

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jan ADAMEK

**UČINKOVITOST PREMAZOV ZA LESENA
PLOVILA PROTI USIDRANJU MORSKIH
ORGANIZMOV**

DIPLOMSKI PROJEKT

Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja

Ljubljana, 2012

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jan ADAMEK

**UČINKOVITOST PREMAZOV ZA LESENA PLOVILA PROTI
USIDRANJU MORSKIH ORGANIZMOV**

DIPLOMSKI PROJEKT
Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja

**PROTECTIVE EFFECTIVENESS OF ANTIFOULING COATINGS
FOR WOODEN BOATS**

B. SC. THESIS
Professional Study Programmes

Ljubljana, 2012

Diplomski projekt je zaključek Visokošolskega strokovnega študija Tehnologij lesa in vlaknatih kompozitov – 1. stopnja. Priprava vzorcev je potekala na Biotehniški fakulteti, na Oddelku za lesarstvo, izpostavitve le teh pa je sledila v morju v Luki Koper.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja imenoval prof. dr. Marka Petriča, za somentorja prof. dr. Miha Humarja in za recenzenta prof. dr. Franca Pohlevna.

Mentor: prof. dr. Marko Petrič

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Somentor: prof. dr. Miha Humar

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Recenzent: prof. dr. Franc Pohleven

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomski projekt je rezultat lastnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je projekt, ki sem ga oddal v elektronski obliki, identičen tiskani verziji.

Jan Adamek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dv1
DK	UDK 630*841.2
KG	zaščita lesa/premaz proti obraščanju/morski organizmi
AV	ADAMEK, Jan
SA	PETRIČ, Marko (mentor)/HUMAR, Miha (somentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2012
IN	UČINKOVITOST PREMAZOV ZA LESENA PLOVILA PROTI USIDRANJU MORSKIH ORGANIZMOV
TD	B. Sc. (Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja)
OP	VII, 50 str., 14 pregl., 28 sl., 31 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Na trgu se pojavlja različna paleta novih, okolju prijaznejših premazov za zaščito plovil proti obraščanju morskih organizmov (antifouling premazi), pri čemer se pojavlja vprašanje o njihovi učinkovitosti oz. skladnosti le-teh z zagotovili proizvajalcev. Za zaščito trupov plovil so že dolgo zelo priljubljeni in močno razširjeni klasični antifouling premazi, ki vsebujejo biocide. V zadnjem času pa na trg prodirajo tudi zaščitni premazi proti obraščanju morskih organizmov z dodanimi nanodelci. Proučevali smo, katera vrsta premazov ima boljše zaščitne lastnosti ter uporaba katerih biocidov je v mediteranskem morju, glede na prisotne organizme, primernejša. Potopitev vzorcev je potekala v Luki Koper in zajemala izpostavitve nezaščitenih vzorcev naravno odpornejših lesnih vrst kot tudi impregnirane in premazane beljave rdečega bora (<i>Pinus sylvestris</i>). Uporabili smo biocide; zaščitna sredstva in sredstva proti pripenjanju organizmov v vodi z različnimi mehanizmi delovanja. Po obdelavi podatkov smo izbrali najprimernejša zaščitna sredstva za lesena plovila v našem morju. Za izbiro najučinkovitejšega sta se izkazala mehki oziroma klasični in trdi tip premaza, medtem ko nanopremaz ni pokazal zaščitne funkcije. Nezaščiten les je v morju propadel že po manj kot letu dni. Globinsko zaščiten s Silvanolinom pa je nad mejno koncentracijo $c_u > 0,31$ % dobro ščitil les pred morskimi škodljivci in deloval tudi kot sredstvo proti pripenjanju morskih organizmov v vodi.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dv1
DC UDC 630*841.2
CX wood protection/antifouling coating/marine organisms
AU ADAMEK, Jan
AA PETRIČ, Marko (supervisor)/HUMAR, Miha (co-advisor)/POHLEVEN, Franc (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 PROTECTIVE EFFECTIVENESS OF ANTIFOULING COATINGS ON WOODEN BOATS
DT B. Sc. Thesis (Professional Study Programmes)
NO VII, 50 p., 14 tab., 28 fig., 31 ref.
LA sl
AL sl/en
AB While nowadays the market offers different types of antifouling coatings, the question of their performance in accordance with the manufacturers' statements or guaranties arises. As an alternative to polluting biocide based coatings, other environmentally friendly antifouling coatings have been developed, based on copper and polishing copolymers, as also on the controlled depletion systems and nano technology. To define the type of antifouling coating exhibiting better effectiveness against fouling organisms in the Mediterranean Sea, the selected naturally durable wood species were exposed to sea water in the Port of Koper, including impregnated and coated specimens of Scots pine wood (*Pinus sylvestris*), treated with different types of antifouling coatings. On the basis of the processed data, the most effective ones for preservation of wooden boats in our sea were selected, namely the soft and the hard type of antifouling coatings. On the other hand, the nano-based formulation did not protect wood from fouling. The untreated wood was completely degraded after less than one year of exposure, while the pine wood treated with the Silvanolin preservative in concentrations of biocide greater than $c_u > 0,31$ % did not show any signs of biological damage and it could be also used as an antifouling.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	IV
KAZALO VSEBINE.....	V
KAZALO SLIK.....	VII
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
1 UVOD.....	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA.....	1
1.2 CILJ	1
1.3 NALOGE IN HIPOTEZE.....	1
2 PREGLED OBJAV.....	2
2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	2
2.1.1 Naravna odpornost in trajnost lesa	4
2.1.2 Preventivna zaščita lesa.....	5
2.2 SREDSTVA ZA PREPREČEVANJE NASELITVE ORGANIZMOV NA POVRŠINI, KI JE V STIKU Z VODO	9
2.2.1 Priprava površine in nanos premaznega sredstva	9
2.2.1.2 Premazi proti obraščanju	10
2.2.1.3 Tipi premazov proti obraščanju za lesena plovila	11
2.2.2 Zaščita lesenih plovil v preteklosti	13
2.3 POMEMBNEJŠI MORSKI ORGANIZMI, KI OBRAŠČAJO PLOVILA.....	14
2.3.1 Mikroorganizmi	15
2.3.1.1 Bakterije.....	15
2.3.1.2 Kremenaste alge.....	15
2.3.1.3 Praživali	15
2.3.1.4 Kotačniki.....	15
2.3.2 Makroskopski organizmi	16
2.3.2.1 Členonožci	17
2.3.2.2 Mehkužci	18
2.3.2.3 Kolobarniki	19
2.3.2.4 Mahovnjaki	19

2.3.2.5	Ožigalkarji in rebrače.....	20
2.3.2.6	Plaščarji.....	21
2.3.2.7	Spužve.....	21
2.3.2.8	Iglokožci	21
2.3.2.9	Alge.....	21
2.3.3	Prisotnost posameznih vrst na obraščajočih objektih	22
2.4	MORSKI ORGANIZMI, KI NAPADAJO LES.....	23
3	MATERIALI IN METODE.....	24
3.1	MATERIALI	24
3.1.1	Priprava vzorcev	24
3.1.2	Priprava zaščitnih sredstev	25
3.1.3	Priprava stojala za pritrditev vzorcev	27
3.2	METODE DELA	29
3.2.1	Globinska impregnacija vzorcev	29
3.2.2	Površinska zaščita vzorcev	31
3.2.3	Izpostavitev vzorcev v morju	33
4.1	NAVZEM BAKER ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV	37
4.1.1	Učinkovitost baker-etanolaminskih pripravkov	37
4.2	NANOS PREMAZOV PROTI OBRAŠČANJU ORGANIZMOV	42
4.2.1	Učinkovitost premazov proti obraščanju organizmov	43
5	SKLEPI.....	46
6	VIRI.....	48

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Število vrst primarnih (levo) in sekundarnih organizmov (desno) iz posameznih debel.....	22
Slika 2: Tehtanje vzorcev.....	25
Slika 3: Priprava biocidnega proizvoda silvanolin.....	25
Slika 4: Prikaz razvrstitve vzorcev in določitev dimenzij stojala.....	27
Slika 5: Pritrditev prečk iz nerjavečega jekla.....	28
Slika 6: Priprava in mešanje sestavin za beton.....	28
Slika 7: Kalup za izdelavo uteži.....	28
Slika 8: Razvrstitev lesenih vzorcev v posodi.....	29
Slika 9: Obtežitev vzorcev v posodi pred zalitjem.....	29
Slika 10: Tlačno-vakuumska komora Kambič.....	30
Slika 11: Vzorci po impregnaciji.....	30
Slika 12: Tehtanje vzorcev med nanosom osnovnega premaza.....	31
Slika 13: Nanos osnovnega premaza.....	32
Slika 14: Vzorci po končnem nanosu sredstva proti obraščanju.....	32
Slika 15: Izvlek vzorcev, kar jih je od skoraj 100-tih izpostavljenih ostalo še na prvem stojalu.....	34
Slika 16: Izvlek drugega stojala po nekaj več kot dveh mesecih izpostavitve.....	35
Slika 17: Čiščenje impregniranih z morskimi organizmi obraslih vzorcev.....	35
Slika 18: Delno sušenje vzorcev.....	36
Slika 19: Ostanek vzorcev na stojalu, ki priča o agresivnosti.....	38
Slika 20: Stanje vijaka iz nerjavnega jekla po osmih mesecih v morju.....	38
Slika 21: Poškodovanost nezaščitenih vzorcev hrasta (365), macesna (379), kostanja (387) in bora (393).....	40
Slika 22: Vzorci beljave bora, zaščiteni s Silvanolinom; od višje proti nižji koncentraciji (od $c_u = 5\%$ do $c_u = 0,31\%$) biocidnega proizvoda uporabljenega za impregnacijo.....	41
Slika 23: Vzorca beljave bora, višje (454) in nižje (466) koncentracije ($c_u = 5$ in $c_u = 1,2\%$) Silvanol-a.....	42
Slika 24: Samopolirajoči tip (b) premaza proti obraščanju z organizmi.....	44
Slika 25: Mehki tip (a) premaza proti obraščanju z organizmi.....	45
Slika 26: Trdi tip (c) premaza proti obraščanju z organizmi.....	45
Slika 27: Neučinkovitost nano premaza (d) proti obraščanju.....	45
Slika 28: Vzorci, zaščiteni z premazi A, B, C, D, nezaščiteni in vzorci, impregnirani s Silvanolinom.....	46

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe in škodljivce.....	4
Preglednica 2: Razvrstitev drevesnih vrst v 5 odpornostnih razredov po SIST EN 350-2, 1995.	5
Preglednica 3: Nekatere najpomembnejše vrste lesa, ki so jih pri nas uporabljali za tradicionalno gradnjo plovil.....	14
Preglednica 4: Biocidna proizvoda in koncentracije bakrovih učinkovin.	26
Preglednica 5: Uporabljeni premazi proti obraščanju z organizmi.....	26
Preglednica 6: Obdobja izpostavljenosti lesenih vzorcev na prvem stojalu.....	33
Preglednica 7: Obdobja izpostavljenosti lesnih vzorcev na drugem stojalu.....	34
Preglednica 8: Kriterij za vizualno ocenjevanje ugotavljanja učinkovitosti impregnacijskega zaščitnega sredstva po EN 275, 1992.	36
Preglednica 9: Mokri navzemi vzorcev vakuumsko-tlačno impregniranih z biocidnim proizvodom Silvanolin.....	37
Preglednica 10: Stanje napadenosti nekaterih naravno trajnejših lesnih vrst s strani lesne mokrice in/ali ladijske svedrovke.	39
Preglednica 11: Ocena napadenosti zaščitnih lesnih vzorcev zaradi lesne mokrice in/ali ladijske svedrovke.....	39
Preglednica 12: Povprečna količina nanešenih premaznih sredstev.....	42
Preglednica 13: Ocena učinkovitosti premazov proti obraščanju po ASTM D3623 - 78a, 2004	43
Preglednica 14: Stanje napadenosti nezaščitnih in z nano premazom zaščitnih vzorcev zaradi morskih lesnih škodljivcev v našem morju.....	46

1 UVOD

Les je kot organski material v okolju kot je morje, izpostavljen najbolj ekstremnim pogojem. Današnji površinski in impregnacijski sistemi za zaščito lesa v morju naj bi povzročali čim manjše emisije aktivnih učinkovin v okolje. Sisteme, ki so se skozi proces dolgoletne uporabe izkazali škodljivi morskim organizmom kot tudi ljudem, pa se opušča. Tako v zadnjem času proizvajalci vedno bolj stremijo k biocidnim proizvodom z manj škodljivimi učinkovinami, ali k proizvodom z alternativnimi mehanizmi delovanja. V zadnjem obdobju se vedno bolj uveljavljajo sistemi na osnovi nanodelcev. Pri tem pa se pojavlja vprašanje o dejanski učinkovitosti posameznih rešitev. V okviru te naloge je bila raziskana učinkovitost premazov z različnimi mehanizmi delovanja na lesenih vzorcih, potopljenih v Luki Koper.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Znano je, da obraščanje morskih organizmov na ladijskih trupih vodi k povečanju porabe goriva, počasnejši potovalni hitrosti in hitrejši eroziji površinskih zaščitnih sistemov (antifouling premazov). V ta namen nenehno razvijajo površinske sisteme, ki zagotavljajo vedno boljšo odpornost proti obraščanju. Poleg tega so lesena plovila ob poškodovanju površinskih sistemov, ki jih povzročijo obraščajoči organizmi, izpostavljena drugim morskim škodljivcem, kot sta npr. ladijska svedrovka (*Teredo navalis*) in lesne mokrice (*Limnoria* sp.). Tudi zato je smiselno les impregnirati s primernim biocidnim pripravkom.

1.2 CILJ

Med izbranimi biocidnimi proizvodi določiti oz. izbrati tisto, ki bo nudilo najučinkovitejšo zaščito lesenih plovil v našem morju pred škodljivci in obraščanjem, določiti trajnost nezaščitenega lesa v morski vodi in najučinkovitejši mehanizem delovanja antifouling premazov.

1.3 NALOGE IN HIPOTEZE

Vzorci bomo impregnacijsko z zaščitnimi sredstvi ter površinsko z antifouling premazi zaščitili v skladu z navodili proizvajalcev in s primernimi standardi, ki so omenjeni v nadaljevanju.

V nalogi bomo poskušali potrditi ali ovreči naslednje hipoteze:

- predvidevamo, da bi z uporabo sodobnih zaščitnih premazov brez biocidov, na različnih osnovah, lahko povečali učinkovitost zaščite proti obraščanju in tako nadomestili okolju škodljive in manj učinkovite biocidne proizvode
- predvidevamo, da bi lesenim plovilom lahko podaljšali življenjsko dobo z uporabo naravno odpornejših lesnih vrst

- lesenim plovilom, izdelanih iz impregnabilnih lesnih vrst bi lahko podaljšali življenjsko dobo s postopkom vakuumske impregnacije z baker-etanolaminskimi biocidnimi proizvodi
- impregnacija lesa z biocidnimi proizvodi na osnovi bakra in etanolamina ne zadošča za preprečitev obraščanja
- razviti premaz, ki bi deloval kot zaščitno sredstvo in kot sredstvo proti oprijemanju organizmov v vodi

2 PREGLED OBJAV

Zaščita lesa sega že daleč v preteklost, ko so npr. Kitajci po potapljanju lesa v morsko vodo ugotovili, da s tem lahko povečajo odpornost lesa. Nekateri civilizacije so uporabljale zaščito z različnimi olji, spet druge, organsko zaščitno sredstvo - katran. Kljub zgodnjim začetkom kemične zaščite lesa pa o pravi lahko govorimo šele v 19. stoletju, ko je leta 1838 Boucherie med prvimi patentiral zaščito sveže posekanega lesa, z impregnacijo beljave hloda z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Sledil mu je Bethell z impregnacijo železniških pragov s kreozotnim oljem, ki je dandanes sicer omejeno v uporabi, in sicer zaradi vsebnosti nekaterih strupenih snovi. Leta 1913 je Brüning odkril, kako izpirljive bakrove spojine zadržati v lesu, kar mu je uspelo z dodajanjem spojin kroma. Humar in Pohleven (2005) še navajata, da je nadalje Sonti Kamesam poskušal zaščitno sredstvo proti insektom (termitom) izboljšati z dodatkom arzena (CCA), vendar je bilo le to konec 20. stoletja, zaradi škodljivosti slednjega, najprej omejeno, zatem pa prepovedano. Arzen so s časom zamenjale borove spojine, ker pa so tudi kromove vprašljive, se v zadnjem času nadomešča s primernim nadomestkom tudi krom. Sicer ni lahko krom nadomestiti z amonijakom, vendar je ta možnost zaradi dražjega neprijetnega vonja omejena. Kot zelo primeren nadomestek uporabljajo amine oziroma etanolamine, ki se dobro vežejo v les in se iz lesa ne izločajo. Da bi izboljšali fungicidno delovanje, baker-etanolaminskim pripravkom dodajamo tudi kvartarne amonijeve spojine ali triazole, medtem ko za izboljšanje insekticidnih lastnosti dodajajo borove spojine. Bakrovi pripravki tudi po uveljavitvi direktive o biocidih (BPD, 98/8/EC) ostajajo ena najpomembnejših skupin biocidnih proizvodov za les in so po ugotovitvah Lesarja in Humarja (2011) najprimernejši za uporabo zaščite lesa na prostem. Ostale organske aktivne učinkovine, kot so npr. piretroidi, karbamati, triazoli, izotiazoloni in alkilamonijeve spojine, ki se pojavljajo v zadnjem obdobju, so manj učinkovite. Številne klasične učinkovine, kot so PCP, TBTO, TBTN, DDT, Lindan in druga, pa so v EU prepovedane (Humar, 2010).

2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les, kot naraven in pri nas najbolj prisoten material, vedno bolj pridobiva na priljubljenosti, z estetskega, konstrukcijskega, okoljevarstvenega in drugih vidikov. Kot vsak organski material je nezaščiten pogosto izpostavljen dejavnikom, ki mu lahko zmanjšajo vrednost ali pa ga popolnoma razvrednotijo (Kervina-Hamović, 1990).

Dejavniki, ki povzročajo razkroj lesa so:

- abiotični (ogenj, vremenski vplivi, mehanske sile, kemikalije)
- biotični (bakterije, glive, insekti, morski škodljivci, človek)

Zaradi pogostega spreminjanja klimatskih razmer ter vremenskih vplivov, kot so izpostavljenost soncu, dežju, vetru, snegu in drugim dejavnikom, začne les hitro propadati. Les kot higroskopni material glede na klimatske razmere, v katerih se nahaja, prejema in oddaja higroskopsko vodo, s tem pa se mu spreminjajo dimenzije. Zaradi napetosti, ki jih povzročata navlaževanje in sušenje, ob prekoračitvi trdnosti lesa nastanejo razpoke in distorzije. Ker je les odličen absorber sončne svetlobe, so njegove površine ob izpostavitvi sončni svetlobi podvržene fotodegradaciji, fizikalni in kemični, ki odpira nadaljnjo pot v notranjost. Poleg vidne svetlobe, les v večji meri fotodegradira UV svetlobo. Izmed glavnih sestavin lesa je nanjo najbolj občutljiv lignin, saj je absorbira kar 80 do 95 %, kar privede do tvorbe prostih radikalov in nizkomolekularnih produktov, ki se ob prisotnosti dežja z lahkoto izpirajo s površine lesa. Prej navedeni dejavniki lahko tako močno poslabšajo kvaliteto površine lesa, da je le ta še bolj dovzetna na nadaljnji razkroj s strani bakterij, gliv in insektov, ki jim je les hrana in bivališče. Beljava lesa je z vidika večjega deleža hranilnih snovi (beljakovine, škrob in sladkorji) privlačnejša od jedrovine. Les, pogosto izpostavljen vlažnosti nad 20 %, je izpostavljen nevarnosti pred okužbo z glivami, ki lahko les popolnoma razkrojijo, medtem ko plesni in glive modrivke povzročijo predvsem barvne spremembe lesa (Pavlič in Mihevc, 2001)

Les je kot biorazgradljiv material v morju izpostavljen najbolj negostoljubnim pogojem in je po evropskem standardu izpostavitve glede na mesto uporabe uvrščen najvišje, v peti razred izpostavitve (Preglednica 1). Tak les je nujno potrebno zaščititi s kemičnim sredstvom za zaščito lesa in sicer po postopkih, ki omogočajo globinsko impregnacijo. Če nevarnost predstavljajo glive, ga moramo zaščititi s kemičnim sredstvom, t.i. fungicidom, če pa so ciljna skupina insekti pa z insekticidom. Pogosto oz. največkrat so v uporabi fungicidno-insekticidna sredstva (Kervina-Hamović, 1990).

Za zaščito lesa v morju, je glede na razred izpostavitve les potrebno zaščititi z učinkovitim zaščitnim sredstvom, najboljša je tako izbira med baker-etanolaminskimi pripravki in kreozotnim oljem (Humar, 2010).

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe in škodljivce (SIST EN 335 – 1/2, 2006).

Razred uporabe	Splošne razmere na mestu uporabe	Opis vlažnosti zaradi izpostavljenosti navlaževanju na mestu uporabe	Lesni škodljivci	Prisotnost termitov
1	znotraj, pod streho	suho	lesni insekti	v primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 1T
2	zunaj pod streho	občasno vlažen	lesni insekti, glive modrivke, plesni, glive razkrojevalke	v primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 2T
3	3.1 na prostem, nad zemljo z ustrezno konstrukcijsko zaščito	občasno vlažen	lesni insekti, glive modrivke, plesni, glive razkrojevalke	v primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 3.1T oziroma 3.2T
	3.2 na prostem nad zemljo, brez konstrukcijske zaščite	pogosto vlažen		
4	4.1 na prostem, v stiku s tlemi in/ali sladko vodo	pogosto ali stalno vlažen	lesni insekti, glive modrivke, plesni, glive razkrojevalke, glive mehke trohnobe	v primeru, da so na tem območju prisotni termiti, se ta razred označi z 4.1T oziroma 4.2T
	4.2 na prostem, v stiku s tlemi (ostri pogoji) in /ali sladko vodo	stalno vlažen		
5	v stalnem stiku z morskno vodo	stalno vlažen	glive razkrojevalke, glive mehke trohnobe, morski lesni škodljivci	A ladijske svedrovke, lesne mokrice
				B ladijske svedrovke, lesne mokrice, lesne mokrice tolerantne na kreozotno olje
				C ladijske svedrovke, lesne mokrice, lesne mokrice tolerantne na kreozotno olje, pholade

2.1.1 Naravna odpornost in trajnost lesa

Naravna odpornost je lastnost, ki jo ima les v naravnem, zdravem stanju in pomeni dovzetnost na škodljivce, odvisna pa predvsem od kemične in anatomske zgradbe lesa. Ker je večja vsebnost škroba, sladkorja in beljakovin dobra hrana lesnim škodljivcem, je les najboljše sekati pozimi, ko je teh snovi v lesu najmanj. Smole, alkaloidi, glikozidi, fenoli in drugi pa zaradi svoje strupenosti lesne škodljivce odvrčajo od napada. Tako je naravna odpornost beljave prav zaradi te razlike v kemični sestavi slabša, kot naravna odpornost jedrovine. Pomembno je poudariti, da naravna odpornost drevesne vrste ni absolutna lastnost, tudi znotraj iste vrste ne.

Trajnost lesa je čas, v katerem les oz. izdelek ohrani vse svoje naravne lastnosti in je predvsem odvisna od njegove naravne odpornosti in drugih dejavnikov (čas sečnje, pravilno sušenje, kraj uporabe, ...) (Preglednica 2). Z izbiro primerne lesne vrste tako lahko zagotovimo trajnost glede na mesto uporabe lesenega izdelka ali objekta, glede na zahtevno mesto izpostavitve le tega, pa jo lahko podaljšamo tudi s primerno kemično zaščito lesa.

Preglednica 2: Razvrstitev drevesnih vrst v 5 odpornostnih razredov po SIST EN 350-2 (1995). Podatki veljajo za jedrovino. Beljava vseh lesnih vrst je razvrščena v 5. razred odpornosti.

Razred odpornosti	Trajnost lesa (leta) *	Izguba mase (%) **	Drevesna vrsta
1 zelo odporne	20+	<1	robinija (1-2), iroko, tik
2 odporne	15-20	1-5	kostanj, dob, tisa
3 zmerno odporne	10-15	5-10	oreh, macesen, bor (3-4)
4 neodporne	5-10	10-30	smreka, jelka, brest
5 zelo občutljive	<5	>30	javor, breza, bukev, topol

* Trajnost lesa velja za les v stiku z zemljo.

** Laboratorijski pogoji: 16 tednov, 22 °C (po SIST EN 113, 1995).

Življenjska doba lesa je obdobje, v katerem les ohrani mehanske lastnosti, zahtevane za določen proizvod. Ko so te lastnosti manjše oziroma slabše od zahtevanih, je treba proizvod zamenjati, tako da se zagotovi varnost čez celotno dobo uporabe (Pohleven, 2008).

2.1.2 Preventivna zaščita lesa

V skladu s preventivno zaščito je treba les zaščititi že ob poseku (čas sečnje, lupljenje, premazovanje čel, takojšnje spravilo, ...), na skladiščih (pregled lesa, ustrezna izbira kraja za sušenje, pravilno zlaganje, pravilno sušenje, higiena skladišča, sprotna predelava lesa...) in na končnih izdelkih (vgrajevanje zdravega in suhega lesa, glede na izpostavljenost vremenskim vplivom, če lahko, les zaščitimo s konstrukcijskimi rešitvami, redna kontrola pregledovanje vgrajenega lesa). Tam, kjer lesa ni možno zadostno zaščititi z zgoraj naštetimi preventivnimi ukrepi, npr. les, ki je dalj časa izpostavljen povečani vlažnosti (zunanost stavb, v stiku z zemljo...), pa moramo nujno uporabiti tudi biocidno zaščito.

Preventivna biocidna zaščita je postopek konzerviranja lesa, ko v les pred njegovo uporabo vnesemo določeno količino biocidnih snovi, strupenih za lesne škodljivce in tako povzročimo, da zanje les postane strupen ali vsaj odbijajoč. Prednost preventivne zaščite je predvsem v tem, da že vnaprej preprečimo morebitno škodo ob napadu škodljivcev in mu tako podaljšamo

trajnost, slabost pa predvsem, da je večina biocidnih proizvodov v določeni meri škodljiva tudi za človeka. Da bi les ustrezno zaščitili, je treba izbrati ustrezen biocidni proizvod ter postopek impregnacije biocidnega proizvoda v les, saj je zaščita z najboljšim biocidnim proizvodom ob neustrezni penetraciji, navzemu in neenakomerni porazdeljenosti, zaman.

Biocidni proizvod sestoji iz aktivnih komponent (lahko je tudi ena sama) in topila, to je vode ali organskega topila, poleg tega pa lahko vsebuje še dodatke za zmanjševanje površinske napetosti, pigmente in drugo (Kervina-Hamović, 1990).

Aktivne komponente, imenovane biocidi, so namenjene za uničevanje, odvrčanje, preprečevanje delovanja ali za kakršenkoli drug vpliv na škodljive organizme in delujejo na kemijski ali biološki način, z njimi kontroliramo neželene organizme kot na primer živali, insekte, bakterije, viruse in glive. Ravnanje z biocidi uravnava zakon o kemikalijah, usklajen z EU direktivo o biocidih (BPD, 98/8/EC), kjer je naveden seznam dovoljenih biocidnih učinkovin. Izmed 81 učinkovin jih je trenutno na seznamu le še 40 (Humar, 2010).

Poleg biocidnega proizvoda je zelo pomembna tudi izbira postopka za impregnacijo lesa, ki bo, prav tako kot biocidni proizvod, zagotavljala zahtevane lastnosti zaščenega lesa. Retencija ali navzem je izraz, ki označuje količino kemičnega sredstva, ki jo pri postopku vnesemo v les. Določa se s tehtanjem pred postopkom in po njem, izražamo pa jo v količini sredstva na m³ lesa. Les je zaščiten, ko je dosežena mejna vrednost prepojenega sredstva, glede na posamezno zaščitno sredstvo oz. škodljivca, pred katerim les ščitimo.

Postopki preventivne zaščite lesa, s katerimi zaščitno sredstvo v večji ali manjši meri vnesemo vanj:

- dimljenje
- premazovanje
- brizganje
- oblivanje
- potapljanje
- osmozni postopek
- Boucherie postopek
- kotelski postopki
- plinski postopek s trimetil boratom

Nekatera v preteklosti uporabljena biocidni proizvodi:

- kreozotno olje; učinkovita zaščita, kljub okoljski spornosti alternative za zaščito zelo izpostavljenega lesa ni, tako je v zahtevne namene še v uporabi
- PCP; odličen fungicid, v EU prepovedan
- DDT; učinkovit insekticid, v EU prepovedan
- lindan; kontaktni insekticid, v EU prepovedan
- aldrin, dieldrin; insekticida, prepovedana
- TBTO, TBTN; fungicid, antifouling premaz (danes dovoljen le za velike ladje), sicer pri nas prepovedan

Humar (2010) navaja novejša aktivna učinkovina za konzervacijo lesa, ki so trenutno v uporabi;

Organske učinkovine:

- **alkil amonijeve spojine (AAC/QUAT)**; pogosto jih kombiniramo z bakrovimi in borovimi pripravki, uporabne za zaščito lesa med transportom, za zaščito ostrešij
- **sulfamidi**; uporaba upada, so močan inhalacijski strup, preprečujejo modrenje lesa
- **triazoli**; imajo fungicidno delovanje, so zelo strupeni za vodne organizme, na ljudi ni znanih učinkov, uporabni so za zaščito stavbnega pohištva, konstrukcij, pogosto jih kombiniramo z bakrovimi biocidi in piretroidi, sicer so v vodotopni obliki ena izmed okolju najprijaznejših učinkovin
- **izotiazoloni**; so učinkoviti vodotopni fungicidi že pri nizkih koncentracijah, so okolju prijazni, uporabni kot dodatek površinskim premazom ali za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva
- **piretrin**; učinkovit insekticid, njegova slabost je nestabilnost, kar pa lahko rešimo z dodajanjem antioksidantov
- **sintetični piretroidi**; ena najpomembnejših skupin učinkovin za kontrolo insektov, omejena uporaba v notranjih prostorih, močno strupeni za vodne organizme, uporabni so kot dodatek karbamatom, triazolom za izboljšanje insekticidnih lastnosti, primerni so kot preventivna in kurativna zaščita stavbnega pohištva, pomanjkljivost je njihova visoka cena
- **karbamati (IPBC)**; učinkovita zaščita pred modrenjem, insektom in drugim glivam, uporabljeni so predvsem v površinskih premazih, za zaščito stavbnega lesa, lahko jih kombiniramo s piretroidi, razgrajujejo jih bakterije, žal niso vodotopni in zelo dražijo oči in kožo
- **fenpropimorf**; učinkovit proti glivam razkrojevalkam in modrivkam, uporablja se za zaščito lesa med transportom, saj ima kratko življenjsko dobo

Anorganske učinkovine:

- **borove spojine**; so ene najstarejših učinkovin, ki sodijo med najvarnejše biocide za zaščito lesa in so zato še vedno uporabljene in dovoljene (po BPD 98/(EC) za zaščito lesa, v Nemčiji npr. več kot 90 % zaščitnih sredstev na njegovi osnovi, poleg nizke toksičnosti za ljudi in dobre difuzivnosti, imajo širok spekter delovanja proti insektom in glivam, pomanjkljivost je ta, da se iz lesa izpirajo, zato je uporaba omejena na suha mesta oz. dovoljuje občasno povišanje vlažnosti (1. in 2. razred izpostavitve), prva uporaba borovih soli je bila v začetku 20. stoletja (Wolmanit CB; krom+bor) za zaščito lesenih drogov in pragov, bor naj bi zaviral tudi gorenje lesa, v 40-ih, zaradi izpiranja bora, razvije CCB-ja (naslednik CCA-ja, baker in bor - aktivni učinkovini, krom - vezivo), v sredini 20. stoletja uporaba dobre difuzne mešanice borove kisline in boraksa, nato Timbor - primeren za nanašanje z brizganjem, danes ta sistem uporabljamo za globinsko impregnacijo lesa, bor se danes dodaja tudi k baker-etanolaminskim pripravkom, saj nekoliko poveča odpornost na glive razkrojevalke, ki so na baker odpornejše, se pa mnogo bolj izpira lesa kot baker (npr. iz droga na prostem, zaščitene s CCB-jem se je po petih letih izpralo 35 % bora, 2 % bakra in 0,05 % kroma) (Lesar in Humar, 2007a; 2007b), zaradi potencialne teratogenosti, so borove snovi v skladu z ureditvijo GHS (Global harmonizing system) uvrščene v skupino kemikalij, ki povzročajo veliko skrb (SWHC), posledično njihova uporaba v lesarstvu upada
- **bakrove spojine**; bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah strupeni za glive, bakterije in alge, so relativno poceni in relativno varni v primerjavi z drugimi zaščitnimi sredstvi, njihova pomanjkljivost pa je v izpiranju iz lesa, poleg tega ni insekticid, niti termiticid, ker je težka kovina, se nikoli ne uporablja samostojno, saj lahko pride do bioakumulacije, uporabljena zaščitna sredstva skozi preteklost; CCA - še vedno dovoljen za utrjevanje brežin, telekomunikacijske vode, gradnjo cestne in železniške infrastrukture, sicer pod drobnogledom, CCB - slabost so rakotvorni kromovi ioni, sicer boljša impregnacija iglavcev kot s CCA, CCP, CCF; vsi so nadomestila CCA-ju..., baker, nato v kombinaciji z amoniakom se zaradi močnega neprijetnega vonja in neuglednega videza obdelane površine skoraj ne uporablja več, amini; etanolamin, dietanolamin, trietanolamin; ker kombinacija bakra in aminov ni dovolj, jim dodajamo še sekundarne biocide kot npr. bor in/ali kvartarne amonijeve spojine ali bor in triazole, v zadnjem času pa predvsem mikroniziran (nano Cu) (Humar, 2010)

Baker-etanolaminski pripravki so sicer manj učinkoviti od predhodnih CCB in CCA, poleg tega je nekoliko slabša tudi vezava v les, kjer reagirajo predvsem z ligninom. Tako poteka izmenjava ligandov in reakcija nabitih spojin s karboksilnimi in fenolnimi funkcionalnimi skupinami. Medtem ko je za fiksacijo nižje koncentracije baker-etanolaminskih pripravkov ($c_{Cu} = 0,05 \%$) zadostuje že teden dni, je za fiksacijo višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$) potrebno nekje mesec dni. Poleg tega, da povišana temperatura v času sušenja poslabša

fiksacijo in poveča končno izpiranje, se po štirih tednih fiksacije vezava priprava spet zmanjša zaradi domnevne razgradnje oz. depolimerizacije lignina, ki jo povzroča etanolamin (Humar in Pohleven, 2007).

2.2 SREDSTVA ZA PREPREČEVANJE NASELITVE ORGANIZMOV NA POVRŠINI, KI JE V STIKU Z VODO

2.2.1 Priprava površine in nanos premaznega sredstva

Cilj dobre priprave površine je zagotoviti maksimalno adhezijo (oprijemljivost) na podlago, kar optimira lastnosti in življenjsko dobo zaščitnega površinskega sistema (premazni sistem-podlaga, z vključno vsemi nanosi istega ali kompatibilnih premaznih sredstev). Pri pripravi površine moramo predvsem zagotoviti:

- dobro možnost mehanskega sidranja premaza
- čistost površine, z odstranitvijo korodiranih delcev in prahu
- čistost površine zaradi olj, masti ali voskov, da bi zagotovili dobro kemično in mehansko adhezijo
- odstranitev vseh snovi, ki se raztapljajo v vodi, npr. morske soli in antikorozijskih sredstev (tudi biocidnih premazov) s površine lesa.

V večini primerov je premaz nanesen že čez obstoječ površinski sistem, zato se moramo najprej prepričati, ali je slednji v dobrem stanju in ali je nov premaz kompatibilen z osnovnim.

V glavnem je teorija kompatibilnosti premazov precej preprosta. Visoko zmogljivi dvokomponentni epoksidni in poliuretanski premazi so lahko premazani s skoraj vsako vrsto barve, med tem ko so konvencionalni premazi (kot npr. emalji za jahte) kompatibilni le z enokomponentnimi premazi, saj so topila dvokomponentnih močno agresivna, kar bi povzročilo mehčanje in gubanje osnovnih. Poleg tega je adhezija med dvokomponentnimi in konvencionalnimi premazi zelo slaba. Podobno velja pri nanosu konvencionalnih premazov na dvokomponentne, kjer je adhezija, če površine morebiti prej ustrezno ne pripravimo, slaba. Delno je vzrok temu vsebnost blagega topila, ki ima na epoksidne in poliuretanske filme učinek mehčanja površine in delno, ker ni kemijskih vezi med premazoma (zamreženja).

Površinski sistem ob kvalitetnem pristopu lahko traja vrsto let, vendar je pri tem pomembno poudariti, da bo prvi nanos tudi najstarejši ter da kvaliteto površinskega sistema definira njegov najšibkejši člen. Tako je najprej treba pregledati stanje površine glede morebitnih razpok, mehurjev ali morebitnega luščenja osnovnega premaza. Napake se najpogosteje pojavljajo na ostrih robovih, kjer so pogosta odstopanja posameznih slojev. Če smo v dvomih glede kvalitete osnovnega površinskega sistema, lahko opravimo preizkus oprijema z zarezovanjem rešetke in tako ugotovimo stanje adhezije med premaznimi sloji. Če je oprijemnost nezadostna, moramo pred nanosom novega sloja neustrezne premaze odstraniti.

Med pripravo površine je prvo brušenje (če je potrebno, pred tem še odstranjevanje nečistoč). Les običajno obdelamo z brusnim papirjem zrnatosti od 120 do 180 (za osnovni premaz), s katerim zagotovimo dobro mehansko adhezijo. Za vse nadaljnje sloje se uporablja brusni papir zrnatosti od 180 do 220, pred nanosom zadnjega sloja tudi papir zrnatosti 400, ki zagotovi lepo, gladko površino brez vidnih prask predhodnega brušenja. V vsakem primeru mora biti pred nanosom naslednjega premaza površina zadostno zbrušena s krožnimi gibi. Pred nanosom vsakega sredstva je treba s površine odstraniti nastali prah. To lahko storimo z vlažno krpo, nato pa je treba površino razmastiti s primernim razmaščevalcem. Po prvem nanosu temelja je smiselno površino zbrusiti za okoli 10 %, da se s tem zagotovi zadostna nadaljnja adhezija. Nekatere izmed lesnih vrst zahtevajo večkratno razmaščevanje, saj pogosto vsega olja s površine ne moremo odstraniti že prvič. Pri takih vrstah je za zaščito primernejša izbira naravnih lesnih olj (tikovo in druga) kot drugih premazov.

Veliko premaznih sredstev za lesena plovila je zasnovanih tako, da so do določene mere prepustna za higroskopno vodo, da les ne postane presuh, kar bi privedlo do deformacij. Tako so zaradi slabe prožnosti in paroprepustnosti za površinski sistem redko uporabljeni visoko zmogljivi epoksidni in poliuretanski premazi. Medtem ko je kvaliteten površinski sistem zagotovo dobra zaščita, je ob predpostavki, da tega ne moremo doseči, les bolje pustiti nezaščiten. Clegg (2006) opisuje, da konzerviranje lesa z raznimi impregnacijskimi zaščitnimi sredstvi samo poslabša adhezijo med premazom in lesom. Navkljub temu pa je vrste z beljavo smiselno globinsko zaščititi.

2.2.1.2 Premazi proti obraščanju

Na prvi pogled lahko premaze proti obraščanju organizmov uvrstimo med barvne premaze (prekrivna, netransparentna površinska zaščitna sredstva), saj imajo z njimi kar nekaj podobnih lastnosti. Vendar pa jih aktualna EU zakonodaja nedvoumno uvršča med biocidne proizvode. To so krhki, drobljivi premazi, razviti tako, da v vodo oddajajo topne biocide in s tem preprečujejo obrast organizmov. Posledično je kvaliteta površine omejena s tipom sredstva proti obraščanju organizmov in s hitrostjo oddajanja aktivnih učinkovin. V splošnem izkazujejo ti premazi tudi slabo adhezijo na druge vrste premazov in so zelo permeabilni ter ne predstavljajo zaščite proti trohnenju lesa. Njihov namen je površino podvodnega dela plovila zaščititi pred mnogimi oblikami življenja, ki so v morju. Ti organizmi so znani pod izrazom plankton, ki vsebuje nešteto larv rakov vitičnjakov, školjk in drugih, skupaj s sporami morskih trav. Plankton se v večjih količinah nahaja ob obali, kjer so zaradi raznih odplak in s tem vira hrane zanje ustvarjeni idealni pogoji. Znanstveniki ugotavljajo, da bi s preprečitvijo tako imenovanega biofoulinga (začetne plasti mikroorganizmov), preprečili nadaljnji razvoj in obraščanje večjih organizmov. Poleg tega igra pomembno vlogo tudi temperatura morja, ki pod 5 °C skoraj popolnoma zaustavi obraščanje ter slanost morja, ki pa različno deluje na različne morske organizme (Clegg, 2006).

2.2.1.3 Tipi premazov proti obraščanju za lesena plovila

Premaze proti obraščanju za zaščito lesenih plovil lahko razdelimo po tipu biocida, ki ga vsebujejo. Najbolj pogosta so premazna sredstva na osnovi bakrovega oksida, ki se naprej delijo v samopolirajoče, nepolirajoče in tradicionalne/mehke. Poleg le teh se uporabljajo tudi druga z uporabo novejših, okolju prijaznejših biocidov ali celo brez biocidov, na fizikalnem principu delovanja, npr. nekateri nanopremazi. Za velika trgovska plovila pa se, kljub okoljski spornosti, še vedno uporabljajo sredstva na osnovi organokositrovih spojin, predvsem tistih z vsebnostjo TBT-ja (tributilkositra).

Samopolirajoči premazi so med premazi proti obraščanju organizmov najpogostejši. Biocidne delce v premazu zadržuje sistem na osnovi kopolimernih smol, ki se prav tako kot biocidi v stiku z vodo kontrolirano raztapljajo, pri čemer se površina lušči v obliki majhnih delcev ter tako kontinuirano povzroča izpostavitve novih plasti z biocidi.

Glavna prednost topnih premazov proti obraščanju je predvsem dobra učinkovitost skozi sezono uporabe samih plovil in relativno nizka poraba premaza na zaščenih delih. Druga prednost je ta, da je lahko nanosen tudi do osem plasti, kar omogoča plovbo tudi do treh sezon. Kopolimerni sistem smol je preprosta kombinacija v vodi topne in netopne smole. Z njunim razmerjem uravnavamo želene lastnosti. Tako ob predpostavki, da želimo **trd premaz**, bo le ta vseboval večinski delež v vodi netopnih smol, medtem ko bo **premaz mehkega tipa** vseboval večinski delež v vodi topnih smol. S principom kopolimernega sistema smol tako na preprost način uravnavamo tudi hitrost postopnega luščenja.

Medtem ko samopolirajoči premazi delujejo na osnovi postopnega odpadanja, se **trdi premazi** ne raztapljajo v vodi, temveč temeljijo na načelu kontaktnega izpiranja zmerno topnih biocidov, ki so veliko bolj koncentrirani in zgoščeni eden ob drugem, da se tako hitro sproščajo skozi skoraj netopen površinski sistem. Uporabljajo se predvsem za hitra plovila, kjer bi se samopolirajoči sistemi prehitro obrabili. Pri tem je pomembno poudariti, da je njihova življenjska doba mnogo krajša in je lahko njihova učinkovitost proti obraščanju omejena že po eni sezoni.

V zadnjem času se pojavljajo pomembne spremembe v razvoju tehnologije premazov proti obraščanju, s primarnim ciljem zagotoviti ustrezno okoljevarstveno učinkovitost. Z željo po zmanjšanju emisij organskih topil v atmosfero se predvideva opustitev uporabe klasičnih konvencionalnih premazov proti obraščanju na osnovi topil in razvoj novih na vodni osnovi, kot so že npr. nekateri novejši, z vsebnostjo bakrovega oksida in cinkovega piritiona. Poleg teh, so v zadnjem času na trgu prisotni tudi silikonski sistemi, ki omogočajo dobro zaščito vedno aktivnih plovil in zagotavljajo daljšo zaščito od klasičnih premazov proti obraščanju. Kljub temu pa so sistemi odpadanja obraščajočih organizmov dražji od mehanizmov delovanja klasičnih toksičnih premazov in so težko popravljivi ob morebitnih poškodbah (Clegg, 2006).

Uporaba nanodelcev je nova rešitev, ki lahko močno zmanjša adhezijo organizmov in s tem omogoča hidrodinamično odstranitev pri velikih hitrostih plovil. Rešitev so dosegli kitajski znanstveniki z uporabo nano delcev silicijevega oksida, akrilne smole in drugih pigmentov. Po terenskih raziskavah v morju je bilo ugotovljeno, da z ustreznim razmerjem med maso smole, delci silicijevega oksida in drugih barvil lahko dosežemo nizko površinsko energijo in elastični modul, kar zagotavlja nizko adhezijo organizmov na premaz (Chen in sod., 2008).

Znanstveniki nemške univerze Johannesesa Gutenberga v Mainzu so nedavno odkrili, da biocidni potencial za preprečevanje rasti alg, rakov vitičnjakov in bakterij na podvodnih delih trupov plovil lahko najdemo v halogenih spojinah, katere sicer kot določene encime proizvajajo rdeče in rjave alge. To so dosegli z uporabo nanodelcev vanadijevega pentoksida, ki posnema delovanje naravnih encimov in tako zavira obrast. Vanadijev pentoksid deluje kot katalizator, reaktanta, bromidni ioni, ki so prisotni v morski vodi in vodikov peroksid. Slednja se iz filma sproščata ob prisotnosti svetlobe in poskrbita za reakcijo, kjer nastane majhna količina hipobromove kisline, ki je zelo strupena za številne mikroorganizme z izrazitim antibakterijskim učinkom. Raziskava je pokazala, da nanodelci nanoseni na jekleno podlago, delujejo zelo učinkovito, saj je do pojava alg in bakterij od izpostavitve v morju minilo celo več tednov. V primerjavi z drugimi antifouling sredstvi, so bili po enakem časovnem obdobju izpostavitve, vzorci že zelo obraščeni z biofilmom. Negativne posledice na okolje so minimalne, saj je učinek proti obraščanju omejen na mikro površine. Zaradi učinkovitosti zaščitnega sredstva, je manjša tudi poraba goriva plovil, kar prav tako pripomore k znižanju emisij CO₂. Nanodelci vanadijevega pentoksida so bolj stabilni od genetsko pridobljenih encimov, pa tudi cenejši. To odkritje je pomembna smernica k okolju bolj prijaznim, učinkovitejšim antifouling premazom in k alternativni zdajšnjim (Specks, 2012).

V beneški laguni je pred časom potekala raziskava z namenom ugotoviti učinkovitost najpogostejše uporabljenih premaznih zaščitnih sredstev proti obraščanju z morskimi organizmi, ki so alternativa sistemom na osnovi organokositrovih spojin. Uporabljeni premazi so vsebovali Cu₂O, CuO, CuSCN, Sea-Nine 211, Irgarol 1051, diuron, klorotalonil, diklorofluanid, cinkov piritin, zineb in endosulfan, kot glavne biocide. Kontrolni vzorci so bili zaščiteni z biocidnim proizvodom na osnovi silikonskih alkidnih smol z vsebnostjo TBT-ja, kot aktivne učinkovine. Jekleni in leseni vzorci dimenzij 200 mm × 150 mm × 25 mm so bili potopljani na dveh lokacijah (na globino, ki je še zagotavljala stalno potopitev glede na plimovanje), izpostavljeni določenim hidrodinamičnim, bazimetričnim pogojem in različni motnosti morja. Ocenjevanje vzorcev je potekalo mesečno, primerjalno s kontrolnimi vzorci, na podlagi vizualne ocene, glede na obraščenost, biotsko raznovrstnost, prisotnost posameznih vrst in podobnost vzorcev. Prve opazne spremembe so se pokazale že po prvem opazovanju (mikroalge in bakterije). Kasneje je bila prisotna vedno večja biocenoza raznovrstnost (serpulide, vitičnjaki, ...). Ugotovljeno je bilo, da nobeno izmed sredstev proti obraščanju ne zagotavlja tako dobre zaščite kot zaščitna sredstva z vsebnostjo TBT - ja,

sledijo jim tista z vsebnostjo bakra in Sea – Nine (4,5-dikloro-2-*n*-oktil-4-izotiazolin-3-on) (Cima in Ballarin, 2008).

2.2.2 Zaščita lesenih plovil v preteklosti

Že naši predniki so dobro vedeli, da je ključnega pomena izbira kakovostnega lesa, ki mora biti kvalitetne rasti. Za gradnjo lesenih plovil so že dolgo prevladujoče vrste, kot so npr. hrast, smreka, bor, macesen ali druge. Poleg poseka ob pravem času, to je pozimi, takrat, ko je v lesu najmanj hranilnih snovi, so hlode po poseku na naraven način konzervirali tako, da so jih za nekaj časa potopili na morsko dno v blato, kjer je sol prepojila les. Nato so les dvignili in posušili na zraku, v senci, kjer so ga ob morebitnem prehitrem sušenju oblivali z vodo. Pred začetkom gradnje plovila je bilo treba iz lesa odstraniti še beljavo, grče in slabši les, ki pri gradnji plovil niso zaželeni. Dobro so poznali pomen zaščite, saj so pred "morskim črvom" ali tako imenovano "bišo" (*Teredo* sp.), sestavne dele plovila zaščitili najprej s premazovanjem s petrolejem, nato pa še s premazom iz lanenega olja ali firneža ter "minija" (svinčevega oksida). Poleg tega so vodni del premazovali oz. zaščitili še pred obraščanjem, bodisi z oblaganjem bakrenih plošč ali v novejšem času z premazi proti obraščanju organizmov (Simič, 2005; 2010). Lastnosti bakra, kot prvega učinkovitega zaščitnega sredstva proti obraščanju morskih organizmov, so odkrili zgolj po naključju, ko so zaradi poškodb topovskega streljanja trup zakrpali z bakreno pločevino in presenečeno ugotovili, da je postopek obraščanja na ploščah veliko počasnejši od obraščanja na lesu. Po odkritju zaščitnih lastnosti bakra, se je v devetnajstem stoletju, zaradi pojava večjih ladij in njihovega težjega vzdrževanja, pojavila težnja po razvitju učinkovitejših zaščitnih premaznih sredstev. Mnoga od teh so vsebovala živo srebro, arzen ali druge aktivne učinkovine (biocide), ki pa so močno onesnaževala okolje, zato so uporabo le teh omejili ali povsem prepovedali (Clegg, 2006).

Simič (2005) navaja, da so znani primeri, ko je leseno plovilo nehalo služiti svoji uporabi že po enem letu, po drugi strani pa so prisotna tudi lesena plovila, ki po Jadranu plujejo že več kot sto let, iz česar lahko sklepamo, da so bistvenega pomena izbira kakovostnega lesa, način njegove priprave ter zaščita. Idealen les za gradnjo plovila mora biti:

- trden in žilav
- čim bolj odporen proti abiotskim dejavnikom razkroja (temperaturnim razlikam in drugim vremenskim spremembam)
- čim bolj naravno odporen
- čim dostopnejši (Simič, 2005)

Preglednica 3: Nekatere najpomembnejše vrste lesa, ki so jih pri nas uporabljali za tradicionalno gradnjo plovil (Simič, 2005).

Vrsta lesa (jedrovina)	Ladijski del	Primernost	Značilnosti
hrast	ogrodje; podvodni del oplata	najboljša	zelo trden in žilav les a tudi drag, zaradi tanina, ki ga vsebuje, razjeda kovinske dele, zato je priporočljiva uporaba zaščitenih žebeljev
murva, brest	ogrodje; podvodni del oplata	ustrezna	brestov les je nagnjen k pokanju in zvijanju, dokaj trajen, murvin po določenih lastnostih primerljiv s hrastovino
bor	bok, paluba, notranja in zunanja oplata	ustrezna	do srednje trden les, trdnost variira z gostoto
macesen	bok, paluba, notranje oplata	ustrezna	elastičen, trden les, precej odporen proti atmosferilijam
jelka	jambor, paluba	za jambor primeren les, za palubo manj	mehak in lahek les, ne vsebuje smole, elastičen in upogljiv les
bukev, jesen	vesla, notranja oprema	zelo ustrezna	zelo trden in žilav les, ki se dobro cepi, bukev za razliko od jesena sicer ni zelo elastična, vendar se parjena dobro krivi
dren	razni klini in lesene »forkole« (nastavki) za vesla	najboljša	trden in kakovosten les omejenih dimenzij

Poleg v Preglednici 3 naštetih je pomembno omeniti še nekatere vrste, kot so tik (*Tectona grandis*), iroko (*Chlorophora regia*, syn.: *Chlorophora excelsa*), pičpajn (*Pinus palustris*) in druge, ki pa ne spadajo med tiste, ki so jih v naši preteklosti za gradnjo plovil uporabljali pri nas (Simič, 2005).

2.3 POMEMBNEJŠI MORSKI ORGANIZMI, KI OBRAŠČAJO PLOVILA

Mnogi raziskovalci so mnenja, da je za učinkovito zaščito pri problemu obraščanja plovil v morju potrebno dobro poznati prisotne organizme in njihovo delovanje, ki je odvisno od različnih dejavnikov: slanosti, temperature, motnosti, tokov, globine, itd. Zato bodo v nadaljevanju opisane pomembnejše vrste, ki prispevajo k obraščanju in so prisotne v Jadranskem morju, pa tudi dejavnike, ki na nanje vplivajo.

Treba je poudariti, da začetek obraščanja morskih organizmov (fouling) predstavlja tanka plast bakterij in spor (v navtiki se uporablja izraz sluz), ki je opazna že v začetni fazi izpostavitve v morju in ki že bistveno vpliva na hitrost plovbe. Ta faza je ključnega pomena za nadaljnji oprijem bolj razvitih organizmov. Začetnim vrstam organizmov, ki tvorijo tako imenovani bio-film, nato sledijo bolj razviti, kot so alge, mahovnjaki, raki vitičnjaki, školjke, do večjih alg, rastlin in živali (Dürr in Thomason, 2010).

2.3.1 Mikroorganizmi

Prvi organizmi, ki v morju povzročajo tako imenovani bio-fouling so bakterije, praživali kremenaste alge ali diatomeje in kotačniki, ki skupaj s mimobežnimi anorganskimi delci ustvarijo tanek mikrofilm.

2.3.1.1 Bakterije

Razvoj bakterij, ki kot prve kolonizirajo podvodni del ladijskega trupa in tvorijo tanek film, imenovan tudi sluz, je odvisen predvsem od temperature in prisotnosti hranil, pa tudi onesnaženosti morja. Kljub temu, da nimajo posebnih pritrdilnih organov, se velika večina vrst oprime tako dobro, da jih ni mogoče sprati s blago tekočo vodo. Teža filma, ki ga tvorijo je različna, od nekaj sto $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pozimi, do 4000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ v poletnem času (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.1.2 Kremenaste alge

Diatomeje ali kremenaste alge so enocelični organizmi značilno rjavkasto - rumenkaste barve. Vsebujejo klorofil in so ob prisotnosti svetlobe sposobne pridobivati hrano iz hranil v vodi. Njihova celična stena je dvodelna. Oba dela se prekrivata kot 'škatlica s pokrovom'. Značilno zanje je, da se v celični steni nalaga kremen, po čemer so dobile ime. Razmnožujejo se nespolno s celično delitvijo. Pri tem se oba dela 'škatlice' razpreta in oddaljita, vsaka hčerinska celica pa obnovi del 'škatlice', ki ji manjka. Vedno se obnovi manjši del, kar vodi k temu, da so nove generacije kremenastih alg manjše od prejšnjih, nakar se pri neki minimalni velikosti začnejo razmnoževati spolno. Vse so obdane s sluzastim ovojem. Nekatere kolonijske vrste se na podlago pritrdijo s cevastimi ali steblastimi podaljški. Kremenaste alge so po obliki in strukturi precej raznolike (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.1.3 Praživali

Prav tako se na podvodnem delu plovila začnejo sidrati praživali, vendar že na prej pripravljenem filmu sluzi. Glede na njihovo zelo majhno velikost, so z vidika obraščanja nepomembne, čeprav se ob dobrih življenjskih pogojih razmnožujejo zelo hitro in tvorijo velike kolonije (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.1.4 Kotačniki

Kotačniki so do 1 mm velike živali. Vretenasto telo je pokrito s prosojnim oklepom - kutikulo, ki je pri nekaterih vrstah netransparentna. Plavajo s pomočjo venca migetalk, nameščenega okrog ust, kar je značilnost kotačnikov. Telo se na drugem koncu zoži v nogo, s katero se večina vrst premika. Za razliko od črvov se žrelo (mastaks) kotačnikov loči po tem, da vsebuje zobcem podobne izrastke, s katerimi melje hrano. Mastaks se nadaljuje v večji želodec, ob katerem ležijo tudi spolni organi, ki se končajo z zadnjično odprtino (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Čeprav je splošno znano, da so kotačniki sladkovodna bitja, je neizogibno dejstvo, da se evolucijsko razvijajo zelo hitro in so se sposobni prilagoditi tudi morskim razmeram. To je nedavno pokazala skupina znanstvenikov z raziskavami meiofavne, ki je odkrila dve novi morski vrsti kotačnika, osebki so bili najdeni oz. pritrjeni na rakihi vitičnjakih (Fontaneto, 2006).

2.3.2 Makroskopski organizmi

Organizme, ki jih lahko v obliki masovnih kolonij ali posameznih osebkov vidimo s prostim očesom, predstavlja večja skupina predstavnikov, ki so pomembni z vidika obraščanja plovil. Čeprav mnogi obraščajoči organizmi živijo kot simbionti, prevladujočo težo obraslih organizmov sestavljajo predvsem tisti, ki imajo pritrjevalne organe.

Po spodaj navedenem ključu so obraščajoči organizmi razvrščeni v nekaj pomembnejših skupin;

- I. Organizmi s trdimi, pogosto apnenčastimi lupinami:
 - a. V obliki kolobarjev ali zvitihi cevastih lupin (*Annelida* - kolobarniki)
 - b. Školjke stožčaste oblike, neposredno pritrjene na trup ali školjke z dolgim mišičnim stebлом (*Cirripedia* – raki vitičnjaki)
 - c. V obliki listastih, skorjastih ali grmičastih kolonij (*Bryozoa* – mahovnjaki)
 - d. Školjke z dvodelno lupino (*Mollusca* – mehkužci)
- II. Organizmi brez lupine:
 - a. Rdeče, zelene ali rjave nitaste, kroglaste, ali listnate strukture, običajno blizu vodne gladine (*Algae* – alge)
 - b. V obliki drevesne strukture, a brez dodatnih podaljškov na koncih (*Bryozoa* – mahovnjaki)
 - c. Ravne ali razvejane rasti, na koncih razširjene v podaljške (*Hydrozoa* – trdoživnjaki)
 - d. Zaokrožene mehke vrečaste strukture (*Tunicata* – plaščarji)

Poimenovanja oz. razvrščanje organizmov v različne skupine variira od pristanišča do pristanišča in njihovih delavcev. Najpogosteje uporabljeni izrazi so »trave« (an. »grass«), »mahovi« (an. »moss«), vitičnjaki (an. barnacles) in školjke (an. »clams«). Pri tem se izraz trave nanaša na vlaknato razraščanje alg, trdoživnjakov ali mahovnjakov, medtem ko se izraz »mahovi« nanaša na »puhaste« organe prej omenjenih organizmov. Izraza vitičnjaki in školjke sta uporabljena pravilno, potrebno pa je omeniti, da se slednji izraz ponekod uporablja tudi za pecljate vitičnjake (*Pollicipes pollicipes* – an. »goose barnacle«). Med najpogosteje uporabljenimi je tudi izraz »korale« (an. »coral patches«), ki pa se nanaša na apnenčaste strukture mahovnjakov, rakov vitičnjakov in črvov, ki tvorijo apnenčaste tunele. Pogost je izraz "weed", ki se nanaša na večje alge. Poleg naštetih se uporabljajo še drugi izrazi, ki pa niso tako pogosti in so bolj značilni za točno določena področja (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.2.1 Členonožci

Skupina zajema vse organizme z zunanjim skeletom (eksoskelet) iz hitina in pripadajočimi organi za premikanje, ki jih nosijo na členjenem telesu. Pri mnogih vrstah je eksoskelet okrepljen z apnencem (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Izmed členonožcev, najdenih na ladijskih trupih, so najpogostejši raki vitičnjaki. Vitičnjaki se od ostalih rakov močno razlikujejo po tem, da so pritrjeni so na podlago. V grobem jih lahko delimo na nepecljate in pecljate (loparjevce). Zunanje ogrodje je sestavljeno iz več med seboj prekrivajočih se hitinastih plošč. Skozi odprtino na vrhu moli šest parov listastih nožic (ciriji), s katerimi lovijo hrano. Loparjevci so s strani luških delavcev pogosto zamenjani s školjkami, saj je telo namreč obdano z apnenčastimi ploščami, ki so nameščene na prožen pecelj (pedunkul). Nimajo razvitih oči, škrg, niti srca in krvožilja. So hermafroditi, razen nekaj zajedavskih vrst, razmnožujejo se s pomočjo ličink (navplij), ki kot plankton prosto plavajo. Po petih levitvah pa se preobrazijo v stadij ličinke (cipris) in poiščejo primerno pritrdittev. Pogosto se naselijo na večje morske živali, najpogostejše pa na skale v pasu bibavice, na razbitine in ladijske trupe.

Izmed okoli 300 vrst vitičnjakov, je z vidika obraščanja pomembnih 63 vrst. Korozivno delujejo na nekatere vrste kovin, na mestu pritrditve tako nastanejo majhne vdolbinice. Poleg tega s svojim izraščanjem zaradi upora otežujejo plovbo, dodajo težo, zmanjšajo vzgon in služijo kot podloga za druge organizme. Razlikovanje vrst je zapleteno. Pomembne razlikovalne lastnosti so postavitev, število in oblika segmentov oz. plošč iz katerih je zgrajen eksoskelet (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

V našem morju je zaslediti tri pomembnejše vrste: *Chthamalus depressus* - nizki morski želodek, *Chthamalus montagui*, *Chthamalus stellatus* - morski želodek ali naskalni vitičnjak (Battelli in Dolenc-Orbanić, 2009).

Poznanih je tudi 200 vrst pecljatih ("gosjih vitičnjakov"), izmed katerih pa je le četrtnina pomembnih pri obraščanju. Za razliko od nepecljatih, ti po odmrtnju odpadejo, saj se njihov pecelj razgradi. Znebimo pa se jih lahko tudi s pogosto izpostavitvijo sladki vodi (npr. ob izlivih rek) (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Vitičnjaki so z vidika obraščanja zelo nezaželeni, saj jih je težko odstraniti s površine. V stadiju ličinke, ko iščejo mesto za pritrdittev, si izberejo mesto in se začasno pritrdijo za periodo plimovanja. Ko ugotovijo ali jim to mesto odgovarja, se dokončno pritrdijo in pričnejo proces preobrazbe v odrasel osebek. V obratnem primeru pa še naprej iščejo primerno mesto za pritrdittev (Dürr in Thomason, 2010).

Vitičnjaki so kot odrasle živali na substrat pritrjene s cementno osnovo, ki ima zelo močne adhezivne lastnosti. Oddajajo hormon, ki privablja tudi druge vitičnjake. Njihova aktivnost je po navadi sezonska (Clegg, 2006).

Kot prosto živeče organizme pri obraščanih sistemih najdemo tudi enakonožce, postranice, rake, kozice, insekte in morske pajke. Izmed navedenih so posebnost trzače, sicer edina znana vrsta insektov, pomembna pri obraščanju, ki sprva živijo prosto, kasneje pa tvorijo apnenčaste rove (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.2.2 Mehkužci

Z vidika obraščanja so v tej skupini pomembne le školjke (*Bivalvia*) različnih oblik (klapavice, ostrige in pokrovače) in velikosti. Nekatere vrste pa se dobesedno zavrtajo v les, kot na primer ladijska svedrovka (*Teredo navalis*) (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Školjke zaznamuje lupina iz dveh delov, ki jo odpirajo in zapirajo močne mišice. Na substrat so lahko pritrjene s cementno osnovo, ali pa s tankimi svilenimi nitmi, imenovanimi bisus. Nekatere so sposobne "plavanja" z iztiskanjem vode, npr. pokrovače (*Pectinoidea*) ali lezenja s pomočjo močne mišičaste noge. Prehranjujejo se s filtracijo (precejanjem) vode. Večina školjk je ločenih spolov in spolni organi so parni ter dobro razviti. Ličinka je imenovana trohofora, ima migetanke in ni podobna odraslim osebkom (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Školjke so med obraščajočimi organizmi posebnost, saj so v fazi larv in kasneje kot odrasli osebki sposobne zamenjati lokacijo pritrditve ob morebitni neustreznosti površine, svetlobe, hrane, zavetja pred predatorji, itd. (Dürr in Thomason, 2010).

Najpogostejše so kot obraščajoče najdene pokrovače, ki so sposobne plavanja ob prisotnosti blagih tokov. Prav tako pa so sposobne pritrditve na različne podlage z mišično nogo (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Pogostejše vrste kamnovrtov se na ladijskih trupih pritrdijo med zasnovami mahovnjakov in pritrdiščmi alg, medtem ko so klapavice poredko prisotne, saj se ne morejo dobro pritrditi na substrat.

Med drugimi mehkužci najdemo tudi oklopnike (hitoni) in polže, ki so sicer najpogostejše nadeni na mirujočih objektih, a najdejo zavetje tudi med stalno pritrjenimi osebki na ladijskih trupih, kjer se plazijo in iščejo hrano (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.2.3 Kolobarniki

Na trupih so pogosto prisotni kolobarniki, katerih telo je sestavljeno iz mnogih, med seboj podobnih členov (metameri). Organi se v vsakem členu ponovijo. Členjen je celoten trup, razen glave in zadka.

Čeprav je veliko kolobarnikov prosto živečih, so z vidika obraščanja pomembni predvsem mnogoščetinci, med njimi tisti, ki tvorijo apnenčaste ali druge tunele, tako imenovani »cevasti črvi« (Serpulidae) (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Mnogoščetinci, večinoma kolobarniki, imajo na vsakem segmentu par krajših izrastkov, imenovanih parapodiji, ki služijo za premikanje in vkopavanje. Na njih so pritrjene tudi ščetine (hete), ki so dale skupini ime. Dobro razvita glava vsebuje čutne organe za hranjenje. Izmed mnogoščetincev so pri obraščanju pomembne predvsem serpulide, saj na nekaterih lokacijah prehitijo vitičnjake in popolnoma okupirajo dno in ladijske vijake plovil. Med prisotnimi v našem morju sta pogostejši vrsti *Hydroid norvegica* in *Pomatoceros triqueter*, slednji se razmnožujeta spolno, medtem ko se *Salmacina* razmnožuje izključno s transverzalno delitvijo in je kolonijska vrsta. Izmed mnogih mnogoščetincev so prisotne tudi sabelide, ki iz peska oziroma drobnih kamnitih delcev, prisotnih v morski vodi in iz sluzi, s katero se obdajajo, tvorijo cevaste strukture prisotne predvsem tam, kjer je s pretokom zagotovljena zadostna količina materiala, potrebnega za grajenje teh struktur.

Poleg zgoraj navedenih, je mnogo kolobarnikov prostoživečih, kot npr. polinoidi, znani tudi pod imenom »scale worms« in morske strige. Ob rečnih izlivih so bile v obraščajočih sistemih najdene tudi pijavke, kot prosto živeči organizmi pa so bile opažene nekatere vrste ploskavcev, nematodov, ogorčic, glist in nitkarjev, čeprav slednji niso pogosti (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.2.4 Mahovnjaki

Mahovnjaki so preproste kolonijske živali z zunanjim skeletom do 0,5 mm (večina je morskih, nekaj vrst pa je tudi sladkovodnih). Posamezni osebki skupaj tvorijo večje kolonijske komplekse, podobni pahljačastim, peresastim ali skorjastim strukturam, slednje so najpogostejše obravnavane kot obraščajoče na ladijskih trupih. Skelet je podoben majhni ovojnici, v kateri je posamezen osebek, sicer pa po obliki spominjajo na korale ali rake vitičnjake. Prehranjujejo se s filtracijo vode, saj imajo okrog ust venec lovk, s katerimi lovijo majhne organske delce. V glavnem so dvospolniki (hermafroditi), ob oploditvi se iz jajčeca razvije plavajoča ličinka. Kolonija mahovnjakov se razvije iz ene ličinke, ki se pritrdi in preobrazi v odraslo žival. Z brstenjem iz matičnega osebka nastanejo hčerinski brsti in novi osebki, ki začnejo izločati apnenčast skelet. Na tak način se začne širiti kolonija mahovnjakov, ki so med seboj povezani preko luknjic v skeletih, tako da komunikacija med njimi lahko poteka zelo hitro. V koloniji večina osebkov opravlja različne naloge. So pionirski vodni organizmi, ki skupaj s koralnjaki, vitičnjaki, spužvami in drugimi sesilnimi

organizmi, poselijo razbitine, magmatske skale ter plavajoče smeti. Z vidika obraščanja je pomembnih okoli 150 vrst (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Mahovnjaki so med najpogostejšimi organizmi, pojavljajočimi se na ladijskih trupih. Rastejo izključno na relativno trdih podlagah. V mediteranskem morju je njihova obrast med 100 g/m^2 in 2500 g/m^2 , v posebnih primerih tudi do 5000 g/m^2 . So zelo odporni proti zaščitnim sredstvom na osnovi bakra. Kot hitro rastoči organizmi pogosto prehitijo druge in tako onemogočijo razvoj larvam in sporam drugih organizmov, medtem ko odmrli povzročijo ravno nasprotno. Pomembno vlogo pri razvoju mahovnjakov igra tudi slanost morja. Raziskano je namreč, da je pestrost vrst iz redu Ctenostomata večja ob manjši slanosti morja, obratno je z vrstami iz redu Cheilostomata.

V jadranskem morju so glede obraščanja najpomembnejši naslednji mahovnjaki: *Pherusella tubulosa*, *Amanthia semiconvoluta*, *Bowerbankia gracilis*, *Scrupocellaria reptans*, *Scrupocellaria bertholeti*, *Bugula neritina*, *Bugula simplex*, *Aetea truncata*, *Membranipora membranacea*, *Hippodiplosia foliacea*, *Sertella neaniana*, *Porella cervicornis*, *Myriapora truncata*, *Schizobrachiella sanguinea*, *Schizoporella errata*, *Cryptosula pallasiana* (Igić, 2007).

2.3.2.5 Ožigalkarji in rebrače

Izmed teh so z obravnavane tematike pomembni trdoživnjaki, morske vetrnice in koralnjaki. Mnogi so kolonijske živali podobne algam, vendar za razliko od le teh niso omejene na osvetljene globine. Nekatere izmed meduz imajo razvojno fazo pritrditve, vendar le ta z vidika obraščanja ni bilo opažena.

Trdoživnjaki so majhni, do nekaj milimetrov veliki ožigalkarji, imenovani tudi hidre. So zelo preprosto zgrajeni. Razmnožujejo se z brstenjem (mladostni osebki vzbrstijo na odraslem). Prevladuje polipna oblika, razvijejo pa se lahko tudi meduze, ki so zelo majhne in jih imenujemo hidromeduze. Na vrhu polipa se nahaja le nekaj dolgih lovk, ki vodijo v usta in nato v osrednje črevo. Med pomembnimi za obraščanje je zabeleženih okoli 270 vrst, med njimi so najpogostejše iz rodov *Obelia*, *Tubitlaria*, *Plumularia*, *Clytia* in *Eudendrium*, a najdene večinoma na mirujočih objektih (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

Korale po navadi sestavljajo kolonije morskih vetrnic, v katerih so polipi povezani z votlimi lateralnimi razširitvami njihovih telesnih sten. Posamezni osebki izločajo apnenčasto ali poroženelo snov, ki se nanaša na podlago in ustvarja zaščito pred napadalci. Arhitektura koral je odvisna od vrste. Mehke korale se razlikujejo od pravih koral po tem, da je njihova skeletna masa mesnata in usnjata. Med drugim so bile mehke korale opažene pri obraščanju lahkih plovil (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.2.6 Plaščarji

Telo plaščarjev je vrečasto in na prvi pogled podobno nekaterim spužvam. So pritrjene živali, nekatere vrste prosto plavajoče. Pokriti so s tako imenovano tuniko, ki je iz snovi tunicina. Nekateri živijo v kolonijah, drugi posamično. Imajo dve odprtini, skozi kateri se izmenjuje voda. Večina plaščarjev je dvospolnikov. Tako najdemo v istem osebku oboje spolne organe. Ličinke prosto plavajo z dolgim repkom. Čeprav običajno rastejo posamično pritrjene na substrat, nekatere rastejo povezano tudi v grozdastih strukturah (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.2.7 Spužve

Spužve sicer lahko dojemamo kot celovit organizem, ki pa je v resnici sestavljen iz kolonij celic ovratničark. Obdane so s trdnim skeletom, ki ga gradijo kremenčeve iglice (spikule). Njihovo ogrodje je močno luknjičasto, saj skozi pore doteka voda. Prehranjujejo se s filtracijo vode. Razmnoževanje poteka spolno in nespolno. Slednje poteka z deljenjem in zorenjem, spolno pa tako, da določene celice shranijo hrano in postanejo jajčeca, druge se razdelijo in postanejo sperma. Nekatere izmed spužev so dvospolne, medtem ko so nekatere ločenih spolov. V slednjem primeru proces oploditve opravijo morski tokovi. Mlade larve se nato pritrdijo in razvijejo v mlade spužve. Na splošno so spužve manj pomembne pri obraščanju plovil (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.2.8 Iglokožci

Za iglokožce so značilne brazdne nožice, endoskelet in usta. Endoskelet je sestavljen iz apnenčastih ploščic. Premikanje je omogočeno s pomočjo brazdnih nožic in igel. Razmnoževanje poteka spolno, pa tudi nespolno. So pogosto prisotni na stoječih objektih, ki zasidrani v morsko dno. Po vrveh ali verigah se, šele odrasli, povzpnejo do plovil. Iglokožci, najdeni s strani obraščanja, so morske zvezde, kačjerepi, morske lilije, brizgači in morski ježki (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.2.9 Alge

Od alg so najpomembnejše tiste, ki tvorijo večje strukture, imenovane morske trave. Vse alge vsebujejo klorofil in s fotosintezo same pridobivajo organsko hrano. Ker so tako omejene na osvetljene površine, jih po navadi najdemo le kot obraščajoče v območju vodne linije. Na podlagi prevladujočega barvila se delijo na modro-zelene (v preteklosti, sedaj je znano, da so to cianobakterije ali modrozeleni cepčivke), zelene, rdeče in rjave. Najbolj primitivne oblike (cianobakterije) se razmnožujejo nespolno z delitvijo celic, fragmentacijo ali s preobrazbo določenih celic matičnega osebka v vegetativne.

Cianobakterije (*Cyanobacteria*) so v preteklosti znane tudi kot modrozeleni alge. Običajno se nahajajo na senčnih mestih s povečano vlažnostjo v obliki modrozelenih sluzi. Večino najdemo v sladkih in morskih vodah.

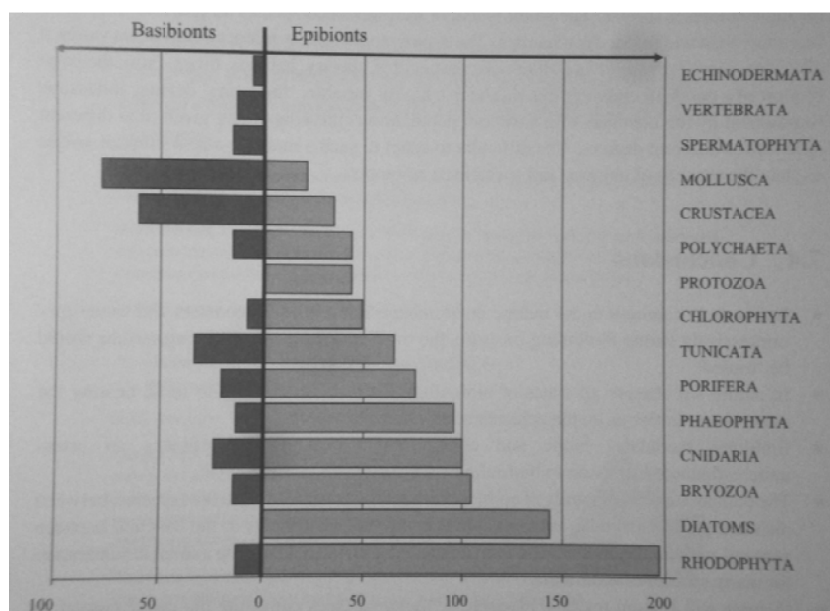
Izmed alg so najbolj razvite zelene. Rastejo v morju kot tudi v sladkih vodah. Poznanih je veliko vrst in oblik. Vsebujejo klorofil in druga barvila, celična stena pa je običajno celulozna. Zelene alge se razmnožujejo nespolno s spori ali delitvijo in spolno z bičkastimi gametami. Nekatere uspevajo samostojno, druge pa rastejo v simbiozi z drugimi organizmi.

Rdeče alge so večinoma morske. Njihova značilna temno rdečkasta barva jim omogoča rast tudi v globlje, ob majhni prisotnosti svetlobe. V glavnem so večcelični organizmi, ena skupina pa je tudi enocelična.

Rjave alge ali kremenaste alge so skupina, ki kot enocelični in mnogocelični organizmi, dosežejo tudi večmetrske dimenzije. Imajo podaljšan del steljke (kavloid) in listom podobne organe (filoidi). Razmnožujejo se spolno z gametami in s spori. Poleg tega je zanje značilna menjava generacij. Najpogosteje so pritrjene na morska tla, pojavljajo pa se tudi na trupih ladij (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952).

2.3.3 Prisotnost posameznih vrst na obraščajočih objektih

Prisotnost posameznih vrst je na različnih območjih zelo različna in odvisna od različnih dejavnikov kot so slanost, hitrost in turbulentnost morskih tokov glede na obraščajoč objekt, pa tudi prisotnosti svetlobe, temperature morja, stanja obraščajoče površine (epibioza), motnosti morja in nekaterih drugih dejavnikov. Ne glede na epibiozo je z vidika obraščanja pomembno predvsem to, kateri so primarni organizmi, ki okupirajo podvodne dele ladijskih trupov (Slika 1) (Dürr in C. Thomason, 2010).



Slika 1: Število vrst primarnih (levo) in sekundarnih organizmov (desno) iz posameznih debel (Dürr in Thomason, 2010).

Pri raziskovanju obraščajočih se vrst se najpogosteje uporablja metoda, kjer so na nezaščiten lesen splav v konstrukcijo vgrajeni stiropornimi plovci. Na splav je pritrjen določen material,

potencialen za obraščanje, po navadi steklo, ki je po mnenju mnogih raziskovalcev neaktivno na organizme. Pasivno gibanje plošč v morju omogoča zelo hiter proces obraščanja. Tako imenovane "letne plošče" so izpostavljene od enega meseca do enega leta, "mesečne" pa od sedem dni do enega meseca, v obdobju, ko je proces obraščanja največji. Plošče so po določeni izpostavitvi v morju proučene v laboratoriju. Najbolj pomembni dejavniki so: kvaliteta, količina, regeneracijski procesi, interakcije med različnimi vrstami organizmov, smrtnost in teža posameznih prisotnih organizmov. Razvoj larv in spor je po navadi raziskovan v laboratorijskih pogojih, vzorci pa so kasneje opazovani z mikroskopom s 100-kratno povečavo (Igić, 2007).

2.4 MORSKI ORGANIZMI, KI NAPADAJO LES

Že dolgo so znani povzročitelji poškodb na nezaščitenem lesu v morski vodi. Eden najbolj poznanih je ladijska svedrovka (*Teredo navalis*), ki je najbolj učinkovit in najpomembnejši izmed lesnih škodljivcev v morju. Vrta rove premera med 5 in 10 mm vzporedno z vlakni in se izogiba drugim osebkom. Rovi so obdani z apnencem. Vhodne odprtine so po navadi zaprte z apnenčastimi "pokrovčki", zato jih težko opazimo. V osnovi je ladijska svedrovka školjka v obliki "črva". Na prednjem delu ima lupino, podobno čeladi, ki je prilagojena za vrtanje v les. S to lupino vrta v les z do 2300 obratov na uro. Sicer v Baltskem morju zraste od 20 do 30 cm. V idealnih razmerah pa lahko doseže tudi do 60 cm. Razmnoževanje poteka v toplih poletnih mesecih pri minimalni slanosti morja 9 ‰ in temperaturi nad 11 °C. Mlade larve so dvospolniki in skozi razvoj preidejo različne spolne stopnje. V dobrih klimatskih pogojih razmnoževanje poteka tudi v več ciklih na leto, medtem ko se pri nižjih temperaturah kot npr. v Baltiku, redko razvije več kot ena generacija na leto. Les razkrajajo encimi. Pri temperaturi, nižji od 5 °C, se razvoj ustavi in hibernira. Povzroča ogromno ekonomsko škodo, saj npr. borov drog uniči v 16, hrastovega pa v 32 tednih (Lesar, 2011).

Poleg ladijske svedrovke je pogosta tudi lesna mokrica (*Limnoria lingorum*). V vodi je prosto plavajoča vrsta in vrta ožje rove iz površine v notranjost lesa, običajno 2 do 3 centimetre globoko, nato les načne drugje. Ker se hrani s celulozo, preostanek lesa pogosto odplakne voda in tako pripravi les za nadaljnji ponoven napad.

Eden najbolj uničujočih organizmov pa je gotovo zavrtač - *Martesia striata*, ki za razliko od mokrice in svedrovke ne vrta dolgih rogov, temveč mu les predstavlja zatočišče. Je torpedaste oblike in si ustvari votlino za skoraj enako dolžino, kot je sam, to je okoli 5 centimetrov. Napada v velikem številu ter je prisoten le v nekaterih tropskih vodah. Naravno odpornejše vrste lahko popolnoma razvrednoti v manj kot šestih mesecih (Clegg, 2006).

3 MATERIALI IN METODE

Eksperimentalni del naloge je potekal v dveh smereh. Kot prvo učinkovitost impregnacije lesa z baker-etanolaminskimi pripravki pred morskimi škodljivci in kot drugo učinkovitost samih premaznih sredstev proti obraščanju organizmov (AF), vendar so bili uporabljeni vzorci v obeh primerih enaki.

3.1 MATERIALI

3.1.1 Priprava vzorcev

Pripravo vzorcev in postopek izpostavitve opisuje standard za ugotavljanje učinkovitosti zaščite proti morskim škodljivcem EN 275:1992. Za pripravo vzorcev za ugotavljanje učinkovitosti impregnacijskega sredstva in premaznih sistemov proti obraščanju smo izbrali zdravo beljavo lesa rdečega bora (*Pinus sylvestris*), z minimalnimi odstopanji od ravne rasti, razpok in drugih anomalij, s povprečnim letnim prirastkom od 1,25 mm do 4 mm. Les je bil razžagan in skobljan v dimenzije, ki so ob ravnovesni lesni vlažnosti 14 % dosegale $200 \times 75 \times 25$ mm. Vzorci, ki so odstopali od podobne gostote večine ($\pm 15\%$), so bili izločeni (Slika 2). Za vsako lesno vrsto oziroma različno koncentracijo biocidnega proizvoda smo pripravili po 10 vzorcev.

Priprava vzorcev za nanos sredstev proti obraščanju organizmov je bila v veliki meri podobna tisti za impregnacijo, s tem da smo uporabili izključno vzorce iz beljave bora (*Pinus sylvestris*) in med njimi izločili tiste, ki niso zagotavljali ustrezne kvalitete površine, nista pa bila pomembna letni prirastek in teža vzorcev. Tako je bilo v ta namen za vsak premaz pripravljenih po devet vzorcev. Dimenzije vzorcev so bile enake vzorcem, namenjenim impregnaciji, torej $200 \times 75 \times 25$ mm, čeprav za to metodo primeren standard predvideva uporabo večjih.

Prav tako so bili pripravljeni vzorci lesa hrasta, macesna, kostanja, ki pa smo jih pustili nezaščitene, z namenom ugotoviti njihovo trajnost v morju. Poleg tega smo v ta namen pripravili še 10 nezaščitene vzorcev beljave bora. Zaradi omejitev dimenzij dostopnega materiala so bili vzorci iz lesa macesna in kostanja drugačnih dimenzij, to je $200 \times 50 \times 25$ mm. Vzorce smo pred izpostavitvijo/impregnacijo ustrezno oštevilčili.



Slika 2: Tehtanje vzorcev.

3.1.2 Priprava zaščitnih sredstev

Za impregnacijo lesnih vrst smo izbrali biocidna proizvoda Silvanolin (Slika 3) ter Silvanol GBP (zaščitno sredstvo na osnovi bakrovih, kromovih in borovih spojin) podjetja Silvaproduct d. o. o., Ljubljana, različnih koncentracij (Preglednica 4).



Slika 3: Priprava biocidnega proizvoda Silvanolin.

Uporabljen zaščitni pripravek Silvanolin je v osnovi vodna raztopina petih spojin in je sestavljen iz bakrovega(II) sulfata (0,25 %), etanolamina (1,442 %), kvartarne amonijeve spojine (0,25 %), oktanojske kisline (0,284 %) ter borove kisline (0,119 %) (Humar in Pohleven, 2008). V vseh uporabljenih biocidnih proizvodih je bilo razmerje med aktivnimi učinkovinami konstantno.

Preglednica 4: Biocidna proizvoda in koncentracije bakrovih učinkovin.

Uporabljeno zaščitno sredstvo	Uporabljene koncentracije
Silvanolin (CuEAQB)	$c_{Cu} = 0,31 \%$
Silvanolin	$c_{Cu} = 0,63 \%$
Silvanolin	$c_{Cu} = 1,25 \%$
Silvanolin	$c_{Cu} = 2,50 \%$
Silvanolin	$c_{Cu} = 4,00 \%$
Silvanol GBP (baker, krom, bor)	$c_{Cu,b} = 1,20 \%$
Silvanol GBP	$c_{Cu,b} = 5,00 \%$

Za zaščito proti obraščanju morski vodi, izpostavljenih podvodnih površin, smo izbrali biocidne proizvode z različnimi principi delovanja (Preglednica 5).

Preglednica 5: Uporabljeni premazi proti obraščanju z organizmi.

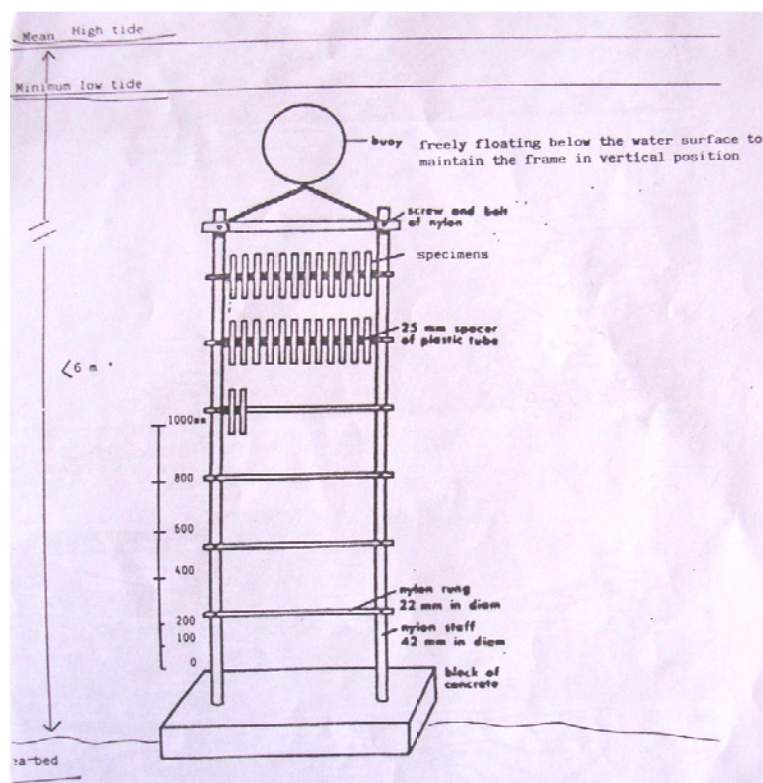
Oznaka	Tip premaza	Biocidi
A	mehki/klasični AF	bakrov oksid, 2-metiltio-4-terc-butilamino-6-ciklopropilamino-s-triazin
B	samopolirajoči AF	bakrov oksid, 2-metiltio-4-terc-butilamino-6-ciklopropilamino-s-triazin
C	trdi AF	bakrov oksid, 2-metiltio-4-terc-butilamino-6-ciklopropilamino-s-triazin
D	nano AF*	deluje na principu vodoodbojnosti in slabe adhezije organizmov

Poleg zgoraj navedenih je bil za osnovo premazom A, B in C nanosen dvokomponentni poliuretanski temeljni premaz proizvajalca Hempel.

*Nanopremaz, to je premaz D, ni vseboval kakršnegakoli biocidnega sredstva in je proti delovanju obraščanja deloval na osnovi nanodelcev, ki zaradi svoje majhnosti otežujejo oprijem delcev na premazani površini in tako deluje vodoodbojno.

3.1.3 Priprava stojala za pritrditev vzorcev

Za lesene vzorce je bilo v skladu s standardom treba izdelati stojalo, na katero smo vzorce pričvrstili. Pri gradnji stojala je bilo treba upoštevati dimenzije in razvrščenost vzorcev (Slika 4). Narejeno je bilo iz materialov, odpornih na morsko vodo.



Slika 4: Prikaz razvrstitve vzorcev in določitev dimenzij stojala (EN 275:1992).

Tako smo sami poustvarili stojalo iz pletenice, na katero so ob straneh pritrjene prečke iz nerjavečega jekla (Slika 5), betonske uteži (Sliki 6 in 7) in boje, ki drži stojalo na morskih tleh v morju pokonci.



Slika 5: Pritrditev prečk iz nerjavečega jekla



Slika 6: Priprava in mešanje sestavin za beton.



Slika 7: Kalup za izdelavo uteži.

3.2 METODE DELA

3.2.1 Globinska impregnacija vzorcev

Najprej smo pripravili potrebne raztopine zaščitnih proizvodov za impregnacijo, to je Silvanolin in Silvanol GBP. Pripravljene vzorce smo pred impregnacijo po postopku polnih celic stehali. Označene in obtežene borove vzorce smo nato zalili z biocidnim proizvodom, ki je po napolnitvi v koritu segal še 2 cm nad vzorce (Sliki 8 in 9).



Slika 8: Razvrstitev lesenih vzorcev v posodi.



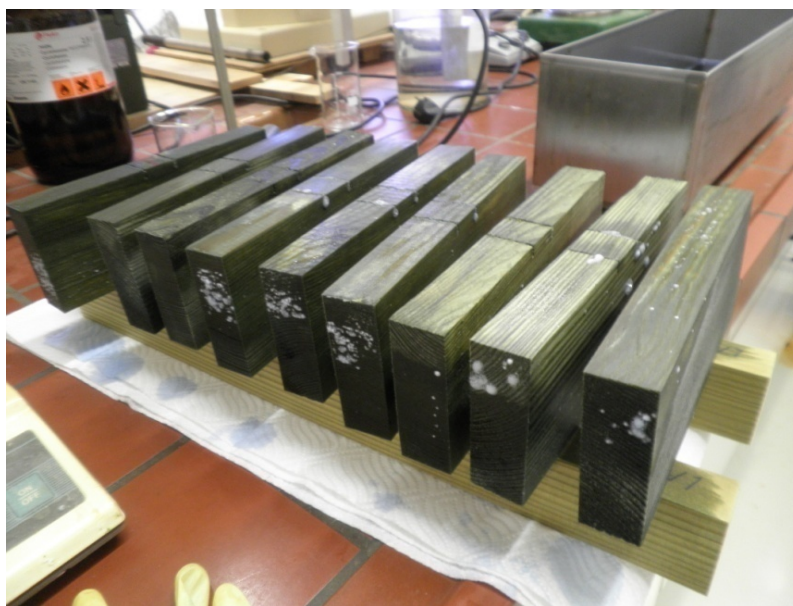
Slika 9: Obtežitev vzorcev v posodi pred zalitjem.

Namen impregnacije je bil popolnoma prepojit les z biocidnim proizvodom. Zato smo korito z vzorci vstavili v tlačno-vakuumsko komoro Kambič (Slika 10). Sprva izpostavili 30 minutnem vakuumu okoli -0,8 bar, nato pa štiri urnemu nadtlaku pri okoli 8,5 bar. Na koncu je sledilo še 15 minut vakuumu prvotne vrednosti. Vzorci so po postopku vakuumske

impregnacije nato še 15 minut ostali v biocidnem proizvodu, nakar smo jih odcedili (Slika 11) in ponovno stehali ter iz podatkov izračunali mokri navzem biocidnega proizvoda.



Slika 10: Tlačno-vakuumska komora Kambič.



Slika 11: Vzorci po impregnaciji.

Mokri navzem biocidnega proizvoda je količina snovi oz. biocidnega proizvoda, ki jo je posamezen vzorec v postopku impregnacije navzel. Mokri navzem smo izračunali v skladu z enačbo 1 in ga izrazili v kilogramih navzetega biocidnega proizvoda na kubični meter lesa.

$$R_v = \frac{m_2 - m_1}{V} [kg/m^3] \quad \dots(1)$$

R_v - mokri navzem [kg/m^3]

m_2 - masa vzorca po impregnaciji [kg]

m_1 - masa vzorca pred impregnacijo [kg]

V - volumen ali prostornina vzorca [m^3]

Po tem smo vzorce zložili v zložaj in jih en mesec kondicionirali na sobni temperaturi, da je topilo iz lesa izhlapelo, aktivne učinkovine pa so se fiksirale v les.

3.2.2 Površinska zaščita vzorcev

Čeprav standard ASTM D3623-78a (2004) za obraščanje predvideva samo uporabo jeklenih plošč s ploščino minimalne ravne površine 466 cm^2 , smo testirane premaze proti obraščanju, primerne za nanos na lesene površine, nanesli na veliko manjšo površino (150 cm^2) borovih vzorcev, saj tako ni bilo potrebnih dodatnih vzorcev in smo lahko uporabili enake dimenzije, kot v primeru impregnacije. Pred in med nanašanjem je bilo potrebno tehtanje vzorcev, saj smo tako lahko kasneje izračunali količino nanesenega sredstva, ki smo ga nanašali s čopičem (Slika 12). Vzorci so bili pred nanosom prvega premaznega sredstva očiščeni nečistoč, nato pa je bil za prve tri premaze A, B in C uporabljen osnovni premaz (Slika 13) oz. dvakratni osnovni nanos z vmesnim intervalom šest urnega sušenja.



Slika 12: Tehtanje vzorcev med nanosom osnovnega premaza.

Tako je bilo z osnovnim premazom premazanih 27 vzorcev, po devet za vsako premazno sredstvo. Medtem ko je bil osnovni premaz pri vseh teh enak, smo nato na posameznih devet nanesli A, B in C premaze. Med-premazni interval je bil pri sobni temperaturi v povprečju štiri ure, nato so bili premazi naneseni ponovno, da je bil tako zagotovljen kvaliteten površinski sistem. Premazni sistem je bil pri A, B in C sestavljen iz dveh slojev temelja in še treh slojev ciljnega zaščitnega premaza (Sliki 13 in 14).



Slika 13: Nanos osnovnega premaza.



Slika 14: Vzorci po končnem nanosu sredstva proti obraščanju.

Poleg vzorcev, zaščiteneh s premaznimi sistemi A, B in C, smo s premazom D les enostavno zaščitili z brizganjem površine, ki po nanosu, zaradi vsebnosti nanodelcev, postane vodoodbojna.

3.2.3 Izpostavitve vzorcev v morju

Povprečna letna temperatura morja v Tržaškem zalivu je 15,8 °C, najnižja povprečna temperatura morja je v februarju in doseže 8 °C, najvišja pa v avgustu, 24 °C. Povprečna slanost je med 37 in 38 ‰ in se poleti zniža pod 35 ‰ (Lesar in Humar, 2011).

Vsi testirani vzorci so bili nato pritrjeni na predhodno pripravljeno stojalo in v Luki Koper potopljene v morje, na globino 6 m, ter tako za določeno časovno obdobje (Preglednici 6 in 7) izpostavljeni morskim škodljivcem. Vzoredno smo izpostavili tudi impregnirane in kontrolne vzorce. Po določenem obdobju so bili s hidravlično dvigalko izvlečeni na plano (Sliki 15 in 16), impregnirani očiščeni (Slika 17) in po tednu sušenja na sobni temperaturi (Slika 18) razrezani za vizualni pregled in oceno napadenosti, tisti, zaščiteni z zaščitnimi premaznimi sistemi pa vizualno ocenjeni, glede na obraščajoče organizme in prerezani, da bi ugotovili morebitne napade lesnih škodljivcev zaradi poškodb površinskega sistema. Po prerezu in vizualnem ocenjevanju smo določali, kakšno je stanje vzorcev v notranjosti in rezultate zabeležili ter dokumentirali.

Preglednica 6: Obdobja izpostavljenosti lesenih vzorcev na prvem stojalu.

Beljava bora	Število izpostavljenih vzorcev	Obdobje izpostavitve
Uporabljeno zaščitno sredstvo in koncentracije aktivnih učinkovin		
Silvanolin (5,00 %)	10	10.10.2009-11.5.2012
Silvanolin (2,50 %)	10	10.10.2009-11.5.2012
Silvanolin (1,25 %)	10	10.10.2009-11.5.2012
Silvanolin (0,63 %)	10	10.10.2009-11.5.2012
Silvanolin (0,31 %)	10	10.10.2009-11.5.2012
Silvanol GBP (5,00 %)	10	10.10.2009-11.5.2012
Silvanol GBP (1,20 %)	10	10.10.2009-11.5.2012
nezaščiten les	10	22.6.2011-11.5.2012
nezaščiten les macesna (jedrovina)	10	22.6.2011-11.5.2012
nezaščiten les kostanja (jedrovina)	10	22.6.2011-11.5.2012
nezaščiten les hrasta (jedrovina)	10	22.6.2011-11.5.2012

Preglednica 7: Obdobja izpostavljenosti lesnih vzorcev na drugem stojalu.

Beljava bora	Število izpostavljenih vzorcev	Obdobje izpostavitve
Uporabljeno zaščitno sredstvo		
premazni sistem proti obraščanju A	9	11.5.2012-19.8.2012
premazni sistem proti obraščanju B	9	11.5.2012-19.8.2012
premazni sistem proti obraščanju C	9	11.5.2012-19.8.2012
premazni sistem proti obraščanju D	9	11.5.2012-19.8.2012
Silvanolin (tovarniška koncentracija)	9	11.5.2012-19.8.2012
nezaščiten les	9	11.5.2012-19.8.2012



Slika 15: Izvlek vzorcev, kar jih je od skoraj 100-tih izpostavljenih ostalo še na prvem stojalu.



Slika 16: Izvlek drugega stojala po nekaj več kot dveh mesecih izpostavitve.



Slika 17: Čiščenje impregniranih z morskimi organizmi obraslih vzorcev.



Slika 18: Delno sušenje vzorcev (teden dni pri sobnih pogojih).

Impregnirane vzorce smo po prerezu ocenjevali po standardu EN 275:1992 (Preglednica 8), premazane pa vizualno ocenili po standardu ASTM D3623-78A (2004), nato pa jih prav tako razžagali in ovrednotili poškodovanost po standardu EN 275:1992.

Preglednica 8: Kriterij za vizualno ocenjevanje ugotavljanja učinkovitosti impregnacijskega zaščitnega sredstva po EN 275:1992.

Ocena vzorca (0 - najboljša, 4 - najslabša)	Stanje vzorca
0	Ni znakov napada.
1	Rov ali več rovov, ki ne zavzemajo več kot 15 % vidne površine vzorca.
2	Rovi ne zavzemajo več kot 25 % vidne površine vzorca.
3	Rovi zavzemajo med 25 in 50 % vidne površine vzorca.
4	Rovi zavzemajo nad 50 % površine vzorca.

Za ocenjevanje obrasle površine, zaščitene s premazi proti obraščanju smo uporabili standard ASTM D3623-78A (2004). Ocenjuje se učinkovitost sredstva glede na odstotek obraščene površine zaradi alg, vitičnjakov, mahovnjakov, hider, plaščarjev, mehkužcev, mnogoščetincev, ožigalkarjev in rebrač. Tako vrednost 100 % predstavlja neobraščeno površino, vsako nadaljnje obraščanje pa se odšteje glede na odstotek površine, ki ga posamezna skupina zavzame. Alge se ocenjuje tudi glede na prisotnost posameznih skupin (npr. rjave, zelene, rdeče). Prav tako se po istem principu ocenjuje kvaliteta filma glede na poškodovanost, pa tudi kvaliteto celotnega površinskega sistema. Na koncu se izmed prejšnjih treh poda še skupna najnižja dosežena ocena. Z besedami se opiše še fizično stanje premaznega sistema.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 NAVZEM BAKER ETANOLAMINSKIH PRIPRAVKOV

Po postopku impregnacije t.i. polnih celic, ki popolnoma prepoji les, so bili mokri navzemi vzorcev primerljivi z literaturnimi navedbami (Lesar in Humar, 2010) (Preglednica 9) in les tako prepojen po celotnem preseku. To je dobro razvidno tudi iz povprečnega mokrega navzema, ki je znašal v povprečju $496,4 \text{ kg/m}^3$. Mokri navzem je nekoliko nihal med vzorci, od 400 kg/m^3 pa vse do 620 kg/m^3 . Razlike v mokrem navzemu vzorcev lahko pripišemo delni vsebnosti jedrovine, ki je pri nekaterih vzorcih zajemala tudi polovico vrednosti, pa tudi smole. Jedrovina bora je bistveno slabše impregtabilna, kot beljava rdečega bora (SIST EN 350 – 2, 1995).

Preglednica 9: Mokri navzemi vzorcev vakuumsko-tlačno impregniranih z biocidnim proizvodom Silvanolin.

št. vzorca	masa vzorca pred impregnacijo (g)	masa vzorca po impregnaciji (g)	mokri navzem (kg/m^3)
1	235,6	461,2	601,6
2	235,2	426,2	509,3
3	262,3	412,1	399,5
4	250,0	439,3	504,8
5	255,8	405,2	398,4
6	252,2	448,0	522,1
7	256,6	447,7	509,6
8	234,2	467,2	621,3
9	247,1	397,5	401,1
Povprečno	247,7	433,8	496,4

4.1.1 Učinkovitost baker-etanolaminskih pripravkov

Po izvleku prvega stojala iz morja, kjer so bili zaščiteni vzorci dve leti in pol in nezaščiteni osem mesecev izpostavljeni morskim organizmom, je bila večina vzorcev na morskem dnu (Slika 19), saj so zaradi elektrolitskih procesov med drugačnima kovinama prerjaveli vsi vijaki iz nerjavečega jekla (Slika 20), s katerimi so bili vzorci pritrjeni, prav tako tudi tisti, ki so bili v morju še manj kot leto dni.



Slika 19: Ostanek vzorcev na stojalu, ki priča o agresivnosti našega morja na vijake iz nerjavečega jekla.



Slika 20: Stanje vijaka iz nerjavnega jekla po osmih mesecih v morju.

Ker je bila tako večina vzorcev na morskem dnu, je bilo potrebno najeti potapljača, ki je pobral vzorce s tal. Po razrezu je sledilo ocenjevanje napadenosti zaščitениh in nezaščitениh lesnih vzorcev.

Stanje napadenosti smo ocenjevali glede na pri nas prisotna morska škodljivca, to sta ladijska svedrovka (*Teredo navalis*) in lesna mokrica (*Limnoria lingorum*) (Preglednici 10 in 11).

Iz Preglednice 10 kot tudi iz Slike 21 je razvidno, da nezaščiten les naravno odpornejših vrst kot so hrast, macesen in kostanj, v zaradi morskih škodljivcev praktično popolnoma propade. Iz tega lahko sklepamo, da izbira kvalitetnega lesa ne predstavlja zadostne zaščite v morskem okolju (Slika 21).

Prav tako je iz Preglednice 11 in Slik 21 do 23 razvidno, da vzorci, zaščiteni s pripravki Silvanolina, že ob najmanjši koncentraciji, ki vsebuje 0,31 % aktivnih učinkovin, minimalno zavirajo napad obeh pomembnih lesnih škodljivcev, ladijske svedrovke in lesne mokrice, slednje nekoliko bolj. Ob višjih koncentracijah tega zaščitnega sredstva, to je z vsebnostjo aktivnih učinkovin nad 0,625 %, je napad morskih škodljivcev povsem zaustavljen, kar nudi učinkovito zaščito lesa v morju. Vzorci, ki so bili zaščiteni z biocidnim proizvodom Silvanol GBP, niso kazali znakov napada (Preglednica 11).

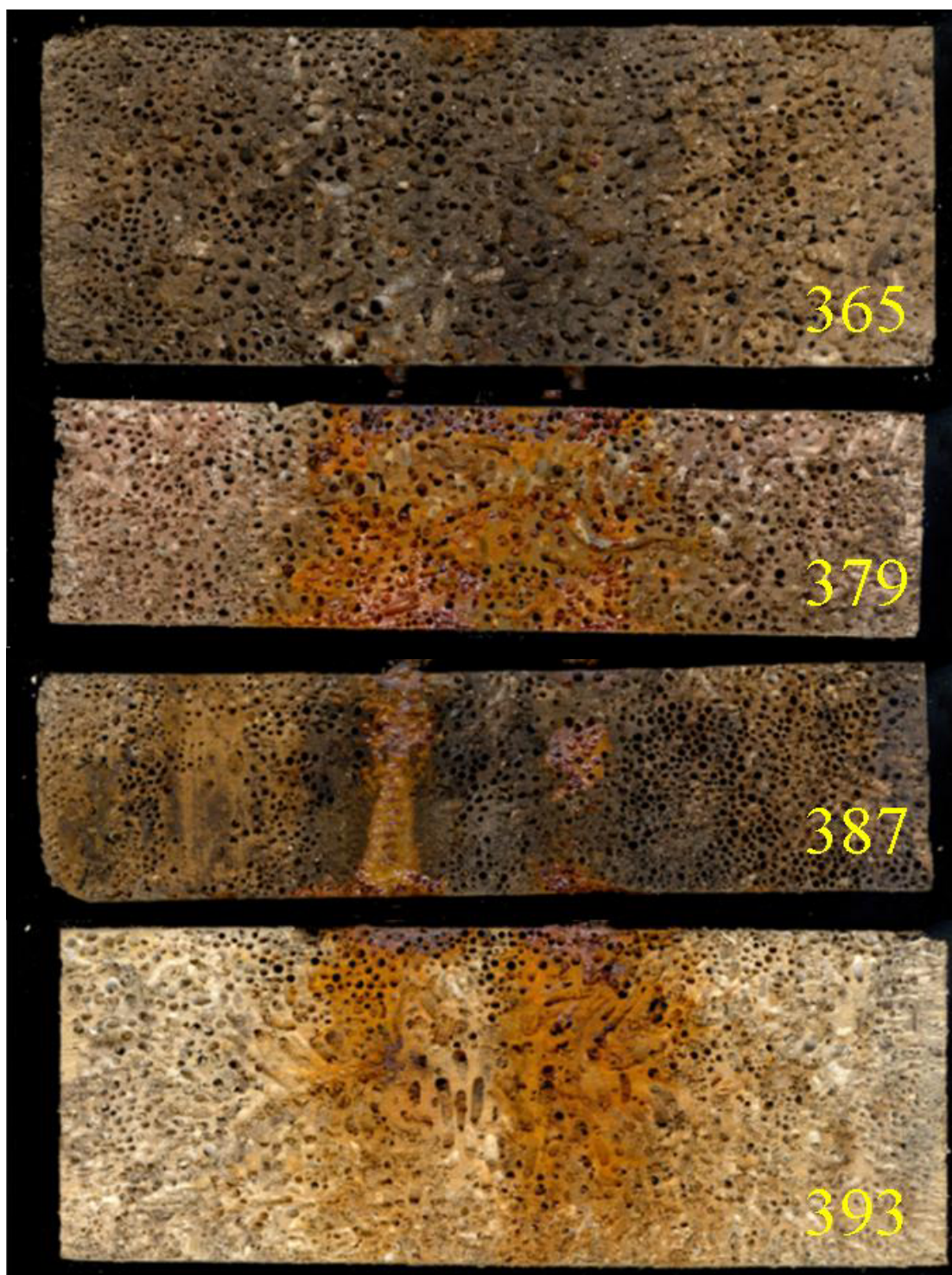
Preglednica 10: Stanje napadenosti nekaterih naravno trajnejših lesnih vrst s strani lesne mokrice in/ali ladijske svedrovke.

Št. Vzorca	Lesna vrsta (jedrovina)	Povprečna ocena napadenosti	
		Teredo	Limnoria
361-370	hrast	4	4
371-380	macesen	4	4
381-390	kostanj	4	3
391-400	beljava bora	4	4

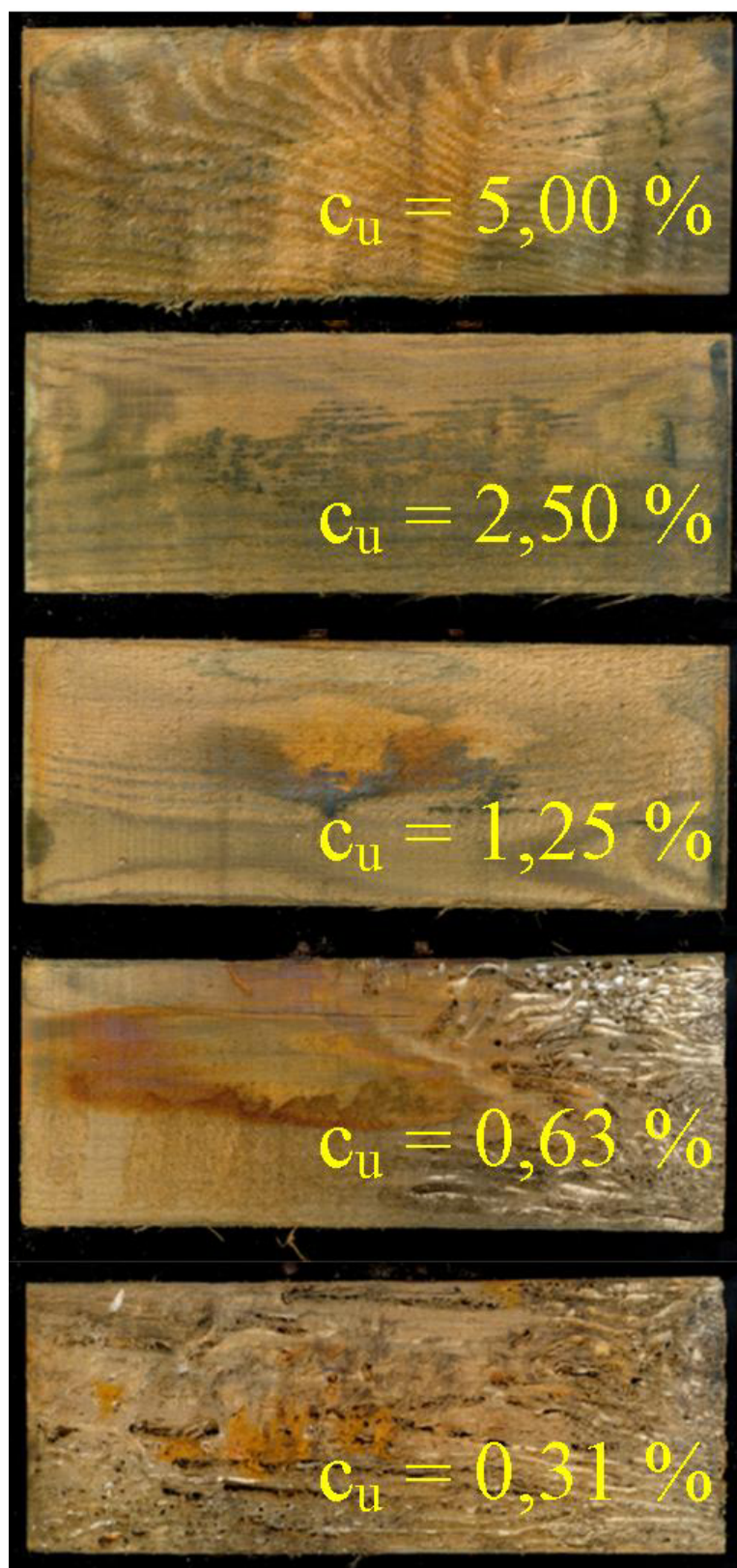
Preglednica 11: Ocena napadenosti zaščitene lesnih vzorcev zaradi lesne mokrice in/ali ladijske svedrovke.

Št. Vzorca	Zaščitno sredstvo (beljava bora)	Koncentracija aktivnih učinkovin (%)	Povprečna ocena napadenosti	
			Teredo	Limnoria
401-410	Silvanolin	5,00	0	0
411-420	Silvanolin	2,50	0	0
421-430	Silvanolin	1,25	0	0
431-440	Silvanolin	0,63	2	0
441-450	Silvanolin	0,31	3	1
451-460	Silvanol GBP	5,00	0	0
461-470	Silvanol GBP	1,20	0	0

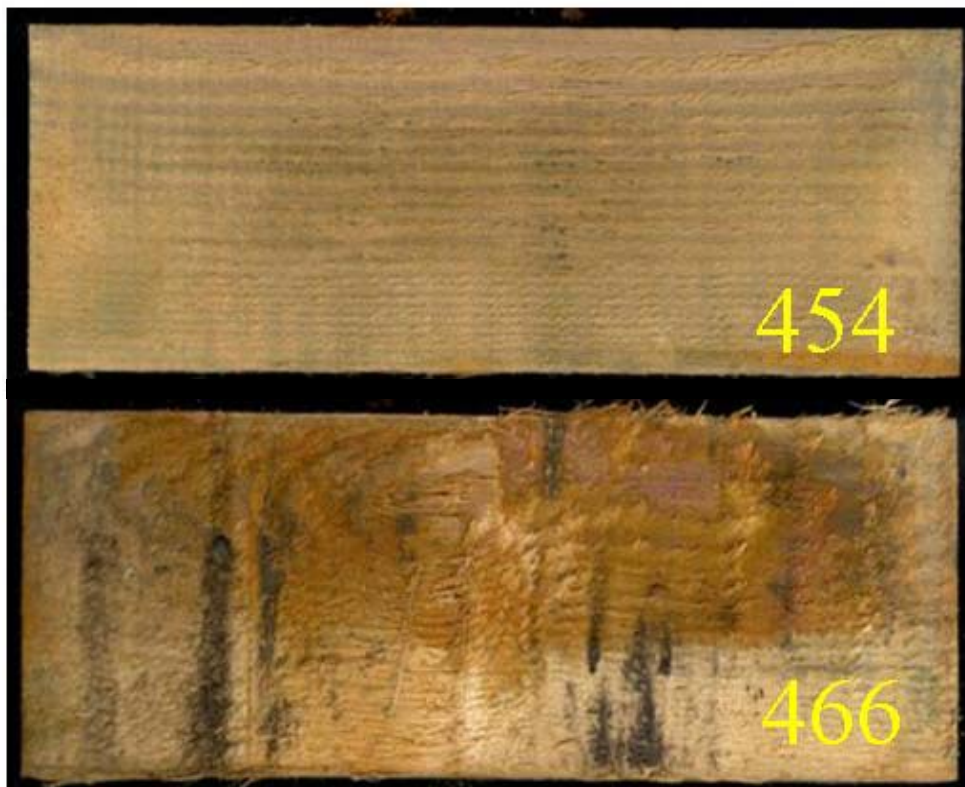
Standard EN 275:1992, ki opisuje postopek za ugotavljanje učinkovitosti impregnacijskih sredstev za permeabilne vrste, zahteva izpostavitve vzorcev za časovno obdobje petih let, kar pa je za nezadostno zaščiten les v našem morju nesmiselno (Slike 21 do 23).



Slika 21: poškodovanost nezaščitenih vzorcev hrasta (365), macesna (379), kostanja (387) in bora (393).



Slika 22: Vzorci beljave bora, zaščiteni s Silvanolinom; od višje proti nižji koncentraciji (od $c_u = 5 \%$ do $c_u = 0,31 \%$) biocidnega proizvoda uporabljenega za impregnacijo.



Slika 23: Vzorca beljave bora, višje (454) in nižje (466)
koncentracije ($c_u = 5$ in $c_u = 1,2$ %) Silvanol-a.

4.2 NANOS PREMAZOV PROTI OBRAŠČANJU ORGANIZMOV

Nanosi premaznih sredstev so bili pri premazih A, B in C večji od priporočljivih (Hempel, 2011), saj z nanašanjem s čopičem, nismo mogli zadostno kontrolirati nanosa zaščitnega premaznega sredstva, premazni sistem D pa smo nanašali z brizganjem (Preglednica 12).

Preglednica 12: Povprečna količina nanešenih premaznih sredstev.

Premazno sredstvo	Povprečna količina nanosa (g/m^2)	Priporočljiva količina posameznega nanosa (g/m^2)
A	88	do 40
B	91	do 40
C	95	do 40
D	122	/

4.2.1 Učinkovitost premazov proti obraščanju organizmov

Naneseni premazni sistemi ter nezaščiten les in les, impregniran s Silvanolinom, so bili po dvomesečni izpostavitvi v morju ocenjeni po vizualnem kriteriju po standardu ASTM D3623 -78a (2004) (Preglednica 13).

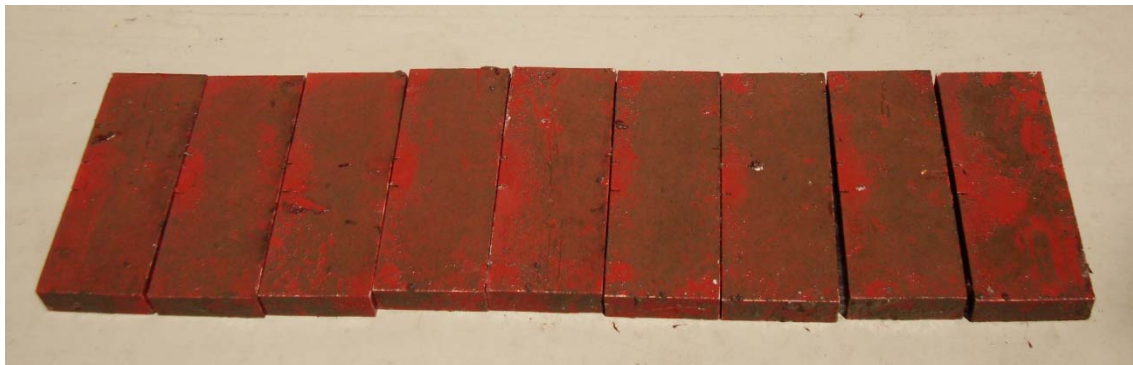
Preglednica 13: Ocena učinkovitosti premazov proti obraščanju po ASTM D3623 - 78a (2004).

Premazni sistem proti obraščanju	Prisotni organizmi	Fizično stanje filma	Odpornost proti obraščanju	Kvaliteta stanja površine	Stanje površinskega sistema	Skupna ocena
A (vzorci 1-9)	5 % biofilm, <1 % vitičnjaki	na površini ni vidnih znakov korozije	94 %	100 %	100 %	94 %
B (vzorci 1-9)	5 % biofilm, 7 % vitičnjaki, <1 % rjave alge	vzdolžne razpoke filma, vzporedno s potekom lesnih vlaken	87 %	70 %	90%	70 %
C (vzorci 1-9)	5 % biofilm, <2 % mahovnjaki	komaj opazne vzdolžne razpoke, vzporedne s potekom lesnih vlaken	92 %	90 %	100 %	92 %
D (vzorci 1-9)	5 % biofilm, <1 % mnogoščetinci, 1 % vitičnjaki, 3 % rjave alge, ožigalkarji, 5 % plaščarji in školjke, 15 % mahovnjaki	film ni opazen	62 %	ni vidna	ni opazen	62 %
nezaščiten les (vzorci 1-9)	malenkostne razlike s premazom D	na prvi pogled je stanje površine lesa dobro	62 %	95 %	/	62 %
Silvanolin	5 % biofilm, <1 % mahovnjaki	/	94%	100%	/	94%

Razvidno je, da se je od najpogostejše uporabljenih premazov proti obraščanju A, B in C, z vidika fizikalnih lastnosti oz. poškodovanosti filma najslabše odrezal premaz B (Slika 24), ki je sicer samopolirajoč. Vzroke za razpokanje lahko obrazložimo z nekvalitetnim nanosom premaznega sredstva. Razlog je lahko tudi v značilnih lastnostih samopolirajočih se premazov proti obraščanju, ki delce oddajajo postopoma in potrebujejo določeno hitrost plovbe za odpadanje vrhnjih slojev. Tako sta se A (Slika 25) in C (Slika 26), torej mehki in trdi tip premaza proti obraščanju odrezala bolje, saj se pri trdem premazu le ta najbrž še ni začel dodobra odplakovati, saj so za to potrebne višje hitrosti. Pri mehkem premazu pa je pojav najbrž ravno obraten saj je namenjen počasnim plovbam. Tako je po postopnem, a sprotne luščenju izkazal še najboljšo zaščitno učinkovitost. Tudi sicer je ta premaz primarno namenjen za lesena plovila. Premaz D (Slika 27), na osnovi nano-delcev, je pokazal neučinkovitost, saj je z njim zaščiten borov les po dveh mesecih izpostavitve v morju z vidika obraščanja pokazal enake rezultate kot nezaščiten les. Najboljšo odpornost proti obraščanju je prav tako izkazal premaz A mehkega tipa, nato C trdega, nato premaz B. Le ta je proti obraščanju najverjetneje popustil zaradi neodpadanja delcev filma, kjer so nastale razpoke tako omogočile zatočišče različnim organizmom, kar je pokazala signifikantno večja obraščenost z raki vitičnjaki, ki se na nezaščitenem lesu, navkljub precejšnji hrapavosti površine, ni poznala v taki meri. Če vse to primerjamo še z učinkovitostjo Silvanolina s katerim je bilo impregniranih še devet vzorcev beljave bora, lahko iz rezultatov razberemo, da je Silvanolin po učinkovitosti proti obraščanju učinkovit tako dobro kot premazni sistem A. Tako Silvanolin predstavlja zaščito pred škodljivci in obraščanju z organizmi.



Slika 24: Samopolirajoči tip (B) premaza proti obraščanju z organizmi.



Slika 25: Mehki tip (A) premaza proti obraščanju z organizmi.



Slika 26: Trdi tip (C) premaza proti obraščanju z organizmi.



Slika 27: Neučinkovitost nano premaza (D) proti obraščanju.

Vzorci, ki so bili zaščiteni s premazi proti obraščanju z organizmi, ocenjeni in razrezani, niso pokazali znakov napada s strani morskih lesnih škodljivcev, razen premaza D, ki lesa

že po vizualni oceni praktično ni zaščitil, saj so bile poškodbe skoraj take kot pri kontrolnih vzorcih (Slika 28).



Slika 28: Vzorci, zaščiteni z premazi A, B, C, D, nezaščiteni in vzorci, impregnirani s Silvanolinom (od leve proti desni).

Ocena napadenosti zaradi lesnih škodljivcev po standardu EN 275:1992. Nezaščiteni vzorci in vzorci lesa, zaščenega z nanopremazom so bili poškodovani z ladijsko svedrovko (Preglednica 14). Na zunanji površini na prvi pogled ni bilo opaziti poškodb, a ob natančnejšem pregledu z lupo smo opazili majhne odprtine, kjer je ta škodljivec pričel svoje delo.

Preglednica 14: Stanje napadenosti nezaščitenih in z nano premazom zaščenih vzorcev zaradi morskih lesnih škodljivcev v našem morju.

Beljava bora	Povprečna ocena napadenosti	
	Teredo	Limnoria
nano premaz	1	0
nezaščiten les	1	0

5 SKLEPI

- Biocidni proizvod na osnovi bakra, v našem primeru Silvanolin, že pri najmanjših koncentracijah ($c_u=0,31\%$) zavira napad morskih lesnih škodljivcev, pri višjih koncentracijah pa ga popolnoma zaustavi. Tako je primerno zaščitno sredstvo za zaščito plovil, kjer površinski sistemi proti obraščanju pogosto odpovejo, to je predvsem pri mehkejših tipih premazov proti obraščanju.
- Uporaba nezaščitenega lesa v morju ni priporočljiva, saj tudi naravno odpornejše vrste zaradi lesnih škodljivcev propadejo že po nekaj mesecih.
- Izmed uporabljenih premazov proti obraščanju z organizmi na različnih osnovah delovanja lahko iz pridobljenih rezultatov sklepamo, da se ob mirovanju lesenih plovil za zaščito pred obraščanjem najbolj izkaže uporaba klasičnih ali mehkih premaznih sredstev, saj le ta zagotavljajo postopno oddajanje biocidov. To poteka s

postopnim odpadanjem vrhnjih slojev površinskega sistema. Prav tako se dobro izkažejo tudi trdi premazi, ki zaradi večje vsebnosti netopnih smol, niso nagnjeni k hitri eroziji površine in so tako primerni za krajša časovna obdobja mirovanja.

- Uporaba samopolirajočih se premaznih sistemov ni primerna povsod tam, kjer lesena plovila dalj časa mirujejo in kjer ni razmeroma močnih tokov, ki bi nenehno obnavljali (odsplahnjali) vrhnje sloje premaznega sistema.
- Uporaba nano-premazov take vrste, kot smo ga testirali z našimi poskusi, direktno na lesu za zaščito pred obraščanjem ni priporočljiva, saj le ti ne zagotavljajo zadostne zaščite proti oprijemnosti primarnih organizmov. Vendar pa je potrebno poudariti, da testirano sredstvo ni bil klasičen filmotvoren premaz, ampak pripravek, ki tvori na površini le tanek vodoodbojen sloj.
- Zaščitni komercialni pripravek Silvanolin ima dvojno učinkovitost; kot zaščitno sredstvo in sredstvo proti obraščanju z organizmi.
- Kljub védenju, da je naše morje agresivno in pestro, opažene obsežne obraščenosti in pestrosti vrst v dvomesečnem obdobju izpostavitve vzorcev nismo pričakovali. Prisotni so bili namreč različni organizmi od rakov vitičnjakov do ožigalkarjev in mehkužcev, najpogostejši pa so bili mahovnjaki.

6 VIRI

- ASTM D3623 - 78a, 2004. Standard test method for testing antifouling panels in shallow submergence.
- Bajuk J. 2010. Mehanske in fungicidne lastnosti vezanih plošč zaščitene s Silvanolinom. Diplomsko delo. Dostopno dne 19.8.2012 z naslova http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/vs_bajuk_joze.pdf.
- Battelli C., Dolenc-Orbanić N. 2009. Prispevek k poznavanju vitičnjakov na kamnitem slovenskem obrežju. Varstvo narave, 22: 81-90
- Biocidal Products Directive (98/8/EC) 1998. Official Journal of the European Communities L, 123: 1-63
- Chen M., Qu Y. Yang L., Gao H. 2008. Structures and antifouling properties of low surface energy non-toxic antifouling coatings modified by nano-SiO₂ powder. Science in China, Series B, Chemistry, 51, 9: 848-852
- Cima F., Ballarin L. 2008. Effects of antifouling paints alternative to organotin-based ones on macrofouling biocoenosis of hard substrates in the lagoon of Venice. Fresenius Environmental Bulletin, 17, 11: 1901-1908
- Clegg N. 2006. How to paint your boat. London, Adlard Coles Nautical: 138 str.
- Dürr S., Thomason JC. 2010. Biofouling. Oxford, UK, Wiley-Blackwell: 429 str.
- EN 275:1992. Wood preservatives - Determination of the protective effectiveness against marine borers.
- Fontaneto D. 2006. Marine rotifers; the unexplored world of richness. Pridobljeno dne 24.7.2012 z naslova <http://www.mba.ac.uk/PDF/rotifers.pdf>.
- Hempel. 2011. Priručnik za bojenje. Umag, Hempel d.o.o.: 81 str.
- Humar M. 2010. Zaščita lesa. Zapiski iz predavanj. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo.
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3: 57-62
- Humar M., Pohleven F. 2007. Izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. Del. 2: Vpliv časa in temperature med fiksacijo baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov. Les, 95, 1/2: 33-36

- Humar M., Pohleven F. 2008. Solution for wood preservation : EP 1791682 (B1), 2008-09-03. München, European Patent Office: 7 str.
- Igić L. 2007. Some species of Bryozoa from the Adriatic sea and from freshwaters, which are of special importance for fouling complex. Kotor Institute Of Marine Biology, 2007. Pridobljeno dne 21.7.2012 z naslova <http://www.ibm.kg/Studia%20Marina/Bryozoa.pdf>.
- Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 126 str.
- Lesar B. 2011. Ladijska svedrovka. Najhujši lesni škodljivci v morju. Les, 63, 8/9: 349-350
- Lesar B., Humar M. 2007a. Borovne spojine za zaščito lesa. 1.del: Zgodovina in toksične lastnosti. Les, 59, 7/8: 177-180
- Lesar B., Humar M. 2007b. Borovne spojine za zaščito lesa. 2. del: Vezava v les ter fungicidne in insekticidne lastnosti. Les, 59, 9/10: 216-222
- Lesar B., Humar M. 2010. Vrednotenje življenjske dobe lesa, zaščenega z emulzijami voskov in baker-etanolaminskimi pripravki v tretjem razredu izpostavitve. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 93: 23-26
- Lesar B., Humar, M. 2011. Trajnost lesa, zaščenega z baker-etanolinskimi pripravkom na morske škodljivce, preliminarni rezultati. Les, 63, 8/9: 323-325
- Pavlič M., Mihevc V. 2001. Zaščita lesa pred vremenskimi vplivi. Les, 53, 1/2: 2-6
- Pohleven F. 2008. Konstrukcijska zaščita lesa pred škodljivci. V: Kitek Kuzman M. (ur.). Gradnja z lesom - izziv in priložnost za Slovenijo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 96-100
- Simič S. 2005. Z vetrom in vesli. Tradicionalna lesena plovila naše obale. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije (Posebna izdaja revije Življenje in tehnika): 102 str.
- Simič S. 2010. Restavriranje zgodovinskih plovil. Piran, Zavod Mediteranum: 62. str.
- SIST EN 113. 1995. Zaščitna sredstva za les - Določanje meje učinkovitosti proti glivam odprtozračnim.
- SIST EN 335 – 1/2, 2006. Durability of wood and wood- based products - Definition of use classes - Part 1: General.

SIST EN 350 - 2, 1995. Trajnost lesa in lesnih izdelkov - Naravna trajnost masivnega lesa - 2. del: Naravna trajnost in možnost impregnacije izbranih, v Evropi pomembnih vrst lesa.

Specks S. 2012. Fight against algae with marine coatings – next round with bactericidal nano-agents. European coatings. Dostopno dne 1.8.2012 z naslova <http://www.european-coatings.com/Raw-Materials-Technologies/Applications/Protective-Marine/Fight-against-algae-with-marine-coatings-next-round-with-bactericidal-nano-agents>

Woods Hole Oceanographic Institute. 1952. Marine fouling and its prevention: Contribution No. 580 from Woods Hole Oceanographic Institute. Dostopno dne 1.8.2012 z naslova <https://darchive.mblwhoilibrary.org/bitstream/handle/1912/191/chapter%209.pdf?sequence=17>

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Marku Petriču in so-mentorju prof. dr. Mihi Humarju za pomoč pri usmerjanju izvedbe diplomske naloge, Andreju Pučku, ki je omogočil izpostavitve v Luki Koper, dr. Boštjanu Lesarju, mlademu raziskovalcu Nejcu Thalerju in drugim sodelavcem za nesebično pomoč pri izpostavitvi vzorcev v luki Koper ter potapljaču za vzorce, ki bi drugače ostali v morju. Zahvaljujem se tudi strok. svet. Borutu Kričejju, dipl. inž. les., ki je vedno z veseljem pomagal pri laboratorijskem delu. Zahvala gre v veliki meri tudi moji Muzi, ki me je skozi čas pisanja vztrajno bodrila, mi pomagala in vlivala novih moči.