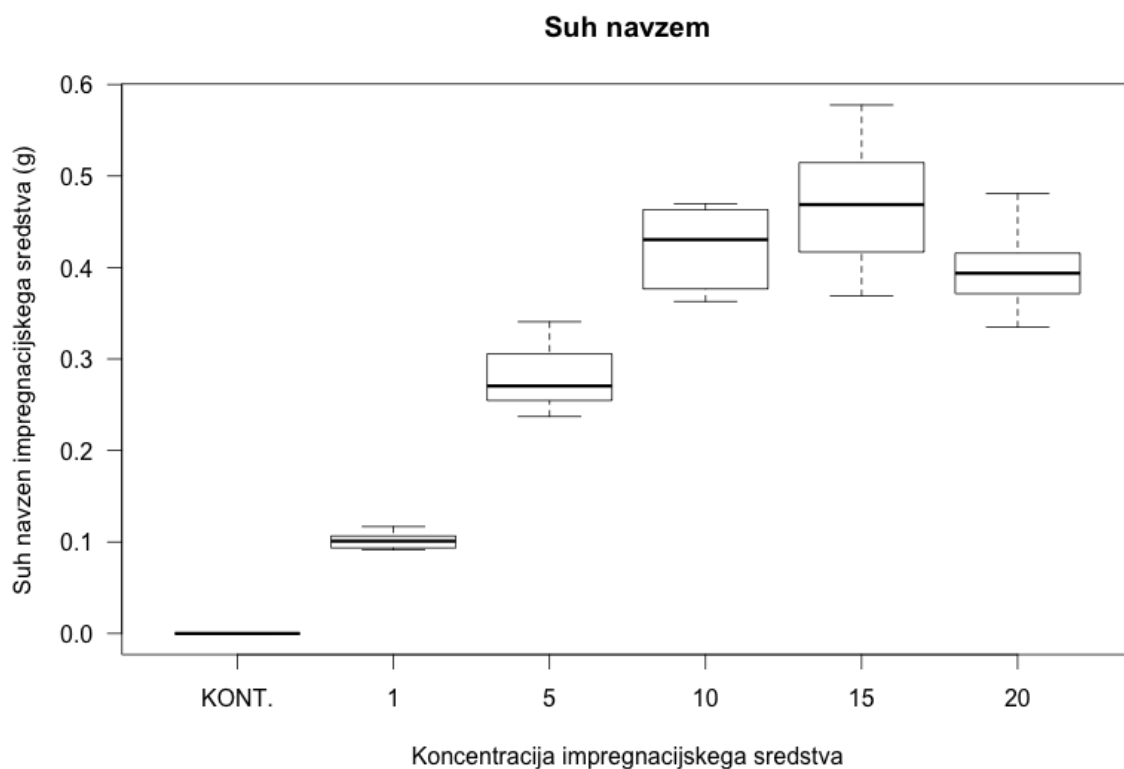
4.3 SUH NAVZEM IMPREGNACIJSKEGA SREDSTVA

Suh navzem smo ugotavljali na podlagi razlike mas absolutno suhih vzorcev pred in po impregnaciji. Podatek je relevanten, saj nam pove količino zaščitnega sredstva oz. učinkovine, ki prodre v les med postopkom impregnacije.

Ugotovili smo, da so navzemi pri najnižji koncentraciji dokaj nizki, le okoli 0,1 g na vzorec. Z višanjem koncentracij se tudi navzemi povečujejo, a le do koncentracije 15 % pri kateri smo dosegli največji navzem. Pri 20 % se je suh navzem zmanjšal. Domnevamo, da pri 20 % koncentraciji dokaj hitro pride do zapolnitve površinskih por, kar prepreči nadaljnje prodiranje zaščitnega sredstva v les. V primeru 15 % koncentracije, kjer smo dobili največji suh navzem, pa se zdi, da je bilo to optimalno razmerje med trdnimi delci in disperznim sredstvom, kar je omogočilo dober navzem gline (Preglednica 7 in slika 19).

Preglednica 7: Vrednosti suhih navzemov za različne koncentracije pripravkov

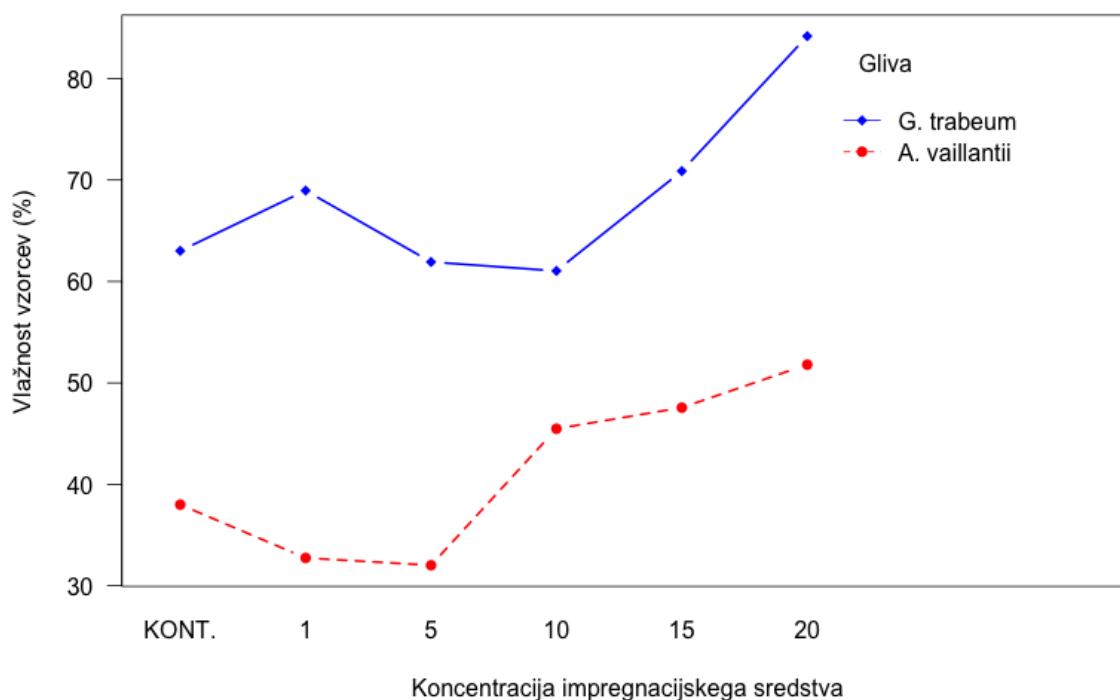
Koncentracija	Suh navzem (g/vzorec)	Suh navzem (kg/m ³)
1 %	0,10	5,408
5 %	0,28	14,919
10 %	0,42	22,315
15 %	0,47	25,261
20 %	0,40	21,246



Slika 19: Suh navzem zaščitnega sredstva v gramih, glede na koncentracijo zaščitnega sredstva

4.4 VLAŽNOST VZORCEV PO IZPOSTAVITVI

Analiza je pokazala, da je pri višjih koncentracijah suspenzije gline vlažnost bistveno višja kot pri vzorcih, z nižjimi koncentracijami gline. To kaže, da glina deluje kot zadrževalec vode. Ves čas, pa je bila vlažnost v vzorcih, ki smo jih izpostavili navadni tramovki (*Gloeophyllum trabeum*) enkrat višja, kot pri vzorcih izpostavljenih beli hišni gobi (*Antrodia vaillantii*) (Slika 20).



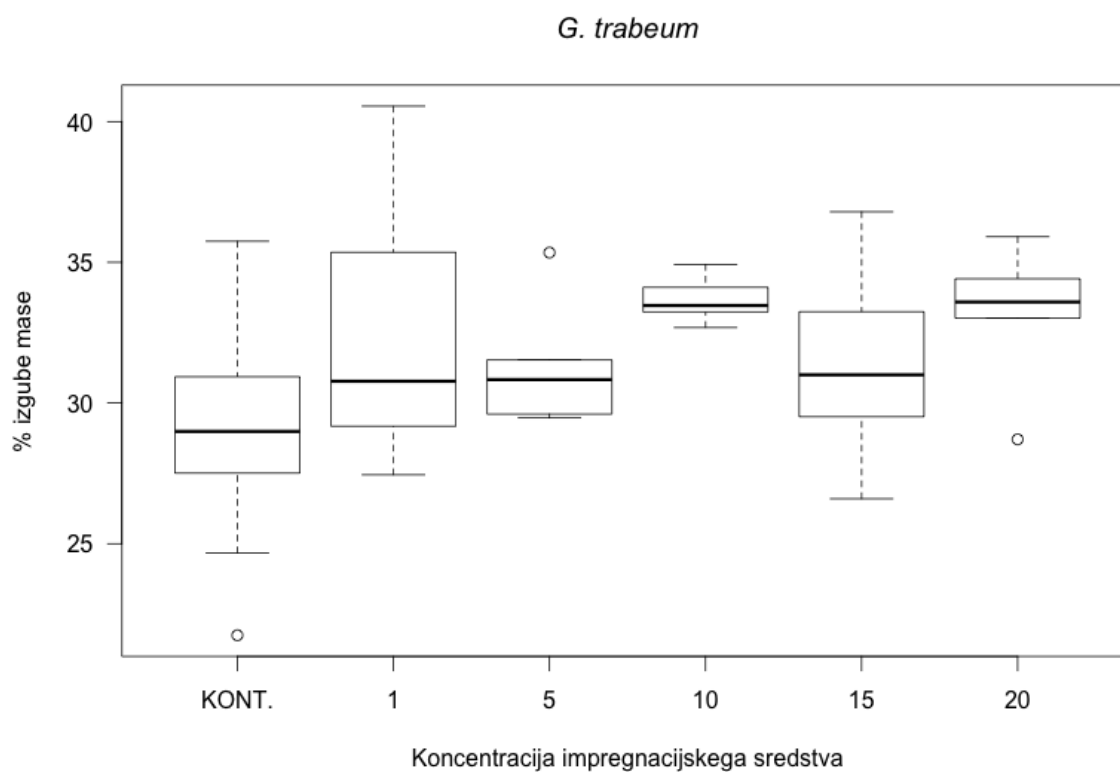
Slika 20: Vlažnost vzorcev po 16 tedenski izpostavljenosti glivam

4.5 IZGUBA MASE PO 16 TEDENSKI IZPOSTAVLJENOSTI GLIVAM

Po 16 tedenski izpostavljenosti vzorcev smo dobili končne rezultate o izgubah mase v odvisnosti od uporabljene glive in koncentracije impregnacijskega sredstva. Tu so prikazane odstotne izgube mase, saj so te najbolj merodajne.

4.5.1 Izguba mase po izpostavitvi navadni tramovki

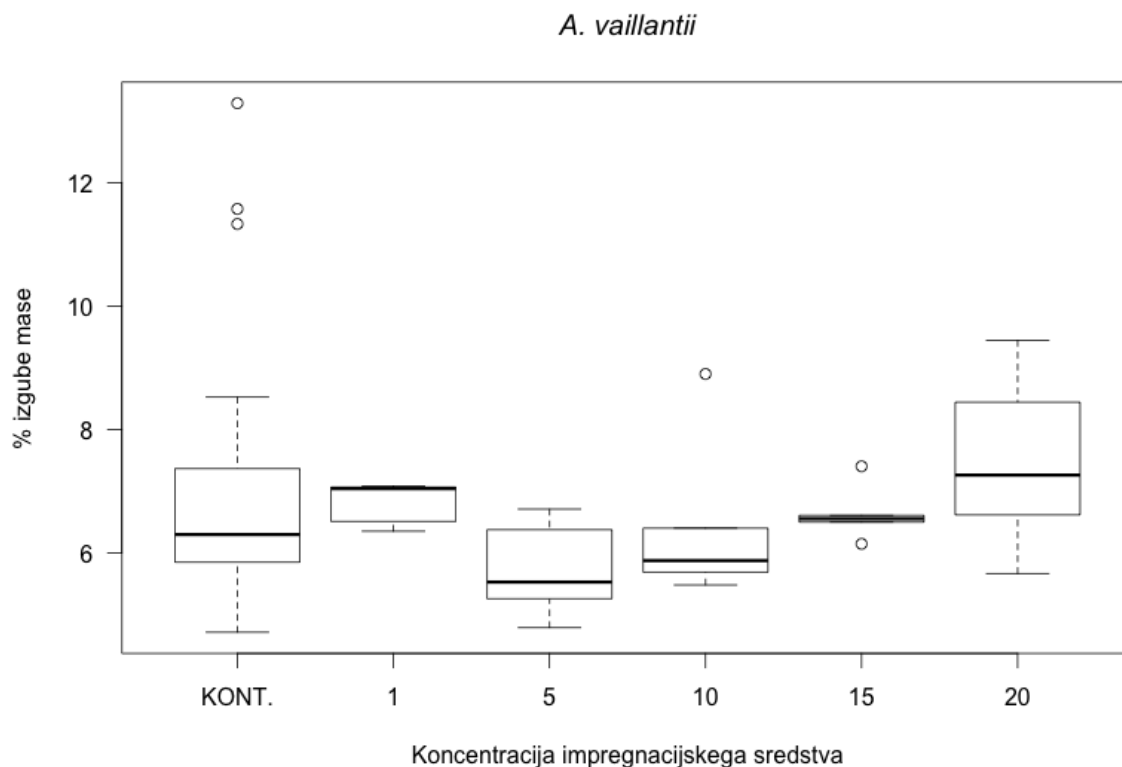
Pri vzorcih izpostavljenih navadni tramovki smo ugotovili dokaj velik razpon obsega trohnobe, saj je gliva razgradila tudi do 40 % lesa. Najnižja vrednost je bila 25 %. V večini primerov je bil obseg razgradnje okoli 30 %. Statistična analiza ni pokazala statistično značilnih razlik o vplivu različnih koncentracij impregnacijskega sredstva, kar pomeni, da koncentracija gline v impregnacijskem sredstvu ni imela vpliva na navadno tramovko (Slika 21).



Slika 21: Odstotek izgube mase v odvisnosti od koncentracije impregnacijskega sredstva po 16 tedenski izpostavitvi delovanju *G. trabeum*

4.5.2 Izguba mase po izpostavitvi beli hišni gobi

V primeru bele hišne gobe nas je presenetilo to, da je bila veliko manj agresivna kot tramovka, saj je v povprečju razkrojila le okoli 6 do 8 % mase. Razpon vrednosti izgube mase je bil tu veliko bolj izenačen, kot v primeru tramovke. Le nekaj vzorcev je bistveno odstopalo pri kontroli, kjer so bile vrednosti izgube mase celo dvakrat višje kot pri ostalih vzorcih (Slika 22).



Slika 22: Odstotek izgube mase v odvisnosti od koncentracije impregnacijskega sredstva po 16 tedenski izpostavitvi delovanju *A. vaillantii*

4.5.3 Povprečne vrednosti in standardni odklon izgub mase

Slike prikazujejo razpon vrednosti, ki smo jih dobili v eksperimentu. Tu pa so prikazane vrednosti, ki smo jih dobili z izračunom povprečne vrednosti ter standardnega odklona (Preglednica 8).

Preglednica 8: Povprečne vrednosti izgube mase s standardnim odklonom

Koncentracije impregnacijskih pripravkov	<i>Gloeophyllum trabeum</i>		<i>Antrodia vaillantii</i>	
	Povprečna vrednost izgube mase [g]	Standardni odklon [g]	Povprečna vrednost izgube mase [g]	Standardni odklon [g]
Kontrola	2,469	± 0,248	0,601	± 0,189
1 %	2,777	± 0,405	0,584	± 0,045
5 %	2,820	± 0,207	0,492	± 0,066
10 %	2,948	± 0,158	0,568	± 0,121
15 %	2,823	± 0,332	0,606	± 0,038
20 %	2,954	± 0,282	0,662	± 0,142

4.6 HITROST PRERAŠČANJA VZORCEV

V začetni fazi eksperimenta smo opazili razliko med impregniranimi in kontrolnimi vzorci. Micelij je kontrolne vzorce preraščal hitreje kot impregnirane. Razlike v preraščenosti se je sčasoma zmanjšala in izenačila (Slika 23).

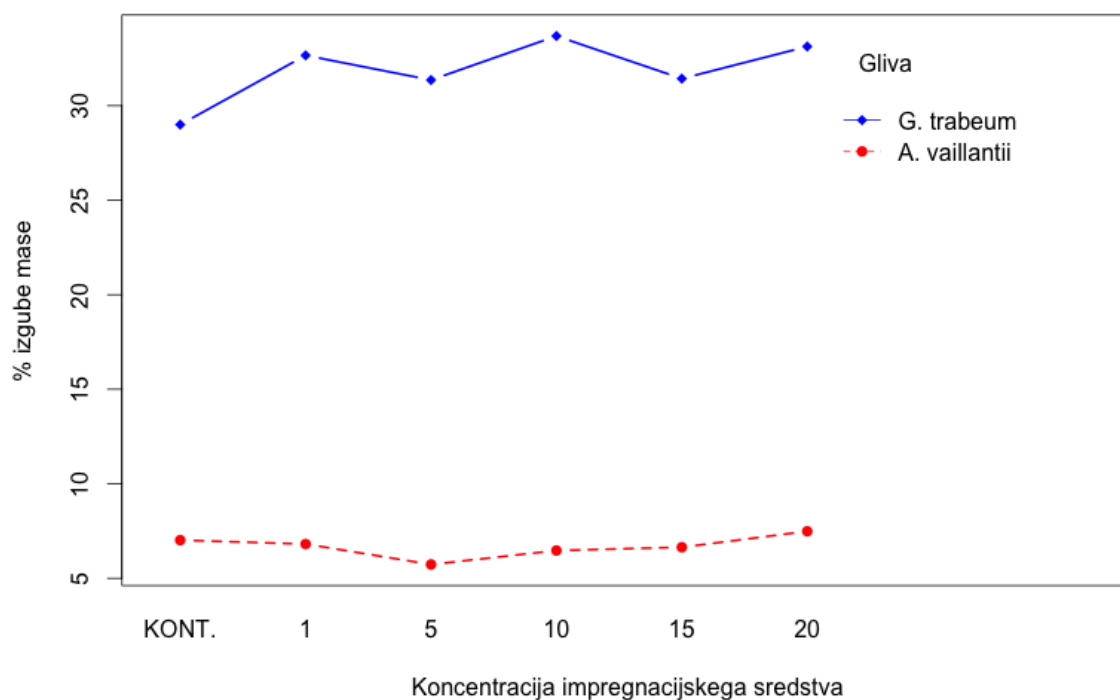


Slika 23: Začetna faza preraščanja micelija, levo tretirani, desno kontrolni vzorci, razlika v preraščanju je očitna (Foto: F. Pohleven)

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Z raziskavo smo ugotovili, da je navadna tramovka bolj razgradila vzorce kot bela hišna goba (Slika 24). Pri navadni tramovki so vzorci po 16 tednih izgubili okoli 30 odstotkov lesne mase. Gliva je bila pri razgradnji lesa tako učinkovita, da je bistveno spremenila fizikalne lastnosti vzorcev, ki so postali krhki in so se z lahkoto lomili. Nekaj jih je celo razpadlo v procesu sušenja. Zanimiv je tudi podatek, da smo pri nekaterih kontrolnih vzorcih izgubili nekaj odstotkov manj mase, kot pri tretiranih. Lahko bi celo rekli, da je glina spodbujala rast navadne tramovke.



Slika 24: Primerjava vrednosti izgube mase navadne tramovke in bele hišne gobe

V primeru bele hišne gobe je bila izguba mase le 7 %, kar je presenetljivo. Kljub nizkemu odstotku izgube mase, standard opredeljuje eksperiment kot veljaven, saj noben vzorec ni izgubil manj kot 3 % mase. Primerjava odstotka izgube mase s podatki ostalih raziskav je razkrila da se je navadna tramovka v vseh primerih obnašala primerljivo saj so bila odstopanja majhna. Bela hišna goba pa je v primerjavi s podatki drugih raziskav izkazala bistveno manjši obseg razkroja, saj je bilo povprečje v ostalih raziskavah med 20 in 30 % (Atelšek, 2007; Korošec, 2010; Smrdelj, 2009). Načeloma bi lahko sklepali, da je glina zavirala rast gobe v celoti oz. na celotnem gojišču, saj gre za enoten organizem. Vendar se to ne zdi najbolj verjetno. Domnevamo, da je bila izhodiščna kultura nekoliko slabša oz. se ni najbolje prijela, saj je bila tudi preraščenost samega kozarca relativno slaba. Ugotovimo

pa lahko, da različne koncentracije niso imele bistvenega vpliva na stopnjo razkroja. Znova lahko opazimo malenkostno povišanje stopnje razkroja pri najvišji koncentraciji.

Razloga za večjo stopnjo razkroja z glino tretiranih vzorcev lesa sta lahko dva. Glina ima veliko specifično površino in veliko sposobnost vezave različnih snovi in zadrževanja vlage oz. vode. Do zadrževanja vode pride zaradi nastanka kapilar. Prisotnost majhnih delcev v lesu ali drugih materialih, ustvari med steno materiala in delci, kapilare, ki v skladu s fizikalnimi zakoni, vplivajo na nastanek kondenzacijskih mest. Posledica kondenzacijskih mest je povišana ravnovesna vlažnost v lesu, ki v svoji strukturi vsebuje majhne delce (Mangel, 2000). Z glino impregnirani vzorci lahko ustvarijo ustrezno mikroklimo v smislu povečevanja vlage vzorcev do stopnje, ki zelo ustreza razvoju glive. Tako se zdi, da smo z impregnacijo z glino ustvarili ugodne vlažnostne pogoje, ki so tramovki bolj ustrezali kot beli hišni gobi, saj je optimalna vlaga lesa za razvoj tramovke nad 40 %. Višjo vlažnost vzorcev smo tudi potrdili z analizo vlažnosti vzorcev, kjer se je izkazalo, da so bile vlažnosti, tako pri beli hišni gobi, kot tudi pri tramovki, bistveno višje pri višjih koncentracijah suspenzij gline. Pri tramovki smo dosegli blizu 100 % vlažnosti lesa, kar je ugodno okolje za delovanje navadne tramovke. Pri beli hišni gobi so bile vlažnosti sicer nekoliko nižje, do 50 %, vendar še vedno bistveno višje kot pri kontrolnih vzorcih.

Kot smo predvidevali, deluje glina kot zadrževalec vode, znaten vpliv pa ima tudi vrsta gobe. Ker je bila vlažnost pri beli hišni gobi tako nizka, si lahko razlagamo mali razkroj vzorcev izpostavljenih beli hišni gobi, čeprav nam ta predvidevanja ne razložijo nizke vlažnosti pri kontrolnih vzorcih.

Drug vzrok za večji obseg razkroja lahko iščemo v prisotnosti mikroelementov. Elementi v sledovih, predvsem kovine, lahko delujejo stimulatивно na rast določenih bakterij, gliv in rastlin ter v končni fazi tudi živali. Lahko, da je glina vsebovala določene elemente v sledovih, ki so vzpodbudili rast micelija glive in razkroj lesa. Prav tako je znano, da nekateri elementi sodelujejo pri procesu razgradnje lesa. Na primer baker v nizkih koncentracijah deluje kot stimulans na nekatere vrste gliv, encim lakaza ga ima vgrajenega, v večjih koncentracijah pa je baker učinkovit fungicid.

V začetni fazi eksperimenta smo opazili počasnejše preraščanje vzorcev impregniranih s suspenzijami gline. Sklepamo, da glina otežuje prodiranje micelija v les in tako upočasnjuje proces okužbe lesa.

5.2 SKLEPI

1. Suhi navzemi gline se v postopku impregnacije smrkovine povečujejo do koncentracije 15 %, nakar začne postopoma padati.
2. Suspenzije gline v testiranih koncentracijah ne zavirajo razkroja impregniranega lesa smreke, izpostavljenega navadni tramovki in beli hišni gobi.
3. Pri višjih koncentracijah gline, smo ugotovili, da lahko le-ta še poslabša odpornost lesa. Domnevamo, da je razlog zadrževanje vode, ki ga v vzorcih omogoča glina ali pa v prisotnosti mikrohranil, ki spodbujajo rast micelija glive.
4. Večje koncentracije gline v povečujejo ravnovesno vlažnost vzorcev
5. Glina v začetni fazi upočasni preraščanje vzorca z micelijem, vendar pa ne preprečuje okužbe lesa.

6 POVZETEK

Zaradi slabih odpornostnih lastnosti naših domačih lesnih vrst, želimo s postopki zaščite podaljšati življensko dobo lesnih izdelkov iz teh vrst lesa. V zadnjem času želijo ljudje, zaradi vedno večje okoljske ozaveščenosti, vnašati čim manj strupenih snovi v svoje bivalno okolje. Zato smo se v tej diplomski nalogi odločili preveriti učinkovitost zaščitnega sredstva na osnovi gline oz. mineralov v glini.

Glina je naravi popolnoma prijazen material, ki v procesu zaščite ne povzroča nobenih obremenitev okolja, saj formulacija temelji samo na glini in vodi. Prav tako ni s takšnim pripravkom nobenih težav po koncu življenske dobe lesenega izdelka.

Naša hipoteza je bila, da glina negativno vpliva na rast gliv. Predpostavka je temeljila na opazovanjih starejših objektov, v katerih so imeli lesene konstrukcijske elemente v stiku z glino, ki pa so bili, kljub zavidljivi starosti, v dobrem stanju, brez znakov trohnenja.

Preizkusili smo 5 različnih koncentracij gline v vodi, s katerimi smo impregnirali smrekove vzorce in jih za 16 tednov izpostavili delovanju gliv v skladu s standardom EN 113:2004. Za določitev učinkovitosti smo vzeli odstotek izgube mase.

Ugotovili smo, da glina nima fungistatičnega ali fungicidnega vpliva na glive. Opazili smo celo nekoliko večji obseg trohnenja pri tretiranih vzorcih. Sklepamo, da je do tega prišlo zaradi zadrževanja vlage v tretiranih vzorcih in posledično bolj ugodnih pogojev za rast gliv. Večjo vlažnost vzorcev smo tudi dokazali, saj so največje koncentracije gline močno zvišale ravnovesno vlažnost vzorcev. Možna je bila tudi prisotnost mikroelementov oz. hranil v nizkih koncentracijah v glini, ki bi lahko spodbujale rast gliv.

V začetni fazi lahko glina deluje kot zaviralec okužbe lesa, saj so glive na tretiranih vzorcih rasle bistveno počasneje kot na kontrolnih. Vendar se je ta razlika sčasoma zmanjšala oziroma izničila.

7 VIRI

- 98/8/EC. DIRECTIVE 98/8/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. (European Commission). Brussels: 63 str.
- 350-2 DIN EN Dauerhaftigkeitsklassen nach DIN EN 350-2 - Natürliche Dauerhaftigkeit weiterer Holzarten in DIN 68800-1:2011-10 und die alten Resistenzklassen in DIN 68364. (Beuth Verlag GmbH). 28 str.
- Atelšek J. 2007. Določanje minimalne koncentracije zaščitnega pripravka na osnovi bakra in etanolamina za zaščito lesa pred trohnenjem: diplomska naloga. (Biotehniška fakulteta). Ljubljana: 37 str.
- Bailey S. W. 1980. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. Madison, Wisconsin, Department of Geology and Geophysics
http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/arc/nomenclaturecl1.htm
- Cole B. 2006. Extractive Components of Wood.
<http://chemistry.umeche.maine.edu/Green/Afternoon/Cole.pdf>
- Cronk J. D. 2012. Cellulose. <http://guweb2.gonzaga.edu/faculty/cronk/biochem/C-index.cfm?definition=cellulose>
- Čufar K. 2006. Anatomija Lesa. Ljubljana, Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Rožna dolina, Cesta VIII/34, Ljubljana: 185 str.
- Eaton R. A., Hale M. D. C. 1993. Wood: Decay, pests and protection. London, Chapman & Hall: 546 str.
- Freeman M. H., McIntyre C. R. 2008. A comprehensive review of copper-based wood preservatives: with a focus on new micronized or dispersed copper system. Forest products, 58, 11:
- Giannelis E., Krishnamoorti R., Manias E. 1999. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes (Polymers in Confined Environments). V: Granick S. in sod. (ur.). Springer Berlin / Heidelberg: 107-147
- Guggenheim S., Martin R. T. 1995. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. Clays and clay minerals, 43, 2: 255-256
- Huckfeldt T. 2004. Die poreschwämme. <http://www.bfafh.de/inst4/44/porenschwamm1.htm>
- Humar M. 2008a. Bela hišna goba - gliva ki razkraja tudi zaščiten les. Les, 60, 2: 77
- Humar M. 2008b. Tramovka - najbolj kozmopolitanska lesna gliva. Les, 60, 4: 159

Humar M. 2012a. Predloge za predmet »Zaščita lesa«, šolsko leto 2011/2012: (Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo). Ljubljana: str.

Korošec T. 2010. Odpornost smrekovega lesa, prepojenega s hidrofobnimi pripravki, na glive rjave trohnobe: diplomska naloga. (Biotehniška fakulteta). Ljubljana: 43 str.

Lindsey J. K. 2007. *Gloeophyllum trabeum*.

<http://www.commanster.eu/commanster/Mushrooms/Basidio/SpBasidio/Gloeophyllum.trabeum.html>

Mangel A. 2000. Identifying Physical and Chemical Phenomena with Gravimetric Water Sorption Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 62, 2: 529-537

Matjašič D., Greč Z., Kolšek M., J. B., Jonožović M. in sod. 2011. Poročilo zavoda za gozdove Slovenije o gozdovih za leto 2010: (Zavod za gozdove Slovenije). Ljubljana: 83 str.

Matsunaga H., Kiguchi M., Evans P. 2009. Microdistribution of copper-carbonate and iron oxide nanoparticles in treated wood. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 5: 1087-1098

Pohleven F. 2011a. Predloge za predmet »Patologija lesa«, šolsko leto 2010/2011: (Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo). Ljubljana: str.

Richardson B. A. 1993. Wood preservation. London, E & FN Spon: 226 str.

Schmidt O. 1994. Holz- und Baumpilze: Biologie, Schäden, Schutz, Nutzen. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag: 246 str.

Schmidt O. 2006. Wood and Tree Fungi: Biology, Damage, Protection, and Use. Berlin, Heidelberg, Springer: 334 str.

Smrdelj G. 2009. Fungicidne lastnosti lesa impregniranega z vodnimi emulzijami voskov: diplomska naloga. (Biotehniška fakulteta). Ljubljana: 40 str.

Zabel R. A., Morrell J. J. 1992. WOOD MICROBIOLOGY: Decay and Its Prevention. San Diego, California, Academic Press, Inc.: 476 str.

ZAHVALA

V prvi vrsti bi se rad zahvalil prof. dr. Francu Pohlevnu za pomoč in vodenje, ki sem ju bil deležen skozi proces izdelave te diplomske naloge.

Zahvalili bi se tudi prof. dr. Mihi Humarju za recenzijo diplomskega dela ter pomoč pri izvedbi nekaterih analiz

Pozabiti ne smem niti prijatelja Stefana Lukića, ki je zaslužen za izdelavo slik 14 in 15 za kar se mu zahvaljujem.

Posebno bi se pa rad zahvalil staršem Tomu in Mateji Levanič za ves support ki sem ga bil deležen med izdelavo diplomske naloge.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jaka LEVANIČ

**UGOTAVLJANJE FUNGICIDNIH LASTNOSTI LESA
IMPREGNIRANEGA Z GLINO**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

Ljubljana, 2012