

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matej DOLENC

**UČINKOVITOST PRIPRAVKOV NA OSNOVI
BOROVE KISLINE IN KVARTARNIH AMONIJEVIH
SPOJIN NA GLIVE MODRIVKE IN PLESNI**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matej DOLENC

**UČINKOVITOST PRIPRAVKOV NA OSNOVI BOROVE KISLINE IN
KVARTARNIH AMONIJEVIH SPOJIN NA GLIVE MODRIVKE IN
PLESNI**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

**EFFICACY OF PRESERVATIVE SOLUTION BASED ON BORIC
ACID AND QUATERNARY AMONIUM COMPOUNDS AGAINST
BLUE STAIN FUNGI AND MOULDS**

GRADUATION THESIS

University studies

Ljubljana, 2016

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani in v domačem okolju, kjer je bil izveden terenski del diplomskega dela.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Miha Humarja, za recenzenta pa doc. dr. Boštjana Lesarja.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svojega dela na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je delo, ki sem ga oddal v elektronski obliki, identično tiskani verziji.

Matej Dolenc

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 630*84
KG	lesne glive/modrenje/zaščita lesa/borove spojine/plesni
AV	DOLENC, Matej
SA	HUMAR, Miha (mentor)/ LESAR, Boštjan (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2016
IN	UČINKOVITOST PRIPRAVKOV NA OSNOVI BOROVE KISLINE IN KVARTARNIH AMONIJEVIH SPOJIN NA GLIVE MODRIVKE IN PLESNI
TD	Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP	IX, 37 str., 8 pregl., 17 sl., 0 pril., 26 vir.
IJ	Sl
JI	sl/en
AI	Borove spojine so že v majhnih koncentracijah učinkoviti biocidi. Njihova velika prednost pred ostalimi aktivnimi učinkovinami je, da so okolju neškodljive. Njihova slabost je, da se iz lesa lahko izpirajo, zato smo njihovo vezavo izboljšali s kvartarnimi amonijevimi spojinami in etanolaminom. Naš namen je bil, da določimo minimalno inhibitorno koncentracijo na glive modrivke in plesni. Uspešnost delovanja posamezne raztopine pripravka smo določali s pomočjo standarda SIST EN 152-1 (1996). Testirali smo različne kombinacije aktivnih učinkovin: borove kisline, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine in zmes vseh treh pripravkov (EABQ). Laboratorijski vzorci so bili pripravljene iz lesa bora predpisanih dimenzij in oblik, terenski vzorci so bili izdelani iz sveže smrekovine. Spoznali smo, da se uspešnost delovanja pripravkov pri našem poizkusu povečuje z naraščanjem koncentracije biocidnih učinkovin v pripravku. Test smo izvajali tudi na terenu in tako poizkus poizkušali približati dejanskemu problemu modrenja in razraščanja plesni med transportom in skladiščenjem lesa. Rezultati terenskega in laboratorijskega testa so se po pričakovanjih zaradi dejavnikov okolja na terenu razlikovali.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*84
CX blue staining fungi/wood inhabiting fungi/wood preservation/boron compounds/moulds
AU DOLENC, Matej
AA HUMAR, Miha (supervisor) /LESAR Boštjan (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2016
TI EFFICACY OF PRESERVATIVE SOLUTION BASED ON BORIC ACID AND QUATERNARY AMONIUM COMPOUNDS AGAINST BLUE STAIN FUNGI AND MOULDS
DT Graduation Thesis (University studies)
NO IX, 37 p., 8 tab., 17 fig., 0 ann., 26 ref.
LA SI
AL sl/en
AB Boron compounds are effective biocides in rather low concentrations. Boron is considered as environmentally friendly preservative. However, its key disadvantage is, that they can be leached from wood in wet conditions. Therefore, boron fixation was improved with quaternary ammonium compounds and ethanolamine. Our aim was to determine the minimum inhibitory concentration of different combinations of active ingredients: boric acid, ethanolamine, quaternary ammonium compounds, and a mixture of all three preparations (EABQ) against mold and blue-stain fungi. Performance of respective aqueous solutions was determined according to EN 152-1 (1996) standard. Laboratory samples were made of Scots pine sapwood in prescribed dimensions and shape. On the other hand, field test samples were prepared from fresh spruce wood. The results clearly indicates, that the efficacy of the products increases along with thin creasing concentration of active ingredients in the solution. The test was also carried out in the field test site, in order to elucidate the problem of staining fungi during timber shipping and storage. As expected, the results of field and laboratory tests differed due to environmental factors on the field.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Okrajšave in simboli	IX
1 UVOD	1
1.1 UVODNA OBRAZLOŽITEV	1
1.2 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
1.4 CILJ DIPLOMSKE NALOGE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 RAZKROJ LESA	3
2.2 NARAVNA ODPORNOST LESA	4
2.3 LESNE GLIVE	5
2.3.1 Dejavniki, ki vplivajo na razvoj gliv	7
2.3.2 Glive rjave in bele trohnobe	9
2.3.2.1 Rjava trohnoba	9
2.3.2.2 Bela trohnoba	10
2.3.3 Glive modrivke	10
2.3.4 Glive plesni	12
2.5 ZAŠČITA LESA	12
2.5.1 Zgodovina zaščite lesa	13
2.5.2 Ukrepi za zaščito lesa	14
2.5.3 Biocidna zaščita	15
2.5.4 Zaščita z borovimi pripravki	16
2.6 ZAŠČITA LESA MED TRANSPORTOM	18
3 MATERIALI IN METODE	19
3.1 MATERIAL	19
3.1.1 Uporabljen les	19
3.1.1.1 Laboratorijski vzorci	19

2.1.1.2 Terenski vzorci.....	20
3.1.2 Priprava raztopin.....	20
3.1.2.1 Laboratorijski test	20
3.2 METODE	21
3.2.1. Priprava vzorcev za poizkus	21
3.2.2 Ocenjevanje laboratorijskih vzorcev	22
3.3 IZVEDBA TERENSKEGA TESTA	23
3.3.1 Priprava vzorcev za terenski test	23
3.3.2 Ocenjevanje terenskih vzorcev	24
4 REZULTATI IN RAZPRAVA.....	25
4.1 Ocena laboratorijskih vzorcev	25
4.1.1. Ocena pomodrelosti in plesnivosti laboratorijskih vzorcev.....	25
4.1.1.1 Kontrolni vzorci	25
4.1.1.2 Vpliv borove kisline na delovanje gliv	26
4.1.1.3 Vpliv etanolamina na delovanje gliv modrivk in plesni	27
4.1.1.4 Vpliv kvartarne amonijeve spojine (QUAT) na delovanje gliv modrivk in plesni	27
4.1.1.5 Vpliv raztopine pripravka EAQB na delovanje gliv modrivk in plesni.....	28
4.2 OCENA UČINKOVITOSTI TESTIRANIH BIOCIDNIH PROIZVODOV NA TERENSKEM TESTU.....	30
4.2.1 Ocena pomodrelosti vzorcev, izpostavljenih na terenskem testu.....	30
4.2.1.1 Pomodrelost kontrolnih vzorcev	30
4.2.1.2 Pomodrelost vzorcev zaščiteneh z raztopinami EAQB.....	31
5 SKLEPI	33
6 POVZETEK.....	34
7 VIRI	35
ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Razredi naravne odpornosti lesnih vrst pri stiku z zemljo (SIST EN 350-2, 1995).....	5
Preglednica 2: Razredi uporabe lesa (SIST EN 335/1-2, 2006).....	13
Preglednica 3: Pregled sestave testiranih biocidnih proizvodov	20
Preglednica 4: Sistem nanašanja pripravkov na preizkušance in označevanje	21
Preglednica 5: Opis ocen pomodrelosti površine lesa (SIST EN 152-1 (1996)	23
Preglednica 6: Sistem nanašanja pripravkov različnih koncentracij na preizkušance.....	24
Preglednica 7: Vpliv impregnacije in sestave biocidnih proizvodov na stopnjo pomodrelosti in plesnivosti vzorcev	25
Preglednica 8: Ocena pomodrelosti terenskega testa	30

KAZALO SLIK

Slika 1: Lesni razkrojevalci biotične in abiotične narave.....	4
Slika 2: Vzorec po SISIT EN 152-1 (1996)	19
Slika 3: Čela vzorcev premazana z epoksidno smolo.....	19
Slika 4: Sveži smrekovi vzorci za terenski test	20
Slika 5: Letvičeni in naletvičeni vzorci za izvedbo terenskega testa	23
Slika 6: Izgled kontrolnih vzorcev po izpostavitvi glivam modrivkam	26
Slika 7: Primerjava kontrolnega (levo) vzorca premazanega z visoko koncentracijo (desno) pripravka Ba sestavljenega le iz borove kisline.....	26
Slika 8: Izgled vzorcev zaščitenih z raztopino pripravka etanolamina	27
Slika 9: Levi vzorci zaščiteni z srednjo, desno vzorci zaščiteni z visoko koncentracijo raztopine pripravka QUAT.	27
Slika 10: Vzorci zaščiteni z nizko koncentracijo raztopine pripravka EAQB.	28
Slika 11: Vzorci zaščiteni z srednjo koncentracijo raztopine pripravka EAQB.....	28
Slika 12: Vzorci zaščiteni s pripravkom nizke koncentracije raztopine EAQB.....	29
Slika 13: Kontrolni vzorci	29
Slika 14: Letvičen kontrolni vzorec (teren).....	31
Slika 15: Kontrolni vzorec zložen tesno skupaj (teren).....	31
Slika 16: Vzorec zaščiten z srednjo koncentracijo raztopine EAQB	32
Slika 17: Vzorec zaščiten s srednjo koncentracijo raztopine EAQB (skobljan)	32

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

str.	stran
itd.	in tako dalje
prip.	pripravki
kisl.	kislin
BA	borova kislina
EA	etanolamin
EABQ	biocidni proizvod sestavljen iz etanolamina, borove kisline in kvartarne amonijeve spojine
QUAT	kvartarna amonijeva spojina
SIST	slovenski inštitut za standardizacijo

1 UVOD

1.1 UVODNA OBRAZLOŽITEV

Les se že celo človeško zgodovino uporablja kot gradbeni, konstrukcijski in dekorativni material. V preteklosti so verjetno preko izkušenskega učenja odkrivali kakšna je naravna odpornost posameznih lesnih vrst tako na biotične (insekti, bakterije, glive) kot abiotične (UV sevanje, ogenj, temperatura, vlaga) dejavnike razkroja lesa. Razkroj lesa je v naravi del življenjskega cikla, ki je nujno potreben, v gospodarski uporabi pa za časa uporabe nezaželen. S pravilno lesno vrsto, pravilno vgradnjo in primerno zaščito, zato poskušamo razgradnjo lesa čim bolj upočasniti, povsem ustaviti pa se je ne da.

Že stare civilizacije so poznale nekatere preproste postopke zaščite lesa, kot so obžiganje lesa, namakanje v slani vodi (lahko tudi v morski vodi), premazovanje z apnom, itd. Kasneje se je z razvojem civilizacije in odkrivanjem novih postopkov, razvijala tudi zaščita lesa z uporabo naprednejših postopkov zaščite. Tak primer je zaščita predmetov priloženih pri postopku mumificiranja in pokopu pokojnih v starem Egiptu, kjer so že uporabljali arzen in različne anorganske soli (Na, S, Cl).

Tako v svetu kot pri nas je veliko lesnih vrst s slabo odpornostjo, zato je potrebno njihovo življenjsko dobo podaljševati z uporabo biocidne in nebiocidne zaščite. V našem interesu je, da v čim večji meri uporabljamo nebiocidne postopke zaščite, kajti zavedati se moramo, da biocidi lahko vplivajo škodljivo tako na okolje kot na človeka. Upoštevati moramo dejstvo, da je okolje že tako zelo obremenjeno z negativnimi, škodljivimi dejavniki, in poskrbeti moramo, da smo z našim načinom dela, kolikor je le možno čim bolj prijazno naravnani do okolja in zdravja človeka.

Vedno bolj strogi predpisi so nekatere zdravju in okolju nevarne biocide že prepovedali, zato se razvijajo vedno novi, okolju bolj prijazni biocidi, ki delujejo na škodljivce čim bolj selektivno, ob koncu uporabe (življenjske dobe) naj bi se razgradili oziroma bi jih bilo moč varno uničiti. Ena izmed prepovedanih spojin so kromove spojine. Zaradi vsebnosti težkih kovin so vedno bolj nezaželeni tudi bakrovi pripravki.

Spoznanje, da so nekateri v preteklosti in tudi še v sedanjem času uporabljali škodljive pripravke, vodi v razvijanje vedno novih postopkov zaščite. Biocidni proizvodi na osnovi bora so uspešna alternativa bakrovim pripravkom v manj izpostavljenih pogojih uporabe, saj so učinkovit fungicid in insekticid. Borovi pripravki imajo zelo malo znanih negativnih vplivov na človeka in okolje, zato so primerni za številne postopke zaščite lesa. Uporabljajo se večinoma v kombinaciji z drugimi aktivnimi učinkovinami in dodatki, ker se borove spojine lahko izpirajo in zato same niso obstojne. Zaradi slabe topnosti borovih

spojin (najpomembnejša boraks in borova kislina) topnost izboljšamo z etanolaminom ali glikoli. Ker etanolamin vsebuje dušik, ki ga za svojo rast potrebujejo glive, smo morali v biocidni proizvod dodati še kvartarno amonijevo spojino in s tem preprečili razvoj gliv modrivk in plesni.

1.2 OPREDELITEV PROBLMA

Smrekovina sodi med najpomembnejše lesne vrste. Veliko smrekovine izvozimo preko Koprskega pristanišča, preko 1 mio m³. Les v kontejnerjih ali podpalubju v času transporta lahko splesni ali pomodri, kar mu močno znižuje ceno. Zato smo se odločili preizkusiti rešitve za zaščito lesa med transportom, na osnovi borovih spojin, kvartarnih amonijevih spojin in etanolamina.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predpostavljamo:

- da bo les kljub zaščiti z biocidnim proizvodom manj pomodrel kot nezaščiten les,
- deske zložene tesno skupaj bodo bolj pomodrele, kot deske, ki jih bomo letvičili,
- biocidni proizvod bo do določene mere zavrl tudi rast plesni,
- učinkovitost biocidnega proizvoda bo močno odvisna od koncentracije aktivnih učinkovin.

1.4 CILJ DIPLOMSKE NALOGE:

Cilj diplomske naloge je:

- določiti najnižjo koncentracijo biocidnega proizvoda na osnovi bora in etanolamina, ki še prepreči delovanje gliv modrivk in plesni.
- določiti vpliv koncentracije posameznega biocida na uspešnost biocidnega proizvoda na glive modrivke in plesni.

2 PREGLED OBJAV

Drevesno deblo je sestavljeno iz milijonov celic, različnih velikosti in oblik, kar je odvisno od vloge posamezne celice v drevesu. Les je olesenelo tkivo rastlin, ki nastaja z delitvijo različnih celic v kambiju, katere celice imajo v živem drevesu več funkcij; prevajalno, mehansko in skladiščno. Lesno tkivo se je skozi evolucijo zelo spreminjalo, zato so nastajale velike spremembe med posameznimi drevesnimi vrstami. Lastnosti lesa in možnost njegove obdelave, predelave in končne uporabe so odraz strukturnih in gradbenih posebnosti, ki se izoblikujejo med rastjo. Na značilnosti posamezne drevesne vrste, vplivajo lastnosti drevesne vrste, kakovost rastišča, preskrba z vodo, klimatske razmere, itd. Le s primernim načinom obdelave, skladiščenjem in zaščito lahko ohrani svojo vrednost. Les ima vrsto prednosti, zaradi česar ga uvrščamo med najperspektivnejše materiale prihodnosti (Gorišek in sod., 2009). Pravilna uporaba lesa omogoča gradnjo nekaj deset nadstropnih stavb, več desetmetrskih nosilcev in mostov. Zanimanje za les se je povečalo tudi iz okoljevarstvenih razlogov. Nenazadnje rabo lesa spodbuja tudi država preko sistemov zelenega javnega naročanja. Les spada med materiale, ki med pridobivanjem, predelavo in obdelavo v najmanjši možni meri obremenjuje okolje, in velja za okolju prijazen material (Lesar in sod., 2008).

2.1 RAZKROJ LESA

Les pripada skupini najstarejših gradbenih materialov, saj z njimi že več tisočletji gradimo naša bivališča in zavetišča (Humar, 2009). Ker je organski material, je ves čas izpostavljen razgradnim procesom, žive (biotične) in nežive (abiotične) narave, kar prikazuje slika 1. Za človeka, naravi sicer koristen razkroj, poteka večkrat prehitro, zato ga poskušamo čim bolj upočasniti, povsem ustaviti pa ga ne moremo. Če les ustrezno zaščitimo, ga lahko hranimo zelo dolgo (v dokaz so leseni predmeti v egiptovskih grobnicah).

Pod abiotične dejavnike nežive narave, ki lahko poškodujejo les prištevamo: padavine, UV sevanje, voda, kemikalije, veter, visoko in nizko temperaturo, sol, itd. Vsi ti procesi pustijo na lesu sorazmerno majhne posledice, ki postanejo vidne šele po nekaj letih. Les pred njimi lahko najlažje zaščitimo s površinskimi premazi, kot so oljne barve, lazure, itd. Največji in najhitrejši abiotski destruktor je še vedno ogenj, ki pri nas in v svetu uniči ogromne količine lesa (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990).

Biotični dejavniki so del žive narave, kamor uvrščamo lesne glive, insekte, morske škodljivce, bakterije, itd. Škodljivci žive narave les razkrajajo in obarvajo (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990). Les lahko popolnoma poškodujejo že v nekaj tednih. Ker so živa bitja, ti škodljivci uspevajo le v njim primernih pogojih, tako lahko les zaščitimo pred njimi na način, da ustvarimo zanje neustrezne razmere (Humar, 2009). Ker je biotski razkroj lesa, zapleten biokemijski proces, je za učinkovito zaščito pred njimi

nujno potrebno dobro poznavanje posameznih lesnih škodljivcev, drevesnih vrst in biokemijskih procesov razkroja (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990).



Slika 1: Lesni razkrojevalci biotične in abiotične narave (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990)

Ker je les naravi prijazen material, je uporaba strupenih kemikalij za njegovo zaščito vedno bolj sporna. Biocidno zaščito uporabljamo le v namene, kjer lesa nismo uspeli zaščititi na drug, okolju prijaznejši način. Zato je vedno bolj cenjena karakteristika lesa tudi njegova naravna odpornost (Lesar in sod., 2008).

2.2 NARAVNA ODPORNOST LESA

Naravna odpornost lesa je lastnost, ki jo ima les v naravnem zdravem stanju in ga ščiti pred glivnim razkrojem in napadom insektov. Najširša definicija naravne odpornosti lesa, jo opisuje kot odpornost lesa proti delovanju fizikalnih ali bioloških dejavnikov in pomeni dovzetnost za škodljivce. Vse lesne vrste niso enako odporne. Glede na odpornost lahko les razdelimo v pet razredov (preglednica 1).

Vzrok za večjo ali manjšo odpornost lesa je njegova anatomsko zgradba in kemijska sestava, ki zajema spremljevalne snovi, imenovane ekstraktivne snovi ali sekundarni metaboliti, ki nastanejo v procesu ojedritve. Na naravno odpornost vplivajo predvsem: smola, tanin, škrob, sladkorji, pektini, alkaloidi, glukozidi, fenoli, itd. Z vidika naravne odpornosti, so najpomembnejši sekundarni metaboliti, ki nastanejo v procesu ojedritve. Med sezono vsebnost ekstraktivnih sestavin niha, prav tako se razlikuje tudi med posameznimi deli drevesa. Beljava je zaradi vsebnosti škroba, beljakovin in sladkorjev veliko manj odporna kot jedrovina, ki vsebuje fenolne spojine, tanine in druge biološke aktivne snovi. Naravna odpornost lesa se med posameznimi drevesnimi vrstami močno razlikuje. Zato so nekatere lesne vrste bolj odporne na eno vrsto škodljivcev, druge pa na

druge. Pomembno je zavedanje, da je od naravne odpornosti lesa odvisna njegova življenjska doba, od življenjske dobe pa njegova uporabnost in vrednost. Pri trajnosti lesa odigrajo pomembno vlogo še nekateri drugi dejavniki, kot so čas sečnje, ravnanje z lesom, skladiščenje, sušenje, itd. Žal ima večina slovenskih drevesnih vrst malo odporen ali neodporen les, kar pomeni, da je tak les zelo dovzeten za napade lesnih škodljivcev. Med domačimi iglavci spadajo med zmerne odporne le macesen in jedrovina rdečega bora. Večina ostalih borov, v Evropi rastoča Duglazija in smreka imajo le malo odporen les, kar pomeni, da ga moramo v primeru izpostavljenosti vlagi primerno zaščititi pred trohno. Pri domačih listavcih le kostanj sodi med odporne vrste, bukev in breza pa imata povsem neodporen les (Pečenko, 1987).

Preglednica 1: Razredi naravne odpornosti lesnih vrst pri stiku z zemljo (SIST EN 350-2, 1995)

Razred odpornosti	Odpornost	Relativna življenjska doba lesa v stiku z zemljo (faktor)	Lesna vrsta
1	Zelo odporen	Več kot 5	Robinja, iroko, tik
2	Odporen	3-5	Tisa, kostanj
3	Zmerno odporen	2-3	Macesen, bor, duglazija, oreh
4	Malo odporen	1,2-2	Jelka, smreka, brest
5	Neodporen	1-1,2	Javor, jelša, breza, gaber, bukev, topol, jesen

2.3 LESNE GLIVE

Glive so včasih veljale za nižje razvite rastline, danes jih po zaslugi ekologa Whittaker-ja od leta 1969 uvrščamo v samostojno kraljestvo poleg živali in rastlin (Carlile in Watkinson, 2001). So najvišje razviti večcelični heterotrofni organizmi, ki si sami niso sposobni ustvarjati organskih snovi, zato se prehranjujejo z organskimi snovi drugih organizmov ali pa živijo v simbiozi.

Glede na vrsto prehranjevanja ločimo:

- simbiotske glive, ki v mikorizi (sožitju) živijo s koreninami višjih rastlin,
- saprofitske glive, ki se prehranjujejo z razkrojem odmrlih organizmov (posekana drevesa v gozdu, les na skladiščih, vgrajen les itd.),
- parazitske glive, ki okužijo žive organizme, in živijo na račun žive celice (živo stoječe drevo).

Nekatere glive se lahko v prvi vrsti prehranjujejo v simbiozi z drevesom, v primeru da drevo oslabi pa postanejo paraziti. Druge glive pa lahko iz parazitov postanejo tudi razkrojevalke.

Razkroj lesa v naravi je za nekatere glive nujen, takrat glive imenujemo razkrojevalci. Tako opravljajo pomemben del pri kroženju snovi v naravi, saj se odmrla drevesa in debla, na ta način počasi razkrojijo na enostavnejše monomere, ki bogatijo tla z novimi snovmi, kar jih naredi bolj rodovitne. Kadar pa glive okužijo les v uporabi, jih imenujemo škodljivci (Pečenko, 1987).

Veda, ki proučuje glive se imenuje mikologija (Gunde-Cimerman, 2012). Od rastlin in živali se razlikujejo, ker ne vsebujejo lastnega rastlinskega zelenila (klorofila), glavna skeletna snov celičnih sten je hitin, zaloga hrane predstavlja glikogen, način prehranjevanja je heterotrofen (Benko in sod., 1987). Najnovejše sistematske raziskave kažejo, da so glive sorodnejše živalim, kot rastlinam. Tudi zato se tako težko znebimo glivic, ki rastejo na naši koži ali nohtih.

Gliva je sestavljena iz dveh glavnih delov, prehranjevalnega ter razmnoževalnega. Prehranjevalni del je sestavljen iz medsebojno prepletenih hif, ki tvorijo micelij ali podgobje. Hife so cevčice sestavljene iz niza celic. Hife nekaterih gliv (siva hišna goba), se združujejo v skupke, rizomorfe, ki so lahko dolgi več metrov in podobni tankim koreninam. Hife opravljajo pomembne naloge:

- proizvajajo encime, s katerimi kemično razkrajajo sestavine lesa,
- preko hif gliva črpa razgradne produkte iz lesa za svojo rast in razvoj,
- dovajajo vodo,
- preko hif se gliva lahko širi iz okuženega v zdrav les.

Trosi (spore) se tvorijo v trosnjakih ali nespolnih strukturah v ogromnem številu, ki v ugodnih razmerah vzklijejo. Glede na način tvorbe spor (razmnoževanje) ločimo štiri debela, med njimi so za lesarje pomembni trije:

- Basidimycota ali prostotrosnice, pri katerih spore nastanejo eksogeno. Trose lahko raznašajo veter, živali in človek. Med njih spadajo glive rjave in bele trohnobe.
- Ascomycota ali zaprtotrosnice, kamor spadajo glive, ki les obarvajo. Pri njih spore nastanejo endogeno, znotraj zaprtih mešičkov in se sprostijo, ko se mešiček odpre.
- Deutermycota ali nepopolna gliva, pri katerih spolne strukture niso znane (Gunde-Cimerman, 2012).

Lesne glive se lahko širijo po lumnih celic (vzdolž lesnih vlaken) po parenhimskih celicah (v radialni smeri), preko pikenj (v radialni smeri) skozi odprtine, katere naredijo same in skozi celično steno.

V primeru, da so razmere neugodne za razrast glive, hife razpadejo. Kosi razpadlih hif so zelo odporni in so sposobni ponovne oživitve pri ugodnih pogojih tudi čez več let. Zato je možno, da jih prenesemo na primerno podlago, kjer ob njim primernih razmerah (vlaga, toplota) ponovno rastejo naprej. Pri glivah se lahko iz samo ene celice samostojno razvijejo

vse potrebne funkcije za življenje. Glive za svoj obstoj poleg primernih pogojev potrebujejo še, visoko molekularne organske ogljikove spojine, organsko vezani dušik, razne mikroelemente ter zadostno količino zraka. Encimi lesnih gliv spremenijo celulozo in lignin v saharozo, glukozo in ostale enostavne sladkorje, ki jih hife vsrkajo ter jo porabijo za lasten metabolizem. Na tak način se prehranjujejo glive razkrojevalke. Glive modrivke in plesni pa se hranijo z vsebino živih parenhimskih celic, in praviloma ne razkrajajo lesa (Pečenko, 1987; Polanc in sod., 2004).

Lesne glive v lesu povzročijo številne kemične in fizikalne spremembe, tako zaradi encimske razgradnje lesa razkrajajo olesenele celične stene, kar vodi v manjšo maso lesa. Naravne karakteristike se izgubijo, zmanjšajo se trdnost, kalorična vrednost in elastičnost lesa. Lesne glive ob tako ob ugodnih pogojih okužijo les s trosi iz katerih vznikne podgobje, ki prodre v notranjost in s pomočjo izločenih encimov les razkrajajo ali pa ga samo obarvajo. Pri zaščiti lesa je lahko v veliko pomoč znanje o dejavnikih, ki vplivajo na razvoj gliv.

2.3.1 Dejavniki, ki vplivajo na razvoj gliv

Da se lesne glive razvijejo in potem obstanejo, morajo biti izpolnjeni okoljski dejavniki, kot so: hrana, vlaga, temperatura, zrak, svetloba, pH. Spoznanje, da gliva odmre, če ti dejavniki niso optimalni je pomembno predvsem pri nebiocidni zaščiti lesa (Benko in sod., 1987).

- **Hranljive snovi**

Glive se hranijo z lesom, lesnimi tvorivi (iverne plošče), papirjem, usnjem, celulozno volno, itd. Glavna sestavina vsega naštetega je celuloza. Celuloza je za veliko število gliv temeljna hrana saj jo razgrajujejo s svojimi celulitičnimi, hidrolitičnimi in oksireduktivnimi encimi. In ker je celuloza glavni gradnik celične stene lesnih celic, se z njihovo razgradnjo zmanjšajo mehanske lastnosti, spremeni se oblika in barva (Benko in sod., 1987). Zaradi vsebnosti škroba in sladkorjev in odsotnost biološko aktivnih jedrovinskih snovi, je beljava bolj ogrožena kot jedrovina (Pečenko, 1987).

- **Vlažnost lesa**

Ustrezna vlažnost lesa je zelo pomemben dejavnik za razvoj lesnih gliv. Glive ob neprimerni zračni vlažnosti preidejo v dormantno stanje (mirovanje), kjer lahko vztrajajo več let in rast oziroma razvoj nadaljujejo šele, ko je vlažnost optimalna za njihov razvoj. Glede na stopnjo vlažnosti, ki jo glive potrebujejo, da uspevajo lahko ločimo glive, ki povzročijo "vlažno trohnobo" in glive, ki povzročijo "suho trohnobo". Ko je les pod mejo vlažnosti, je varen pred okužbo gliv, ker zaradi prehajanja vode iz hif v les odmrejo. To je eden izmed temeljnih ukrepov preventivne zaščite lesa pred glivami. Prav tako se glive ne bodo razvile v lesu prepojenim z vodo. Optimalna lesna vlažnost za razvoj gliv je med 35

in 55 odstotkov. Med tem, ko je najbolj optimalna relativna zračna vlaga okoli 90 odstotkov (Benko in sod., 1987). Sploh glivam modrivkam in plesnim, ki jim ustrezajo še višje vlažnosti zraka. Najbolje uspevajo v območju kondenziranja vode iz zraka.

- Temperatura

Lesne glive ne rastejo več pri temperaturi okoli 0 °C, ampak mirujejo. Glive praviloma rastejo, pri temperaturi višji od 5 °C. Lesne glive svoj optimum rasti dosežejo v območju od 20 °C do 35 °C. Večina lesni gliv odmre če je dalj časa izpostavljena temperaturam nad 50 °C (Pečenko, 1987). Obstajajo tudi izjeme, zato nekatere glive lahko rastejo celo bolje pri višji temperaturi, med 20 °C in 50 °C, nekatere pa pri nižji temperaturi. Znano je, da glive bolje prenašajo nižje temperature kot višje, zato lahko to s pridom zopet uporabljamo pri zaščiti lesa in sicer, če les segrevamo 75 minut pri 62 °C oziroma 20 minut pri 82 °C lahko zatremo večino gliv razkrojevalk (Benko in sod., 1987).

- Svetloba

Za svojo rast lesne glive potrebujejo zelo malo, skoraj nič svetlobe. V praksi se je izkazalo, da najbolje priraščajo pri šibki svetlobi. Podgobje se uniči z neposredno izpostavitvijo sončnim žarkom ali sevanju UV (Benko in sod., 1987; Pečenko, 1987).

- Ostali vplivi

Nekateri elementi v sledeh, ki jih najdemo v lesu, lahko rast gliv pospešujejo, medtem ko jih drugi zavirajo (Pečenko, 1987). Za rast lesne glive ne potrebujejo veliko kisika, povsem v anoksičnih pogojih pa zopet ne uspevajo. Minimalna količina zraka v lesu, ki je še ugodna za razvoj gliv je 15 odstotna glede na prostornino por. Količina zraka, ki ga glive potrebujejo je odvisna od velikosti zračnega prostora lesnih celic in od hitrosti difuzije, s katero se širi kisik po celicah. Za rast lesnih gliv je pomembna tudi vrednost pH lesa, le ta je za glive najbolj optimalna med 4,5 in 5,5. Svoj optimalen pH si glive lahko ustvarijo same, s tem da izločajo organske kisline (oksalno, citronsko, itd.) (Benko in sod., 1987).

Splošna sistematika obsega okoli 100.000 gliv. Poznamo lesne glive, ki so specializirane za les iglavcev, druge za les listavcev in tretje, ki jih najdemo tako pri iglavcih kot listavcih. Prav tako lahko ločimo glive, ki preferenčno razkrajajo beljavo in druge, ki jim bolj ustreza jedrovina. Glive, večinoma zaprtotrošnice prištevamo, k skupini gliv, ki v veliki meri le obarvajo les, med tem ko druge glive, večinoma odprtotrošnice razkrajajo les (Pečenko, 1987).

Na osnovi značilnih sprememb, ki jih glive povzročijo pri poškodovanem lesu jih delimo:

- Glive rjave trohnobe (destruktivna trohnoba)
- Glive bele trohnobe (korozivna trohnoba)
- Glive modrivke in
- Glive plesni.

2.3.2 Glive rjave in bele trohnobe

Infekcija s sporami pod ugodnimi pogoji je začetek razkroja lesa. Le ta se konča, ko je les popolnoma razkrojen. Razkroj poteka v štirih stopnjah. Prva stopnja imenovana začetna, gliva prodre v lumen celičnih sten ter ga fizično osvoji. Ker na začetku še ni opaznih izgub mase lesa ji pogosto pravimo nevidna stopnja. Razkroj se nadaljuje v drugo, imenovano zgodnja stopnja, v kateri je razkroj že opazen, izguba mase pa občutna. Pojavijo se rahle diskoloracije in spremembe v teksturi lesa. V naslednji vmesni stopnji se brez problema že loči razkrojen les od zdravega. V tej stopnji les še ohrani svoje strukturne lastnosti. Ko glive razgradijo les tako, da popolnoma izgubi svojo strukturo in mehanske lastnosti nastopi zadnja faza razkroja. Tak les je tako uničen, da se ga lahko streže s prsti (Zabel in Morrell, 1992).

Nekatere glive za svojo rast in razvoj uporabljajo predvsem celulozo, takrat je les temno rjav (rjava trohnoba), nekatere glive pa predvsem lignin. V tem primeru les zaradi delovanja oksidativnih encimov posvetli, bela trohnoba (Benko in sod., 1987).

2.3.2.1 Rjava trohnoba

Rjavo ali destruktivno trohnobo povzročajo glive, ki spadajo med najhujše razkrojevalce lesa, saj s svojim delovanjem močno oslabijo mehanske lastnosti lesa (predvsem natezno in upogibno trdnost). Lignin pri razkroju gliv rjave trohnobe zaradi oksidiranja obarva les rjavo, glive pa povsem razgradijo hemicelulozo in celulozo. Predvsem razgradnja hemiceluloze vpliva na začetno zmanjšanje mehanskih lastnosti lesa, saj le ta obdaja celulozne fibrile (Eaton in Hale, 1993). Pri lesu se tako že po nekaj tednih delovanja gliv zmanjšajo mehanske lastnosti in gostota lesa. Poveča se vpojnost in poroznost lesa. Pri prelomu je prelomno mesto gladko, zaradi značilnega kratkovlaknatega, krhkega loma (Pečenko, 1987). Med sušenjem razkrojeni les z glivami rjave trohnobe kockasto, prizmatično razpade (Polanc in sod., 2004). Tovrstno poškodbo lesa najdemo predvsem v lesu iglavcev, nastopa pa tudi pri listavcih (Pečenko, 1987; Polanc in sod., 2004). Les je po razkroju gliv rjave trohnobe potemnel, razpokan, mehanske lastnosti pa so povsem razvrednotene (Eaton in Hale, 1993).

Nekaj najbolj tipičnih gliv, ki povzročajo rjavo trohnobo so: siva hišna goba (*Serpula lacrymans*), bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*, *Oligoporus trabeum*), hrastova labirintnica (*Daedalea quercina*), kletna goba (*Coniophora puteana*) in luskasta nazobčenka (*Lentinus lepideus*) (Humar in Pohleven, 2000). Les iglavcev v zaprtih prostorih razkrajajo predvsem bela hišna goba, kletna goba in siva hišna goba. Luskasta nazobčenka okužuje predvsem les iglavcev na prostem. Lesna gliva hrastova labirintnica razkrajajo predvsem les listavcev na prostem (Polanc in sod., 2004).

Splošno velja prepričanje, da glive rjave trohnobe lažje razkrajajo les iglavcev, vendar je bilo z laboratorijskimi testi dokazano, da so prav tako sposobne razkrajati les listavcev. Kemična sestava iglavcev, je namreč tista, ki je v naravi vzrok za pogostejšo okužbo iglavcev z rjavo trohno. Iglavci vsebujejo večji delež manana kot ksilana, ki ga vsebujejo listavci. Glive rjave trohnobe pa učinkoviteje razkrojijo manan kot ksilan. Zato velja prepričanje, da je rjava trohnoba bolj značilna za iglavce (Humar in Pohleven, 2000).

2.3.2.2 Bela trohnoba

Glive, ki povzročajo belo trohno so bolj značilne za les listavcev, kot les iglavcev. Glive s pomočjo ekso encimov prav tako razkrajajo lignin in celulozo, vendar je v razkrojenem lesu lignina manj kot celuloze. Ker je celuloza svetle barve, postaja les postopoma svetlejši, od tod pa ime bela ali korozivna trohnoba (Pečenko, 1987). Mehanske lastnosti lesa poškodovanega z belo trohno ravn tako upadejo. Upogibna in natezna trdnost se poslabšata manj izrazito, kot pri rjavi trohni, saj je celuloza manj poškodovana. Po drugi strani pa se zaradi delovanja gliv bele trohnobe bolj izrazito poslabša tlačna trdnost (Pečenko, 1987).

Glive, značilne predstavnice bele trohnobe so:

- Štorovka (*Armillaria mellea*), razkrajala les rastočih in podrtih dreves iglavcev in listavcev.
- Jelov koreničnik (*Heterobasidion annosum*) in borov plutač (*Phellinus pini*) okužujeta rastoča drevesa iglavcev.
- Kresilna goba (*Fomes fomentarius*) se pojavlja na rastočih drevesih listavcev, najpogosteje na bukvi.
- Pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*) okužuje les listavcev na prostem (Polanc in sod., 2004).

2.3.3 Glive modrivke

Na prvi pogled najbolj opazne spremembe na lesu naredijo glive modrivke, ki les obarvajo v sivo modrih odtenkih. Čeprav je barvni spekter zelo širok (od svetlo sive, do temno sive, modre, rjave in črne barve), je sama barva pomodrelega lesa odvisna predvsem od dveh parametrov, melamina in lesa (Vek in sod., 2009). Prav zaradi te obarvanosti les izgubi del svoje vrednosti (tudi do 30 %), saj lesa z estetsko napako ne moremo povsod uporabiti, predvsem ne zunaj na prostem, oziroma ga lahko uporabimo na manj vidnih mestih ali ga pobarvamo z barvnim premazom. Obarvanost na mehanske lastnosti lesa ne vpliva. Zaradi modrenja ne prihaja do razgradnje celuloze ali lignina, glive le prodirajo skozi stene celic preko pikenj. Glive modrivke se prehranjujejo z vsebino parenhimskih celic beljave. Na mehanske lastnosti lesa vplivajo le pri zelo močno pomodrelem lesu oziroma pri zelo obremenjenih gradbenih materialih (Pečenko, 1987).

Lesne glive modrivke uvrščamo med zaprtotrosnice, ki jih je okoli 250 vrst (Vek in sod, 2009). Pri zaščiti lesa v praksi ločevanje posameznih gliv ni potrebno. Modrivke se nahajajo v beljavi iglavcev, redkeje v jedrovini. Na jedrovini glive modrivke in plesni rastejo le na površini, kjer se hranijo z ostanki prahu, razgradnih produktov fotodegradacije, itd. Modrivke se pojavljajo predvsem na lesu bora in smreke, lahko tudi v lesu topola, breze in lipe. Lahko se nahajajo na iverju, na gradbenem, stavbnem in površinsko premazanem lesu. Obarvajo okrogel in žagan les ter les, ki ni dovolj posušen oziroma se le ta ponovno navlaži in je slabo skladiščen. Tak les lahko popolnoma pomodri že v nekaj dneh, sploh če je dovolj toplo. Lesa, ki je namočen z vodo ne napadajo, saj v tem primeru voda iz lesnih celic izpre vse hranilne snovi, ki so za prehrano gliv modrivk pomembne. Glive modrivke se hranijo z vsebino parenhimskih celic tako je njihov vir hrane enostavni sladkor in škrob. Glivno podgobje se pretežno širi po lesnih trakovih, po osnem parenhimu, skozi piknje in po lumnih celic. Pri izgledu gliv modrivk je značilno, da nimajo površinskega podgobja, trosnjaki so rjave ali črne barve (premer okoli 0,2 mm), hife pa so rjave barve (Pečenko, 1987).

Glive modrivke se zelo hitro razmnožujejo, predvsem ugodna letna časa za razmnoževanje sta pomlad in poletje. Za razvoj gliv modrivk so pomembni naslednji dejavniki:

- les z vsebnostjo lastnega soka,
- les z vlažnostjo od 150 % do 30 % (vsaka vrsta ima svoj optimum vlažnosti lesa),
- optimalna temperatura zraka 20 °C do 30 °C,
- mirovanje zraka (Pečenko, 1987).

Glive modrivke delimo v tri skupine:

1. skupina predstavljajo primarne glive modrivke, le te se pojavljajo na stoječih drevesih in hlodovini.
2. skupina so sekundarne glive modrivke, katere se pojavljajo na sveže razžaganemu lesu.
3. skupina pa terciarne glive modrivke, pojavljajo se na izdelkih v uporabi.

Primarne in sekundarne glive modrivke so omejene predvsem na beljavo, terciare pa najdemo na zgornjem sloju lesa ter živi tudi od prahu, ki se čez čas nabere na lesu (Žlahtič in sod., 2014). Še stoječe živo drevo napadejo le v primeru, da je le to poškodovano in oslabeo.

Ker se modrivost lesa prišteva samo kot estetska napaka, so tak les s pridom pričeli uporabljati za izdelavo unikatnih izdelkov. V Kanadi so po hudi suši, ki jih je doletela, pričakovano pričeli napadati lesni škodljivci, med katerimi so tudi glive modrivke. Da pomodrelega lesa ne bi v celoti zavrgli, so ga s pridom predelali v najrazličnejše unikatne produkte. Njihova ideja je bila tako uspešna, da so kasneje les bora sami okužili s

pripravki, ki je povzročila modrivost lesa in ga uporabili za unikatne izdelke (Humar in Pohleven, 2005).

2.3.4 Glive plesni

Na površini lesa uspevajo različne glive plesni, ki obarvajo najpogosteje pojavlja parjeno bukev. Obarvanost zaradi delovanja glive plesni nastane zaradi slabega kroženja zraka med letvicami in lesom. Do tega največkrat pride, ker je les slabo letvičen in je vmes premalo zraka, ali pa je lesena skladovnica na vlažnem mestu, kjer zrak slabo kroži (zatišje). Glive plesni se lahko zelo hitro razvijajo ob zato primernih pogojih kot so, temperatura zraka nad 20°C in ugodna vlažnost. Ugoden dejavnik za razvoj plesni je še določena količina sladkorja in škroba na vlažni površini parjene bukve. Ker se razvijajo zgolj površinsko (globina 0,5 mm), jih lahko delno odstranimo s krtačenjem, vendar kljub temu madeži še vedno ostanejo, kar največkrat zniža ceno lesa. Glive plesni prav tako ne štejemo med razkrojevalke lesa, saj les le omenjeno obarvajo. Plesniva obarvanja najdemo na borovem lesu, če je posekan jeseni ali zgodaj pozimi. Plesnivo obarvanje lesa je lahko tudi predhodnik modrivosti, ki nastane na razžaganem boru, če je le ta letvičen v jesenskih dneh z veliko megle in dežja, ter med letvicami ni dovolj prostora za zračenje (Polanc in sod., 2004).

2.5 ZAŠČITA LESA

Z zaščito lesa podaljšamo življenjsko dobo slabo odpornega ali neodpornega lesa. Pri tem se proučuje povzročitelje razkroja, sledi proučevanje učinkovitih in racionalnih ukrepov za povečanje trajnosti lesa, na tistih mestih kjer se nahaja. Z zaščito lesa se ukvarja skupek različnih področji, saj gre za interdisciplinarno biotehniško vedo, ki je tesno povezana z lesno patologijo, biologijo, kemijo, fiziko in tehnologijo, delno tudi z posameznimi panogami gospodarstva kot so gradbeništvo, lesarstvo, kmetijstvo, itd. Skupen namen razvitih družb, je povečati kvaliteto, uporabnost in življenjsko dobo lesa (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990).

Učinkovit zaščitni pripravek, naj bi imel naslednje lastnosti:

- v majhnih količinah deluje na glive in insekte, vendar ni toksičen za ljudi in okolje,
- bil naj bi brez močnega vonja in brez barve,
- enostaven za uporabo,
- preodre v globino in se enakomerno porazdeli v lesu,
- omogoča površinsko obdelavo,
- ne deluje korozivno na druge uporabljene materiale,
- je kemično stabilen in ne razpada,
- se hitro suši in fiksira v lesno strukturo,
- ni higroskopičen,

- dobavljiv po ekonomsko upravičeni ceni,
- je okoljsko sprejemljiv (Kervina-Hamović, 1990; Humar, 2006).

Za les, glede na namen uporabe določimo izpostavljenost in primerno zaščito. Zračno suh les ogrožajo le insekti, tako mora zaščita delovati le insekticidno (les se ne dotika zemlje), v nasprotnem primeru, pa je v zemljo vgrajen les potrebno zaščititi z zaščito, ki ima insekticidne in fungicidne lastnosti. V naslednji preglednici 2 so predstavljeni razredi uporabe lesa.

Preglednica 2: Razredi uporabe lesa (SIST EN 335/1-2, 2006)

Razred izpostavitve		Mesto uporabe	Vlažnost lesa
1		znotraj, pod streho	suh
2		znotraj ali pod streho	občasno vlažen
3	3.1	na prostem, nad zemljo, z ustrezno konstrukcijsko zaščito	občasno vlažen
	3.2	na prostem, nad zemljo, brez konstrukcijske zaščite	pogosto vlažen
4		na prostem, v stiku s tlemi in/ali sladko vodo	pogosto ali stalno vlažen
5		v slani vodi	stalno vlažen

2.5.1 Zgodovina zaščite lesa

Pooglenjevanje lesne površine z obžiganjem, je najstarejši poskus zaščite lesa, ki so ga izvajali že pred štirimi tisočletji (sodobnejša metoda je termična modifikacija lesa). Že takrat so iz izkušenj vedeli, da povečana vlažnost lesa pospešuje njegovo propadanje. Prav zaradi tega so pogosto z različnimi konstrukcijskimi prijemi preprečevali vlagi dostop do lesa (Pečenko, 1987). Pred dva tisoč leti so Kitajci, les potapljali v morskovo vodo, Grki so lesene kipe obdelovali s posebnimi olji, Rimljani so za zaščito uporabljali olivno olje (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990).

Šele kasneje so se z zaščito lesa pričeli resnično industrijsko ukvarjati. In sicer prvič v dobi ladjedelništva ter kasneje s pojavom železnice. Razvoj kemične industrije je omogočila izdelavo sredstev za zaščito lesa, ki so bila v določenem obdobju in okolju najuspešnejša. Prvi modernejši izum, ki ga je izumil John Howar Kyan, je bil kyaniziranje leta 1832. Les je namakal v vodni raztopini živosrebrnega klorida. Kasneje leta 1838 je John Bethell uvedel zaščito, ki so jo imenovali "postopek polnih celic". Les so kotlovsko impregnirali s kreozotnim oljem po postopku z začetnim vakuumiranjem, tlakom in končnim vakuumiranjem, tako da so bile na koncu postopka lesne celice polne kreozota. Istega leta 1838 je Boucheire razvil postopek za zaščito lesa z modro galico, ker

prištevamo k začetku razvoja industrijske zaščite. Pomembno delo sta leta 1907 strokovnjaka Wollman in Malenković, ko sta izumila in patentirala kemično metodo za fiksiranje anorganskih snovi na lesna vlakna. Šest let kasneje, leta 1913 je Bruning dokazal, da se topne bakrove spojine in borove soli z dodajanjem kroma vežejo v les ter iz njega ne izpirajo (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990). Kasneje je bilo patentiranih še mnogo postopkov in impregnacij za zaščito lesa, le nekaj pa jih je doživelo industrijsko uporabo (Pečenko, 1987).

V letu 2006 se je glede zaščite lesa na trgu naredil velik premik. Ob implementaciji direktive o biocidnih izdelkih smo s trga umaknili kar 60 odstotkov aktivnih učinkovin, ki so se uporabljala za zaščito lesa. Biocidna zaščita lesa je tako čedalje bolj izpostavljena poostrenemu nadzoru okoljevarstvenikov, predvsem zaradi potencialne škodljivosti za okolje. Škodljivost biocidnih pripravkov je možna na več nivojih rokovanja z lesom: pri proizvodnji, transportu, postopkih zaščite, uporabi lesa in pri odlaganju odpadnega zaščitnega lesa. Kljub temu, da izdelki, ki se v sodobnem svetu uporabljajo za zaščito lesa, veljajo za manj strupene, kot so bili izdelki pred nekaj desetletji, les z biocidnimi pripravki zaščitimo le tam, kjer je to nujno potrebno (Humar, 2009; Bravery in Carey, 1995).

2.5.2 Ukrepi za zaščito lesa

Ko govorimo o zaščiti lesa se moramo najprej osredotočiti na fazo v katerem je trenutno naš les, da ga bomo s tem, kar imamo najbolj optimalno zaščitili. Na les škodljivci vplivajo ves čas, zato ga moramo zaščititi v vseh fazah (Pečenko, 1987).

Ukrepi zaščite lesa v gozdu:

- Pregled dreves pred posekom; ocenimo stanje drevesa, ugotovimo morebitne poškodbe. Na ta način lahko pravočasno izločimo napaden les.
- Čas sečnje; priporoča se sečnja v zimskem času, od oktobra do marca, saj v tem času narava miruje, ni aktivnosti lesnih škodljivcev. Zaradi dostopnosti in drage mehanizacije za strojno sečnjo, je dejstvo, da zimskega časa sečnje vedno ni mogoče upoštevati.
- Pravilno varovanje hlodovine; način zlaganja, omejimo stik hlodovine z zemljo in preprečimo čezmerno vlaženje oziroma zagotovimo visoko vlago z močenjem lesa ali potapljanjem v vodo. Lupljenje nekaterih drevesnih vrst, predvsem iglavcev in bukovine.
- Pravilno ravnanje z lesom; varovanje pred prehitrim sušenjem, premazovanje čel hlodovine z zaščitno pasto.
- Nastavljanje lovilnih pasti in hitro spravilo lesa iz gozda je eden najboljših nebiocidnih ukrepov (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990).

Ukrepi zaščite lesa na skladiščih:

- Pregled pripeljanega lesa; oceniti stanje, prepoznati morebitne napade škodljivcev in okužbo z glivami.
- Izbira ustreznega kraja za skladiščenje; suh, brez odpadnega lesa, brez plevela, ker zadržuje vlago, zložiti les na betonske ali jeklene podstavke.
- Lupljenje hlodovine, žamanje in naravno sušenje lesa.
- Pravilno ravnanje z lesom; varovanje pred prehitrim sušenjem, premazovanje čel hlodovine z zaščitno pasto.
- Nastavljanje lovilnih pasti in hitro spravilo lesa iz gozda je eden najboljših.
- Sušenje lesa; naravno na prostem ali tehnično. Higiena skladišča; čiščenje, zbiranje, sežiganje lesnih ostankov in plevela.
- Potapljanje lesa ali brizganje z vodo; les, ki je napolnjen z vodo je varen pred okužbo z glivami in napadom insektov.
- Najboljši ukrep s katerim zaščitimo les na skladiščih je redna in sprotna predelava lesa (Kervina-Hamović in Vesel-Tratnik, 1990).

2.5.3 Biocidna zaščita

Direktiva o biocidih (Biocidal Products Directive, BPD 98/8/EC) je v veliki meri vplivala na področje zaščite lesa. Zaščitna sredstva za les definira kot pripravke, ki jih uporabljamo za zaščito lesa pred nezaželenim obarvanjem, pred trohnenjem in pred insekti. Direktiva uvršča biocide v 23 različnih vrst izdelkov, od tega je tudi skupina, ki pokriva zaščito lesa. Zaščitne pripravke v skladu z BPD uporabljamo v preventivni in kurativni zaščiti lesa (Humar, 2010). Biocidi so aktivne snovi, ki so namenjene uničevanju, odvrčanju in preprečevanju delovanja škodljivih organizmov na kemijski ali biološki način (Humar, 2006). Na slovenskem trgu je bilo januarja 2010 registriranih 1243 biocidnih pripravkov, od tega je bilo za zaščito lesa priglašenih 92 pripravkov (7%), med njimi jih 39 vsebuje IPBC, 26 permetrin, 25 propikonazol in 23 borovo kislino (Humar, 2010).

Biocidni proizvod za les je sestavljen iz topila (voda ali organsko topilo), ter ene ali več aktivnih komponent (biocidi). Zaščitni pripravek lahko vsebuje tudi dodatek (za zmanjšanje površinske napetosti, UV absorberje, itd.). Aktivne učinkovine ločimo na organske in anorganske (Humar, 2006). S strani obremenjenosti okolja ločimo klasična in novejša.

Organske učinkovine so topne v organskem topilu, ki pa največkrat predstavljajo škodljivost za človeka in okolje. Sem spada kreozotno olje. Anorganske učinkovine so topne v vodi, in so v uporabi že zelo dolgo časa. Sem spadajo predvsem anorganske soli, ki jih lahko med seboj kombiniramo. Na eni strani imajo številne prednosti na drugi pa nekaj pomembnih pomanjkljivosti kot na primer da imajo v fazi proizvodnje in postopka zaščite

močno toksičnost. Večina klasičnih zaščitnih pripravkov je EU že prepovedala ali vsaj močno omejila (Osterman, 2010).

Novejše biocide lahko v grobem ločimo na:

- Vodotopne organske biocide, ki so namenjeni zaščiti lesa v prvem in drugem razredu ogroženosti (ostrešje, okna, lesna konstrukcija). Uporabljajo se tudi v tretjem razredu ogroženosti, vendar so raztopljeni v organskih topilih. Po priporočilih proizvajalca, se naj bi zaščiteni les po nanosu biocida, zaščitil še z površinskim premazom (triazol, sintetični piretroid).
- Vodotopne anorganske pripravke na osnovi bakra. Sem uvrščamo zaščitna sredstva na osnovi bakra in kroma (CC), bakra, kroma in bora (CCB) ter bakra kroma in fosforja (CCP). Ker se baker izpira iz lesa, in ker ne deluje insekticidno, so baker začeli kombinirati z kromom in arzenom. Krom deluje kot vezivo in fiksator, arzen pa insekticidno in kot sekundarni fungicid. Ko so dokazali strupenost arzena so le tega nadomestili z borom (CCB). Uspešno so nadomestili pripravke iz kroma, bakra in arzena (CCA). Zaradi rakotvornosti so uporabo kromovih spojin za zaščito lesa v številnih državah zelo omejili ali celo prepovedali (Humar, 2009).
- Zaščitni pripravki na osnovi bakrovih soli, ki ne vsebujejo kromovih spojin. Kombinirajo se z različnimi amini, etanolamin, trietanolamin, ki izboljšajo vezavo v kombinaciji z sekundarnimi biocidi, najpogosteje uporabljene borove spojine, azole in triazole ter kvartarne amonijeve spojine, ki izboljša odpornost proti toleratnim glivam in insektom. Pripravek se veže v les s kristalizacijo zaradi spremembe vrednosti pH impregniranega lesa (Humar, 2004).

2.5.4 Zaščita z borovimi pripravki

Kemijski element bor je sicer zelo razširjen, vendar ga v naravi ne najdemo v čisti elementarni obliki, temveč v spojinah s kisikom in drugimi elementi. Najpogostejši obliki bora v naravi sta borova kislina (H_3BO_3) in boraks ($Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$). V zemlji koncentracija bora niha med 2 ppm in 200 ppm. Bor se je do 19. stoletja le redko uporabljal, danes je njegova uporaba vsakdanja. V današnji moderni industrije je njegova uporaba zelo velika, večinoma se sploh ne zavedamo da ga uporabljamo. Bor najdemo v gospodinjstvu (pralni praški, mila, posode za pečico), kozmetiki (hladilne kreme, kreme po britju), pri proizvodnji steklenih vlaken, v transportnem sektorju (dodatek k gorivu), pri "high-tech" proizvodnji mikroelektronike. Nahaja se v sadju, zelenjavi prav, kot esencialni element je potreben pri rasti višjih rastlin. Že dolgo časa je v uporabi v gradbeništvu ter kot učinkovit fungicid in insekticid v lesarstvu.

Glavne lastnosti borovih spoji, ki jih s pridom uporabljamo v lesni industriji za zaščito lesa so njegova difuzivnost, ki omogoča dobro prepojitvev slabo permeabilnih lesnih vrst, širok spekter delovanja proti glivam in insektom, in nizka toksičnost za ljudi. Difuzno lastnost

borovih spojin lahko izpostavimo tudi pri slabih lastnosti, saj se prav zaradi tega borove spojine iz lesa izpirajo in je njihova uporaba omejena na uporabo v suhih pogojih oziroma le tam kjer se vlažnost občasno zviša (Lesar in Humar, 2007a). Poleg vseh pozitivnih lastnosti borovih spojin lahko izpostavimo še eno, zaviralni učinek na gorenje, ki ga lahko s pridom uporabimo za konstrukcijski les (Richardson, 1993). Kljub temu, da spadajo med najvarnejše biocide za zaščito lesa, vseeno velja, da so bistveni, v nizkih koncentracijah in strupeni v visokih. Akutna toksičnost borove spojine in boraksa je podobna toksičnosti kuhinjske soli (NaCl) (Lesar in Humar, 2007a).

Prednosti borovih spojin v zaščitnih pripravkih je, da so za večino lesnih škodljivcev zadostne že majhne količine pripravka, učinkovito delujejo na glive rjave in bele trohnobe ter tudi na glive modrivke in nekatere vrste plesni, delno pa zdržijo celo gorenje lesa. So brezbarvne, nehlapljive in omogočajo kasnejšo površinsko obdelavo, barva pa ostane naravna. Na mehanske lastnosti lesa zaščitni pripravek z borovo spojino ne vpliva. Pri dovoljenih uporabljenih koncentracijah so ti zaščitni pripravki precej manj škodljivi za človeka in okolje kot nekatera druga sredstva. Poleg vseh prednosti imajo tudi nekaj slabosti, kot že omenjeno se slabo fiksirajo v les, iz njega se zato izpirajo, ne ščitijo pred vsemi plesnimi, so slabo topne v vodi in odslužen les je slabo gorljiv (Pogljajen, 2008).

Borove spojine dobro delujejo proti glivam, insektom in termitom. Dokazano nobena gliva razkrojevalka ne more razkrajati zaščitenega lesa z borovimi pripravki (Lesar in Humar, 2007a). Učinkovitost borovih spojin je odvisna od deleža bora v posamezni spojini; delež bora v borovi kislini je 17,48 %, delež bora v boraksu pa je 11,34 %. Na učinkovitost vpliva tudi vrednost pH. Borove spojine, ki imajo visok pH so najbolj učinkovite zato je boraks (natrijev tetraborat) relativno bolj učinkovit kot borova kislina (Richardson, 1993). Borove spojine ne delujejo samo proti glivam trohnobe, uspešne so tudi proti glivam modrivkam in nekaterim plesnim. Glive modrivke, so na borove spojine nekoliko bolj občutljive kot plesni, zato za njih navajajo veliko nižjo mejno vrednost kot za plesni (Lesar in Humar, 2007b). V primerih ko ni zadostne zaščite pred plesnijo jih uporabljamo v kombinaciji z drugimi biocidi (Voh, 2001) saj lahko borove spojine uporabljamo samostojno ali v kombinaciji (Lesar in Humar, 2007b).

Borova kislina je za človeka in okolje neškodljiva, je brez barve in vonja ter pri naravnih pogojih v obliki prozornih kristalov ali belega prahu. Dobro je topna v etanolu in glicerolu slabše v vodi. 1 % raztopino borove kisline uporabljamo kot zelo učinkovit insekticid in fungicid (Voh, 2001)

Boraks (natrijev tetraborat) je za človeka in okolje prav tako neškodljiv, je brez barve in vonja, v naravnih pogojih je v obliki belih kristalov. Slabo je topen v vodi in netopen v alkoholu. Je dober insekticid, fungicid, baktericid in zadrževalec gorenja lesa. Boraks ni primeren za zaščito svežega lesa, uporabljamo ga za zaščito lesa v I. in II. razredu

izpostavitve ter pri zaščiti lesa v III. in IV. razredu izpostavitve boraks kombiniramo z bakrovimi učinkovinami in etanolaminom (Voh, 2001).

2.6 ZAŠČITA LESA MED TRANSPORTOM

Ogromno lesa letno izvozimo tudi z ladijskim prevozom v tujino. Luka Koper d.d. predstavlja distribucijski center med drugim tudi za les za države srednje in vzhodne Evrope. Povečanje pretovora lesa v zadnjih letih, gre na račun visoke tehnične in strokovne usposobljenosti pri pretovoru in skladiščenju hlodovine, žaganega lesa in lesnih polizdelkov. Les lahko neposredno pred oddajo paketirajo, markirajo, letvičijo, parijo, sušijo itd. (Časar in sod. 2008). Dober pretovor lesa v Luki Koper omogočajo predvsem idealni pogoji za naravno sušenje lesa in s tem dvig njegove kakovosti (Štefančič, 2003). Ravno to naravno sušenje lesa je pomembno pri transportu lesa. V okolju, kjer je povečana vlažnost lahko les dokaj hitro pomodri ali splesni, če pa je le ta primerno osušen in skladiščen lahko delovanje gliv modrivk in plesni zatremo. Tako primerno sušen in zaščiten les pred transportom pride na cilj primeren brez nezaželenega obarvanja in znižane cene.

3 MATERIALI IN METODE

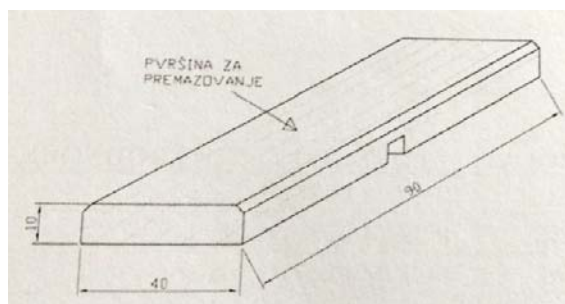
3.1 MATERIAL

3.1.1 Uporabljen les

Pri izvajanju poizkusov smo uporabili les bora (*Pinus sylvestris* L.) povprečne gostote $400 \pm 100 \text{ kg/m}^3$ in smrekov les (*Picea abies* (L)) povprečne gostote $450 \pm 100 \text{ kg/m}^3$.

3.1.1.1 Laboratorijski vzorci

Vzorci so bili izdelani iz borovega lesa v skladu s standardom SIST EN 152-1 (1996). Vzorce smo našagali iz borovega lesa vlažnosti 10 % na dimenzije 90 mm x 40 mm x 10 mm. Vzorce so imeli na spodnji strani izžagan utor širine 2 mm in globine 4 mm, zgornja stran preizkušancev je imela zaobljen rob radija 2 mm. V skladu z zahtevami standarda SIST EN 152-1 (1996) so letnice na vzorcu vidne s čelne strani vzorca potekale približno pod kotom 45° , na enem centimetru širine vzorca pa je bilo med 2,5 in 8 branik. Vsi vzorci so bili pred začetkom testa tudi obrušeni, čela vzorcev pa premazana z epoksidno smolo.



Slika 2: Vzorec po SISIT EN 152-1 (1996)



Slika 3: Čela vzorcev premazana z epoksidno smolo

2.1.1.2 Terenski vzorci

Ti vzorci so izdelani iz smrekovega lesa dimenzij 100 mm x 25 mm x 1000 mm. Izdelali smo jih tako, da smo najprej odžagali prizmo debeline 100 mm dolžine 4 m, nato smo iz te prizme nažagali 25mm debele deske, ki smo jih nažagali še na dolžino 1m. Pomembno je bilo, da so bili vzorci izdelani iz svežega, zdravega in neokuženega lesa (plesni, glive). Za test smo uporabili sveže ne sušene vzorce. Za vsako kombinacijo zaščitnega pripravka smo uporabili 80 vzorcev.

Za potrebe namakanja terenskih vzorcev v zaščitno sredstvo smo izdelali še korito 150 mm x 150 mm x 1200 mm, v katerega smo potopili vsak vzorec posebej.



Slika 4: Sveži smrekovi vzorci za terenski test

3.1.2 Priprava raztopin

3.1.2.1 Laboratorijski test

Za laboratorijski test smo za vsak pripravek pripravili po tri različne koncentracije zaščitnih sredstev, kot je razvidno iz preglednic 3 in 4.

Preglednica 3: Pregled sestave testiranih biocidnih proizvodov

Sestavine za 1000 ml raztopine				
	koncentracija [%]	EA [g]	B [g]	Quat [g]
EABQ N	0,04	3,0659	2,288	0,8
EABQ S	0,10	7,6648	5,720	2,0
EABQ V	0,20	15,3296	1,440	4,0

Za pripravo 0,04 % pripravka smo v erlenmajerico zatehtali 3,0659 g etanolamina in dolili toliko destilirane vode, da smo dobili skupaj 1000 ml pripravka. Tak postopek smo izvedli za vsak pripravek v svojo erlenmajerico. V erlenmajerice smo nato vstavili po en magnet,

jih zaprli z aluminijasto folijo, jih postavili na magnetno mešalo in pustili mešati toliko časa, da so se sestavine popolnoma raztopile.

3.2 METODE

3.2.1. Priprava vzorcev za poizkus

Poizkus je potekal v skladu s standardom SIST EN 152-1 (1996), ki predpisuje laboratorijsko metodo za ugotavljanje učinkovitosti biocidnih proizvodov proti glivam modrivkam.

Površino borovih vzorcev lesa smo premazali s točno določeno količino pripravka (priporočen nanos je 300 g/m² ob dvakratnem premazovanju). Laboratorijski vzorci so imeli površino 36 mm². Glede na površino vzorca smo izračunali potreben nanos za en vzorec (1,08 g / vzorec). Potrebno količino biocida smo na vzorce nanesli tako, da smo vsak vzorec posebej postavili na tehtnico in nanj zatehtali izračunano količino zaščitnega sredstva. Paziti smo morali, da smo površino vzorcev premazali po celotni površini. Sistem nanašanja različnih pripravkov različnih koncentracij je razviden iz preglednice 6.

Preglednica 4: Sistem nanašanja pripravkov na preizkušance in označevanje

Oznake vzorcev	Pripravek	Koncentracija pripravka [%]
1-10	Quat	0,20
11-20	Ba	0,20
21-30	EA	0,20
31-40	EAQB	0,20
41-50	Quat	0,10
51-60	Ba	0,10
61-70	EA	0,10
71-80	EAQB	0,10
91-100	Quat	0,04
101-110	Ba	0,04
111-120	EA	0,04
121-130	EAQB	0,04
131-140	Kontrola	0,00

Po opravljenem premazovanju smo premazane in kontrolne vzorce zložili na kartonasto podlago, na kateri so se potem sušili sedem tednov. Po sedmih tednih smo čela vzorcev skladno s standardom dvakrat premazali z epoksidno smolo.

Tekoče hranilno gojišče smo pripravili v času sušenja vzorcev. Za pripravo smo uporabili tri različno velike merilne bučke (250, 500 in 1000 mL). V manjši bučki smo pripravili 1 mol/L NaOH, tako da smo v bučko zatehtali 10g natrijevega hidroksida, ki smo ga do oznake na bučki zalili z destilirano vodo. V bučko smo nato dali magnet in vse skupaj postavili na magnetno mešalo. V 500 mL bučki smo pripravili 0,1 mol/L HCL, tako da smo v bučko nalili nekaj destilirane vode, kateri smo nato s pipeto dodali 4,2 mL 37 % klorovodikove kisline. Vse skupaj smo do oznake na bučki zalili z destilirano vodo. V največjo 1000 mL bučko smo zatehtali 20 g malt ekstrakta, 12,5 g citronske kisline in zalili z nekaj destilirane vode. Nato smo v bučko dodali še 390 mL 0,1 mol/L HCL in 120 mL 1 mol/L NaOH, ter vse skupaj ponovno zalili z destilirano vodo do oznake na bučki. Tudi to bučko smo postavili na magnetno mešalo. S pomočjo pH metra, dodajanjem vodne raztopine HCl ali NaOH smo dosegli potreben pH hranilnega gojišča (4,2). Hranilno gojišče smo nato do uporabe hranili pri 7 C°.

Hranilno gojišče smo zatem prelili v šest erlenmajeric, ki smo jih zaprli z aluminijasto folijo in papirjem. Erlenmajerice smo pri temperaturi 121 C° in tlaku 1,5 bar sterilizirali. Po končani sterilizaciji v avtoklavu smo jih postavili v brezprašno komoro. Tri erlenmajerice smo inokulirali s kulturo micelija *Aureobasidium pullulans*, tri pa s *Sclerophoma pithyophila*. Pomembno je da postopek poteka v sterilnih pogojih. V vsako erlenmajerico smo dodali po dva cepiča s površino 1 cm². Da smo dosegli sterilnost tega postopka smo vrat erlenmajeric in aluminijasto folijo obžgali z ognjem. Tako pripravljene erlenmajerice smo nato zložili na stresalnik. V nekaj dneh je gojišče potemnelo, saj so glive že tvorile spore. Vsebinsko erlenmajeric smo v sterilni komori precedili skozi sterilno gazo.

Kollejeve steklenice smo sprali z alkoholom, vanje vložili filtrirni papir in jih zaprli z aluminijasto folijo in papirjem. Tako pripravljene steklenice smo v avtoklavu sterilizirali 45 min. Sterilizirati smo morali tudi v papir zavite vzorce. V ohlajene Kollejeve steklenice smo nalili po 15 ml suspenzije spor in v vsako vstavili po en preizkušanelec, ki smo ga pred tem potopili v hranilno gojišče. Te steklenice smo za šest tednov postavili v rastno komoro, nato pa vzorce izolirali, obrisali in vizualno ocenili pomodrelost površine.

3.2.2 Ocenjevanje laboratorijskih vzorcev

Ocenjevanje vzorcev poteka z oceno pomodrelosti po lestvici od 0 do 3. Način vrednotenja pomodrelosti je razviden iz preglednice 7.

Preglednica 5: Opis ocen pomodrelosti površine lesa (SIST EN 152-1 (1996))

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

3.3 IZVEDBA TERENSKEGA TESTA

3.3.1 Priprava vzorcev za terenski test

Terenski test je potekal na prostem. Za ta test smo uporabili 240 kosov smrekovih preskušancev, po 60 vzorcev za vsako koncentracijo zaščitnega sredstva EABQ in šestdeset za kontrolni poizkus. Vzorce smo namakali v za to prej izdelano korito v katerega smo nalili zaščitno sredstvo. Namakanje je potekalo tako, da smo vzorec v zaščitno sredstvo samo potopili. Zlaganje vzorcev je potekalo tako, da smo od šestdesetih vzorcev vsake koncentracije po 30 vzorcev naletvičili na 25 mm debele letvice, po 30 vzorcev pa smo naložili tesno skupaj brez vmesnih letvic kot je razvidno na sliki 5. Ravno tako smo zložili tudi kontrolne vzorce. Sistem nanašanja različnih koncentracij pripravka EAQB je predstavljen v preglednici 6.



Slika 5: Letvičeni in naletvičeni vzorci za izvedbo terenskega testa

Preglednica 6: Sistem nanašanja pripravkov različnih koncentracij na preizkušance

Oznake vzorcev	Pripravek	Koncentracija	Način zlaganja preskušancev
1-30	EABQ	0,04	narazen
31-60	EABQ	0,04	skupaj
61-90	EABQ	0,1	narazen
91-120	EABQ	0,1	skupaj
121-150	EABQ	0,2	narazen
151-180	EABQ	0,2	skupaj
181-210	KONTROLA		narazen
211-240	KONTROLA		skupaj

3.3.2 Ocenjevanje terenskih vzorcev

Vzorci smo ocenjevali skladno s standardom SISIT EN 152-1 (preglednica 7). Ocenjevanje je potekalo tako, da smo vzorce enega za drugim vzeli z našega eksperimentalnega zložaja in ga ocenili. Pred tem smo vzorce še očistili nečistoč (prah, listje), ki so se pojavile zaradi izpostavitve vzorcev na prostem (nepokrito). Vzorce smo ocenjevali dvakrat. Prvič smo ocenili površino očiščenih vzorcev, za drugo ocenjevanje pa smo jih po skobljali in jim odstranili 3 mm zunanjega sloja, tako da smo lahko ocenili pomodrelost 3 mm pod površino vzorcev.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 Ocena laboratorijskih vzorcev

4.1.1. Ocena pomodrelosti in plesnivosti laboratorijskih vzorcev

Določanje pomodrelosti vzorcev je temeljilo na vizualnem ocenjevanju obarvanju površine po merilih SIST EN 152-1 (1996) (preglednica 5). Glede na stopnjo pomodrelosti vzorcev smo določali odpornost proti modrenju, glede na stopnjo preraščenosti s plesnimi, pa stopnjo plesnivosti. S tem testom smo ugotavljali stopnjo delovanja zaščitnega pripravka na glive modrivke in plesni.

Preglednica 7: Vpliv impregnacije in sestave biocidnih proizvodov na stopnjo pomodrelosti in plesnivosti vzorcev

Biocidni proizvod	Koncentracija	Povprečna ocena (glive modrivke)	Povprečna ocena (plesni)
Ba	nizka (0,04 %)	3	2
	srednja (0,10 %)	2,8	1,4
	visoka (0,20 %)	2	2
EA	nizka (0,04 %)	3	3
	srednja (0,10 %)	3	3
	visoka (0,20 %)	3	3
EABQ	nizka (0,04 %)	2,4	2,4
	srednja (0,10 %)	1,6	2,8
	visoka (0,20 %)	1,6	1,8
Kontrola	0	3	2,6
Quat	nizka (0,04 %)	2	1,6
	srednja (0,10 %)	1,8	1,6
	visoka (0,20 %)	2	2

4.1.1.1 Kontrolni vzorci

Rezultati kontrolnih vzorcev so pričakovani, saj so vzorci močno pomodreli (ocena 3, preglednica 7, slika 6). Tudi plesni so se močno razrastle (ocena 2,6, preglednica 7). Ti dve oceni potrjujeta vitalnost gliv modrivk in plesni, kar je za pravilno izvedbo celotnega testa zelo pomembno.



Slika 6: Izgled kontrolnih vzorcev po izpostavitvi glivam modrivkam

4.1.1.2 Vpliv borove kisline na delovanje gliv

Nizka koncentracija (0,4 %) raztopine borove kisline na delovanje gliv modrivk ni imela znatnega vpliva, saj so vsi vzorci močno pomodreli, kar pomeni, da tako nizka koncentracija borove kisline na delovanje gliv še nima vpliva, medtem, ko je rast plesni (ocena 2) glede na kontrolni vzorec (ocena 2,6) že nekoliko zavrta (preglednica 7, slika 7). S povečevanjem koncentracije borove kisline v pripravku se delovanje gliv modrivk zmanjšuje. Razvidno je, da je minimalna koncentracija borove kisline, ki ima že zaznaven vpliv na delovanje gliv modrivk 0,1 %. Z večanjem koncentracije se učinkovitost delovanja zaščitnega sredstva proti glivam modrivkam povečuje. Na rast plesni pa v našem primeru povečevanje koncentracije borove kisline v raztopini ni imelo večjega vpliva. Rezultat je pričakovan, saj je za borove pripravke znano, da na rast nekaterih plesni vplivajo celo pozitivno (Voh, 2001).



Slika 7: Primerjava kontrolnega (levo) vzorca premazanega z visoko koncentracijo (desno) pripravka Ba sestavljenega le iz borove kisline

4.1.1.3 Vpliv etanolamina na delovanje gliv modrivk in plesni

Etanolamin na delovanje gliv modrivk nima nobenega negativnega vpliva, saj je les pri vseh treh različno velikih koncentracijah močno pomodrel (ocena 3), rast plesni pa celo pospešuje, saj so bili vzorci v vseh treh primerih močno prerasli s plesnimi (celo bolj kot kontrolni vzorci, kar potrjuje, da pospešuje rast plesni) (preglednica 7, slika 8). Etanolamin v praksi ne uporabljamo kot biocidno sredstvo proti glivam modrivkam in plesnim, saj z dodajanjem dušika v les s tem celo pospešujemo njihovo rast. Etanolamin dodajamo biocidnim proizvodom, ker pripomore k lažjemu raztapljanju bora, izboljšuje penetracijo in deluje kot fiksator v pripravku.



Slika 8: Izgled vzorcev zaščiteneh z raztopino pripravka etanolamina

4.1.1.4 Vpliv kvartarne amonijeve spojine (QUAT) na delovanje gliv modrivk in plesni

Učinek raztopin kvartarnih amonijevih spojin je pri vseh koncentracijah približno primerljiv, tako pri glivah modrivkah kot plesnih (ocene med 1,6 in 2), (preglednica 7, slika 9). Že pri vzorcih premazanih z nizko koncentracijo raztopine QUAT je stopnja pomodrelosti in preraščenosti s plesnimi nižja, kot pri nezaščiteneh kontrolnih vzorcih.



Slika 9: Levi vzorci zaščiteneh z srednjo, desno vzorci zaščiteneh z visoko koncentracijo raztopine pripravka QUAT.

4.1.1.5 Vpliv raztopine pripravka EAQB na delovanje gliv modrivk in plesni

Mešanica etanolamina, borove kisline in kvartarne amonijeve spojine je najbolj kompleksen sistem, sestavljen iz dveh biocidnih učinkovin, borove kisline in kvartarne amonijeve spojine. Ta sistem ima zaznaven negativen vpliv na delovanje gliv modrivk (ocena 2,4) (slika 10, preglednica 7) že pri najnižji uporabljeni koncentraciji pripravka (0,04 %). Z višanjem koncentracije se vpliv na delovanje gliv modrivk povečuje, saj so vzorci bistveno manj pomodreli (ocena 1,6) (slika 11, preglednica 7).



Slika 10: Vzorci zaščiteni z nizko koncentracijo raztopine pripravka EAQB.



Slika 11: Vzorci zaščiteni z srednjo koncentracijo raztopine pripravka EAQB

Kot je že bilo razvidno iz dosedanjih testov, so plesni bistveno manj občutljive na delovanje preizkušenih biocidnih proizvodov. To je razvidno tudi iz tega rezultata. Raztopina EAQB pri nizki in srednji koncentraciji (slika 12, preglednica 7) v primerjavi s kontrolnimi vzorci (slika 13, preglednica 7) ne zavira rasti plesni. Iz spodnjih slik (sliki 12 in 13) je razvidno, da je moč sklepati, da bor in etanolaim v tem pripravku celo pospešujeta rast, koncentracija kvartarne amonijeve raztopine pa je prenizka, da bi prekrila delovanje borovih pripravkov.



Slika 12: Vzorci zaščiteni s pripravkom nizke koncentracije raztopine EAQB



Slika 13: Kontrolni vzorci

Iz podatkov v preglednici 7 je tako razbrati, da je ocena plesnivosti vzorcev pri srednji koncentraciji celo nekoliko višja (2,8) kot pri kontrolnih vzorcih (2,6). To lahko pojasnimo z dejstvom, da je večina biocidnih sredstev izdelana z namenom zaščite pred glivami, plesni pa so posebna skupina in zato ni nujno, da ista aktivna učinkovina, ki ščiti les pred glivami razkrojevalkami, ščiti les tudi pred plesnimi. Učinek na rast plesni se pojavi šele pri visoki koncentraciji (0,2 %), kjer je les bistveno manj plesniv, kot vzorci, ki so bili premazani s sistemi nižjih koncentracij.

4.2 OCENA UČINKOVITOSTI TESTIRANIH BIOCIDNIH PROIZVODOV NA TERENSKEM TESTU

4.2.1 Ocena pomodrelosti vzorcev, izpostavljenih na terenskem testu

Določanje pomodrelosti vzorcev je temeljilo na vizualnem ocenjevanju obarvanju površine po merilih SIST EN 152-1 (1996) (preglednica 5). Glede na stopnjo pomodrelosti vzorcev smo določali odpornost vzorcev terenskega testa proti modrenju. S tem testom smo ugotavljali stopnjo delovanja zaščitnega pripravka na glive modrivke v zunanjem okolju ob prisotnosti vseh zunanjih dejavnikov (dež, sonce, veter, temperatura itd.). Ocena pomodrelosti terenskih vzorcev je prikazana v spodnji preglednici 8. S pomočjo terenskega testa smo poizkušali določiti najnižjo še učinkovito koncentracijo primerno za zaščito lesa proti modrenju med transportom in te rezultate primerjati z rezultati laboratorijskih testiranj. Ker so les okužile tako glive modrivke, kot glive plesni je težko ločiti eno obarvanje od drugega, oceno podajamo kot glivno obarvanje.

Preglednica 8: Ocena pomodrelosti terenskega testa

Pripravek	Koncentracija	Način skladanja vzorcev	Povprečna ocena površine (glive modrivke)	Povprečna ocena 3 mm pod površino
EABQ	nizka (0,04%)	narazen	1,70	0,60
		skupaj	1,32	0,60
	srednja (0,1 %)	narazen	0,82	0,40
		skupaj	1,13	1,20
	visoka (0,2 %)	narazen	0,92	0,40
		skupaj	1,03	0,60
KONTROLA	0	narazen	1,37	1,60

4.2.1.1 Pomodrelost kontrolnih vzorcev

Kontrolni vzorci so bili delovanju glivam izpostavljeni nezaščiteni, zato so ti vzorci bolj pomodreli kot vzorci zaščiteni z različnimi koncentracijami raztopine etanolamina, borove kisline in kvartarne amonijeve spojine.

Precejšnja razlika se pojavi tudi pri oceni pomodrelosti letvičenih in tesno skupaj naloženih preizkušancev (preglednica 8). Skupaj naloženi vzorci so precej bolj pomodreli (slika 15) kot vzorci, ki so bili letvičeni (slika 14). Razlog za to je, da so se narazen zloženi vzorci hitreje sušili kot skupaj naloženi vzorci, kjer je bilo kroženje zraka onemogočeno. Za dobro rast pa glive potrebujejo dovolj vlage, zato se z zmanjševanjem vlažnosti vzorcev rast gliv upočasnjuje, kar je razlog za manjšo pomodrelost letvičenih vzorcev.



Slika 14: Letvičen kontrolni vzorec (teren)



Slika 15: Kontrolni vzorec zložen tesno skupaj (teren)

Pregled kontrolnih vzorcev po skobljanju je pokazal, da glive modrivke zelo dobro obarvajo osrednje dele lesa, saj je pomodrelost vzorcev 3 mm pod površino lesa celo večja kot na površini. Pod površino so očitno celo boljši pogoji kot na površini.

Poleg gliv modrivk in plesni smo na kontrolnih vzorcih opazili tudi začetke glivnega razkroja. Na lesu smo tako opazili značilen micelij bele hišne gobe. To pomeni, da se že med skladiščenjem na lesu v relativno kratkem času pojavijo tudi razkrojevalke, ki močneje degradirajo les, kot glive plesni in modrivke (slika 15).

4.2.1.2 Pomodrelost vzorcev zaščitenih z raztopinami EAQB

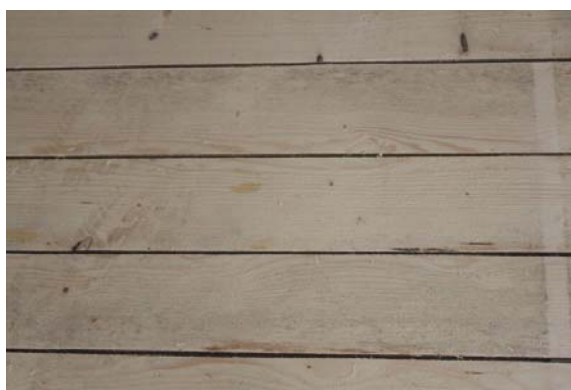
V terenskem poizkusu smo testirali le glavni proizvod EAQB, posameznih sestavin pa ne. Za to smo se odločili, zaradi velikih količin materiala potrebnega za testiranje. Vsem vzorcem v našem eksperimentalnem zložaju je bilo skupno to, da je les bolj pomodrel pri vzorcih, ki so naloženi skupaj, kjer je naravna cirkulacija zraka onemogočena. Naš test je pokazal, da nizka koncentracija (0,04 %) pripravka v raztopini na površini slabo zavira modrenje lesa (v primerjavi s kontrolnimi vzorci), boljše pa se izkaže 3 mm pod površino lesa, kjer je les manj pomodrel kot kontrolni vzorec (ocena 0,60). Upoštevati moramo, da so aktivne učinkovine lahko difundirale v globino. Tako je možno, da je koncentracija aktivnih učinkovin v globini višja, kot na površini. Srednja koncentracija (0,1 %) je koncentracija pri kateri se že kažejo dokaj zadovoljivi rezultati, saj je bila tako površina

(slika16) kot les 3 mm pod površino lesa (slika 17) minimalno pomodrel (preglednica 8). Tudi razlika v stopnji pomodrelosti skupaj in narazen zloženih vzorcev je majhna. Pri vzorcih zaščitenih z visoko koncentracijo (0,2 %) raztopine pripravka, so rezultati zelo podobni rezultatom pripravka srednje raztopine.

Večja ocena pomodrelosti lesa, je le pri vzorcih, ki so zaščiteni z nizko koncentracijo pripravka v raztopini in so naloženi skupaj. Ta rezultat si lahko razlagamo tako, da je v pripravku etanolamin, ki vsebuje dušik (tega glive nujno potrebujejo za svojo rast in zato do neke mere pospešuje njihovo rast), koncentracija borove kisline in kvartarne amonijeve spojine pa je prenizka, da bi lahko zavirala delovanje gliv.



Slika 16: Vzorec zaščiten z srednjo koncentracijo raztopine EAQB



Slika 17: Vzorec zaščiten s srednjo koncentracijo raztopine EAQB (skobljan)

5 SKLEPI

V raziskovalnem delu diplomske naloge smo ugotovili, da na rast gliv modrivk in plesni v veliki meri vplivajo dejavniki okolja. V laboratoriju so bili pogoji za delovanje gliv modrivk in plesni idealni, oziroma veliko bolj optimalni kot so pogoji v običajnem vsakdanjem okolju (v našem primeru na skladišču lesa).

Za učinkovito zaščito lesa so potrebne višje koncentracije pripravkov, saj naši pripravki niso bili zadovoljivo učinkoviti predvsem zaradi zelo nizkih koncentracij aktivnih učinkovin v raztopinah. Ugotovili smo, da ima vsak biocid specifično minimalno inhibitorno koncentracijo, pri kateri začne učinkovati in da se z višanjem koncentracije njihova uspešnost povečuje.

Z pravilnim zlaganjem oziroma skladiščenjem lesa lahko veliko pripomoremo, da les manj pomodri in plesni.

Biocidno sredstvo ni nujno tako uspešno tudi proti plesnim kot glivam modrivkam, saj ni nujno da vsebuje aktivno učinkovino, ki uspešno zatira rast plesni. Bor v pripravkih je tako zaviral rast gliv modrivk in pospeševal rast plesni.

Etanolamin v biocidnih proizvodih ni zaviral rasti gliv modrivk in plesni, niti pri najvišjih uporabljenih koncentracijah. Nasprotno, na rast gliv modrivk in plesni je imel celo pozitiven učinek.

6 POVZETEK

Les je kot naravni material podvržen različnim škodljivcem, ki mu krajšajo življenjsko dobo. Glive modrivke in plesni, ki na les ne delujejo mehansko ampak le estetsko, predstavljajo težavo, saj lahko razvrednotijo velike količine lesa, ki ga zaradi pomodrelosti ne moremo uporabiti za stavbno pohištvo in ostale vidne lesene produkte. Les, ki je podvržen glivam modrivkam in plesnim je potrebno primerno zaščititi. Biocidna zaščita je zaradi vedno strožjih okoljskih zahtev pod drobnogledom okoljevarstvenikov. Iz trga so umaknili veliko učinkovitih, okolju in ljudem škodljivih pripravkov. Velja, da biocidno zaščito uporabljamo le tam kjer je nujno potrebna.

Borove pripravke s pridom uporabljamo v lesni industriji, saj spada med trenutno varnejše biocide za zaščito lesa. Ker se borova spojina slabo veže v les, smo ga v diplomski nalogi uporabljali v kombinaciji z etanolaminom in kvartarnim spojinam. Borove spojine delujejo že v nizkih koncentracijah kot učinkovit fungicid, insekticid in zadrževalec ognja.

Uporabili smo tri vrste biocidov, ki smo jih v pripravkih uporabili kot samostojen biocid ali pa kombinacijo biocidov v pripravku. Uporabljeni biocidi v raztopinah so bili borova kislina, kvartarna in kvartarna amonijeva spojina. Testirali smo tri različne koncentracije biocidov v pripravku. Testi so potekali v skladu z standardom SIST EN 152-1 (1996). Poleg laboratorijskih testiranj smo izvedli še test na terenu s tremi različnimi koncentracijami raztopine EAQB. S terenskim testom smo poskušali ustvariti podobne pogoje, kot so pogoji med transportom in tudi skladiščenjem lesa.

Na učinkovitost pripravkov je vplivala koncentracija in vrsta biocida v pripravku. S testiranjem smo ugotovili pri kako nizki koncentraciji biocida v raztopini ta prične zavirati delovanje gliv modrivk in plesni. Ugotovili smo tudi kako povečevanje koncentracije biocida v pripravku vpliva na delovanje le tega. Testiranja so nas pripeljala do spoznanja, da velikosti koncentracij, ki se v praksi uporabljajo za zaščito lesa pred modrenjem med transportom lesa, niso zadosti velike, da bi popolnoma učinkovito zavrle modrenje lesa in s tem njegovo delno razvrednotenje.

7 VIRI

- Benko R., Kervina-Hamović L, Gruden M. 1987. Patologija lesa. Lesna fitopatologija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 12 str.
- Bravery A.F., Carey J.K. 1995. Some date on the activity of alternative fungicides for wood preservation. Document 3333. IRG/WP: 16 str.
- Carlile M. J., Watkinson S.C. 2001. The fungi. San Diego, Academic Press: 588 str.
- Časar R., Sarkič E., Pučko A. 2008. Luka Koper d.d.- Logistični center za les za srednjo in vzhodno evropo. Les 60,5: 194-195
- Eaton R. A., Hale M. D. C. 1993. Wood: decay, pests, and protection. London, Chapman & Hall: 546 str.
- Gorišek Z., Oven P. in Čufar K. 2009. Les: zgradba in lastnosti: njegova variabilnost in heterogenost. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 173 str.
- Gunde-Cimerman N. 2012. Mikologija : izbirni predmet, mikrobiologi: l. s. n.: 47 str.
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes-jutri. Les, 56, 6: 184-188
- Humar M. 2006. Zaščita lesa; zapiski iz predavanj. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Humar M. 2009. Kako zasčítiti les? Inovativna lesena gradnja: 37-41
http://www.lesena-gradnja.si/html/pages/si-clanki-materijal-tehnologija_zascita-lesa.htm
- Humar M. 2010. Pregled registriranih biocidnih pripravkov za zaščito lesa na slovenskem tržišču. Les. 62, 3-4: 105-108
- Humar M., Pohleven F. 2000. Značilnosti razkroja lesa z rjavo trohno. Characteristics of wood decaying with brown rot fungi. Les. 52, 7-8: 229-234
- Humar M., Pohleven F. 2005. Biotehnologija v lesarstvu. Biotechnology in wood industry. Les. 57: 356 str
- Kervina-Hamović L., Vesel-Tratnik N. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška

fakulteta, Odd za lesarstvo: 126 str.

Lesar B., Humar M. 2007a. Borove spojine za zas□c□ito lesa. Del. 1. Les. 59, 7-8: 177-180.

Lesar B., Humar M. 2007b. Borove spojine za zas□c□ito lesa. Del. 2, Les. 59, 9-10: 216-222.

Lesar B., Humar M., Oven P. 2008. Dejavniki naravne odpornosti lesa in njegova trajnost Les. 60, 11-12: 408-414.

Osterman P. 2010. Učinkovitost novejših biocidnih pripravkov proti glivam modrivkam: Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 57 str.

Pečenko G. 1987. Zas□c□ita lesa v praksi. Ljubljana, Zveza drus□tev inženirjev in tehniko gozdarstva in lesarstva Slovenije: 221 str.

Poglajen M. 2008. Določanje mejnih fungicidnih vrednosti borove kisline: diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 63 str.

Polanc J., Leban I., Leban R., Garafol P., C□ufar K. 2004. Les - zgradba in lastnosti: Ljubljana, Zveza lesarjev Slovenije, Lesarska založba: 48 str.

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

SIST EN 152-1. 1996. Test methods for wood preservatives; Laboratory method for determining the preventive effectiveness of a preservative treatment against blue stain in service. Part 1: Brushing procedure: 31 str.

SIST EN 350-2. 1995. Durability of wood and wood-based products, Natural durability of solid wood. Part 2: Guide to natural durability and treatability of selected wood species of importance in Europe: 42 str.

SIST EN 335-1/2. 2006. Durability of wood and derived materials – definition of hazard classes of biological attack – part 1 and 2: 13 str.

Štefančič P. 2003. Luka Koper kot logistično in distributivno središče za srednjo in

vzhodno evropo: Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Ekonomska fakulteta: 39 str.

Vek, V., Humar M., Bucar B. 2009. Mehanske in kemijske spremembe lesa, diskoloriranega zaradi delovanja gliv modrivk. Les 61, 3: 90-96

Voh, B., 2001. Izpiranje spojine borove kisline in etanolamina iz lesa, premazanega z lazurami: Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za Lesarstvo: 32 str.

Zabel, R. A., Morrell J. J. 1992. Wood microbiology: decay and its prevention. San Diego, Academic Press: 476 str.

Žlahtič M., Thaler N., Medved S., Pohleven F., Krže L., Zeljko M., Lesar B., Humar M. 2014. Vpliv obdelave in izvedbe fasade na pojav modrenja na fasadi modelnega objekta. Pametna specializacija v gozdarstvu, lesarstvu in papirnistvu: Zbornik povzetkov Znanstvenega srečanja Gozd in les, Ljubljana, 27. maj 2014: 34 str.

ZAHVALA

Ob zaključku študija bi se rad zahvalil svojemu mentorju, doc. dr. Mihu Humarju, za vse strokovne nasvete in podporo pri nastajanju diplomskega dela ter za pomoč pri eksperimentalnem delu.

Zahvaljujem se tudi recenzentu, doc. dr. Boštjanu Lesarju, za opravljeno recenzijo diplomskega dela.