

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Dejan FRIDRIH

**UPORABA UTEKOČINJENEGA ODSLUŽENEGA
LESA ZA PONOVNO ZAŠČITO LESA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Dejan FRIDRIH

**UPORABA UTEKOČINJENEGA ODSLUŽENEGA LESA
ZA PONOVO ZAŠČITO LESA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**USE OF LIQUEFIED RECOVERED WOOD FOR WOOD
PRESERVATION**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2016

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo v laboratorijih Delovne skupine za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil prof. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Marka Petriča.

Mentor: prof. dr. Miha Humar

Recenzent: prof. dr. Marko Petrič

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Dejan FRIDRIH

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)

ŠD	Dn
DK	UDK 630*84
KG	utekočinjen les/odslužen les/impregnacija/CCB
AV	FRIDRIH, Dejan
SA	HUMAR, Miha (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2016
IN	UPORABA UTEKOČINJENEGA ODSLUŽENEGA LESA ZA PONOVNO ZAŠČITO LESA
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	X, 45 str., 43 sl., 39 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Bakrove in borove pripravke pogosto uporabljamo za zaščito lesa, saj delujejo kot zanesljivi fungicidi. Določili smo optimalne pogoje utekočinjenja s CCB zaščitenega lesa. CCB je okrajšava za biocidni proizvod za les, ki vsebuje bakrove (Cu), kromove (Cr) in borove (B) spojine. Ugotovili smo, da ostanki Cu, Cr in B v impregniranem lesu pri procesu utekočinjenja niso imeli bistvene vloge. Zanimale so nas fungicidne lastnosti utekočinjenega s CCB impregniranega lesa in utekočinjenega nezaščitenega lesa. Utekočinjen nezaščiten les je deloval bolj fungicidno, kot utekočinjen, s CCB impregniran les, saj je zavrl rast določenih gliv. Utekočinjen, s CCB impregniran les je v nekaterih primerih deloval celo spodbujevalno na rast gliv. Ko smo primerjali rezultate vpliva etilenglikola in žveplova(VI) kisline na delovanje gliv, smo ugotovili, da je ta vpliv primerljiv z delovanjem utekočinjenega lesa najvišje koncentracije. Iz tega sklepamo, da fungicidne lastnosti utekočinjenega lesa določata etilenglikol in žveplova(VI) kislina in ne neposredno utekočinjen les.

KEY WORD DOCUMENTATION (KWD)

DN	Dn
DC	UDC 630*84
CX	liquefied wood/impregnated recovered wood/impregnation/CCB
AU	Fridrih, Dejan
AA	HUMAR, Miha (supervisor)/PETRIČ, Marko (co-advisor)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2016
TI	USE OF LIQUEFIED RECOVERED WOOD FOR WOOD PRESERVATION
DT	Graduation Thesis (University studies)
NO	X, 45 p., 43 fig., 39 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	Copper and boron based biocides are frequently used for wood preservation, as they are proven to be very effective fungicides. The optimal liquefaction conditions for CCB impregnated wood were determined. CCB abbreviation stands for a biocidal product consisting of copper (Cu), chromium (Cr) and boron (B) compounds. It was stated that the presence of Cu, Cr and B in the CCB impregnated wood did not have an influence on the liquefaction process. We were interested in the fungicidal properties of liquefied CCB impregnated wood and liquefied unpreserved wood. The liquefied non-treated wood exhibited fungicidal activity and completely reduced growth of selected wood decay fungi, while the liquefied CCB impregnated wood in some cases even promoted their growth. When comparing the results of the fungicidal properties of ethylene glycol and sulphuric(VI) acid, it was found out that the influence of ethylene glycol and H ₂ SO ₄ is comparable to the fungicidal performance of the liquefied wood of the highest concentration. From this result, it can be concluded, that the fungicidal properties of the liquefied wood are predominantly determined by fungicidal properties of ethylene glycol and sulphuric acid and not by liquefied wood itself.

KAZALO VSEBINE

	štr.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)	III
KEY WORD DOCUMENTATION (KWD)	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO SLIK	VII
1 UVOD	1
1.1 OBRAZLOŽITEV PROBLEMA	1
1.2 DELOVNE HIPOTEZE	1
1.3 CILJ DIPLOMSKE NALOGE	1
2 SPLOŠNI DEL	2
2.1 PROBLEMI Z ODSLUŽENIM LESOM	2
2.2 DREVESNE VRSTE	3
2.2.1 Smreka (<i>Picea abies</i> Karst.)	3
2.2.2 Bukev (<i>Fagus sylvatica</i> L.)	4
2.3 UTEKOČINJEN LES	4
2.3.1 Uporaba utekočinjenega lesa	5
2.3.1.1 Fenol-formaldehidne smole	5
2.3.1.2 Epoksidne smole	6
2.3.1.3 Poliuretanske pene	6
2.3.1.4 Lepila	6
2.4 RAZKROJNI PROCES LESA	7
2.5 GLIVE	7
2.5.1 Bela ali korozivna trohnoba	8
2.5.2 Rjava trohnoba	8
2.5.3 Mehka trohnoba ali soft rot	9
2.5.4 Modrenje	9
2.5.5 Plesni	9
3 MATERIALI IN METODE DE LA	10
3.1 MATERIALI	10
3.1.1 Vzorci lesa	10
3.1.2 Biocidni proizvod CCB	10
3.1.3 Testne glive	10
3.1.4 Reagent	11
3.1.4.1 Etilen glikol	11
3.1.5 Katalizator	11

3.1.5.1	Žveplova(VI) kislina (H ₂ SO ₄).....	11
3.1.6	Opis uporabljenih gliv.....	11
3.1.6.1	Pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>).....	11
3.1.6.2	Ogljena kroglica (<i>Hypoxylon fragiforme</i>).....	12
3.1.6.3	Bela hišna goba (<i>Antrodia vaillantii</i>).....	12
3.1.6.4	Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>).....	13
3.2	METODE.....	14
3.2.1	Mletje smrekovega skobljanja.....	14
3.2.2	Impregnacija zdrobljenega produkta s CCB zaščitnim sredstvom.....	14
3.2.3	Postopek utekočinjenja lesa, zaščitnega s CCB – optimizacija.....	15
3.2.4	Postopek kuhanja etilen glikola in žveplove(VI) kisline.....	17
3.2.5	Impregnacija vzorcev in kondicioniranje.....	17
3.2.6	Rentgenska fluorescenčna analiza (XRF).....	18
3.2.6.1	Priprava vzorcev za analizo XRF.....	19
3.2.6.2	Postopek analize XRF.....	20
3.2.7	SIST EN 113 - test določanja odpornosti imp. lesa proti glivam.....	20
3.2.7.1	Priprava hranilnega gojišča.....	20
3.2.7.2	Izpostavitve vzorcev glivam.....	21
3.2.7.3	Določanje izgube mase vzorcev.....	22
3.2.7.4	Določanje vlažnosti vzorcev.....	23
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	24
4.1	UTEKOČINJENJE SMREKOVEGA LESA - OPTIMIZACIJA.....	24
4.2	UTEKOČINJENJE SMREKOVEGA LESA, IMPREGNIRANEGA Z BIOCIDNIM PROIZVODOM CCB.....	25
4.3	POVPREČNA VLAŽNOST VZORCEV PO IZPOSTAVITVI GLIVAM.....	26
4.3.1	Povprečna vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Gloeophyllum trabeum</i>	26
4.3.2	Povprečna vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Antrodia vaillantii</i>	28
4.3.3	Povprečna vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Trametes versicolor</i>	30
4.3.4	Povprečna vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Hypoxylon fragiforme</i>	31
4.4	POVPREČNA IZGUBA MASE VZORCEV.....	32
4.4.1	Povp. izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Gloeophyllum trabeum</i>	32
4.4.2	Povp. izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Antrodia vaillantii</i>	33
4.4.3	Povp. izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Trametes versicolor</i>	35
4.4.4	Povp. izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Hypoxylon fragiforme</i>	37
4.4.5	Vpliv etilen glikola in žveplove(VI) kisline na rast gliv.....	38
5	SKLEPI.....	40
6	POVZETEK.....	41
7	VIRI.....	42

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Biotični in abiotični dejavniki razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990)	7
Slika 2: Trosnjaki Pisane ploskocevke (foto: iz Bartho L., 2008).....	12
Slika 3: Ogljena kroglica (foto: iz Smith D., 2008).....	12
Slika 4: Bela hišna goba (foto: iz Edman M., 2008)	13
Slika 5: Navadna tramovka (foto: iz Terry S., 2013)	13
Slika 6: Drobilni stroj RETSCH 2000	14
Slika 7: Drobilna glava s sitom	14
Slika 8: Korito z impregniranim lesom	15
Slika 9: Sestavljena aparaturna za utekočinjanje lesa	15
Slika 10: Reaktor v oljni kopeli.....	16
Slika 11: Tehnica SARTORIUS.....	16
Slika 12: Posušeni ostanki na filtrirnem papirju.....	17
Slika 13: Vzorci, pripravljene za impregnacijo z različnimi razmerji UL, impregniranega s CCB in destilirano vodo	18
Slika 14: Vakuumsko – tlačna komora Kambič	18
Slika 15: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF).....	19
Slika 16: Vzorec za analizo XRF	19
Slika 17: Stiskalnica Chemplex.....	19
Slika 18: Ekran XRF	20
Slika 19: Hranilno gojišče	21
Slika 20: Brezprašna komora.....	21
Slika 21: Kozarec z okuženima vzorcema po 16 tednih v komori	22
Slika 22: Impregniran vzorec pred izpostavitvijo glivam razkrojevalkam.....	22
Slika 23: Impregniran vzorec po izpostavitvi glivam razkrojevalkam.....	23
Slika 24: Vpliv časa na delež utekočinjenega lesa nezaščitene smrekovine	24

Slika 25: Vpliv časa na delež utekočinjenega lesa nezaščitene smrekovine. Primerjava dveh poizkusov.....	25
Slika 26: Vpliv časa na delež utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB. Primerjava dveh poizkusov.....	26
Slika 27: Vpliv impregnacije smrekovine z utekočinjenim lesom iz CCB zaščitenega lesa, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Gloeophyllum trabeum</i> . Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode.....	27
Slika 28: Vpliv impregnacije smrekovine z utekočinjenim lesom nezaščitene smrekovine, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Gloeophyllum trabeum</i> . Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode.....	28
Slika 29: Vpliv impregnacije smrekovine z utekočinjenim lesom iz CCB zaščitenega lesa, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Antrodia vaillantii</i> . Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode.....	29
Slika 30: Vpliv impregnacije smrekovine z utekočinjenim lesom nezaščitene smrekovine, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Antrodia vaillantii</i> . Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode.....	29
Slika 31: Vpliv impregnacije bukovine z utekočinjenim lesom iz CCB zaščitenega lesa, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Trametes versicolor</i> . Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode.....	30
Slika 32: Vpliv impregnacije bukovine z utekočinjenim lesom nezaščitene smrekovine, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Trametes versicolor</i> . Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode.....	31
Slika 33: Vpliv impregnacije bukovine z utekočinjenim lesom iz CCB zaščitenega lesa, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Hypoxylon fragiforme</i> . Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode.....	31
Slika 34: Vpliv impregnacije bukovine z utekočinjenim lesom nezaščitene smrekovine, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Hypoxylon fragiforme</i> . Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode.....	32

Slika 35: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Gloeophyllum trabeum</i> . Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.	33
Slika 36: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Gloeophyllum trabeum</i> . Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.	33
Slika 37: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Antrodia vaillantii</i> . Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.	34
Slika 38: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Antrodia vaillantii</i> . Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.	35
Slika 39: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Trametes versicolor</i> . Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.	36
Slika 40: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Trametes versicolor</i> . Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.	36
Slika 41: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Hypoxylon fragiforme</i> . Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.	37
Slika 42: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi <i>Hypoxylon fragiforme</i> . Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.	38
Slika 43: Vpliv etilen glikola in žveplove(VI) kisline na izgubo mase vzorcev. Gt – navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>), Pv – bela hišna goba (<i>Antrodia vaillantii</i>), Tv – pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>), Hf – ogljena kroglica (<i>Hypoxylon fragiforme</i>).	39

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Oznaka	Opis
Cu	Baker
Cr	Krom
B	Bor
As	Arzen
CCA	Impregnacijsko sredstvo za les, ki vsebuje bakrove, kromove in arzenove spojine
CCB	Impregnacijsko sredstvo za les, ki vsebuje bakrove, kromove in borove spojine
UL	Utekočinjen les
ODSLUŽEN LES	Les po koncu svoje življenjske dobe

1 UVOD

1.1 OBRAZLOŽITEV PROBLEMA

Les, ki ga uporabljamo, ima določeno življenjsko dobo. Ko ta doba preteče, se poraja vprašanje, ali ga bomo še izkoristili ali pa ga bomo zavržli kot odpadek. Izbrana rešitev je v največji meri odvisna od okoljske ozaveščenosti uporabnikov, urejenosti države in regionalne zakonodaje. Marsikje po Evropi se sploh še ne zavedajo potenciala, ki se skriva v odsluženem lesu. Tudi v Sloveniji te surovine še ne znamo najbolje izkoristiti in velikokrat konča na deponijah, čeprav si je Slovenija zadala cilj, da bo za 25 % zmanjšala količine odsluženega lesa na deponijah (Humar, 2003). Po letu 2007 je uradno prepovedano odlaganje biorazgradljivih odpadkov (sem sodi tudi les) na deponije.

Obstaja precej možnosti kaj lahko storimo z odsluženim lesom. Takšen les lahko ponovno uporabimo, recikliramo v lesne kompozite ali pa ga uporabimo v energetske namene. Ponovno uporabo in reciklažo pogosto omejuje prisotnost onesnažil. Namen te diplomske naloge je, da bi odslužen les s postopkom utekočinjenja predelali v material, ki bi ga lahko ponovno uporabili za zaščito lesa.

1.2 DELOVNE HIPOTEZE

Utekočinjenje odsluženega impregniranega lesa je možno pod enakimi pogoji kot utekočinjenje nezaščitenega lesa. Les, impregniran z utekočinjenim odsluženim lesom bo imel dobre fungicidne lastnosti.

1.3 CILJ DIPLOMSKE NALOGE

Cilja diplomske naloge sta določitev parametrov utekočinjenja lesa, zaščitenega z biocidnim proizvodom CCB, in določitev fungicidnih lastnosti utekočinjenega lesa, zaščitenega s CCB.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 PROBLEMI Z ODSLUŽENIM LESOM

Les je obnovljiv vir, ki ga človeštvo izkorišča v energetske potrebe že dolgo časa. Eden od virov biomase je tudi z biocidi impregniran odslužen les, to je les po koncu življenjske dobe. Ta les v svetu predstavlja velik problem, saj pogosto vsebuje številna onesnažila, ki zmanjšujejo nadaljnje možnosti uporabe. Glavni problem z biocidi zaščitenega odsluženega lesa je, da so toksične snovi po njegovi uporabi še vedno prisotne v lesu, njihova toksičnost pa je nevarna tudi za druge organizme in okolje, posledično pa tudi za ljudi (Amartey in sod., 2007).

V svetu je največ odsluženega lesa, ki je bil impregniran s pripravki CCA (zmesi bakrovih (Cu), kromovih (Cr) in arzenovih (As) spojin) ali s pripravki CCB (zmesi bakrovih (Cu), kromovih (Cr) in borovih (B) spojin). Les, zaščiten s pripravki CCA, je v nekaterih evropskih državah opredeljen kot nevaren odpadek in je zato deležen strogih zahtev, v drugih evropskih državah pa je opredeljen kot nenevaren lesni odpadek in je deležen manj strogih zahtev (Helsen in Van den Bulck, 2005). Raba lesa, impregniranega s pripravki CCA in CCB se je v zadnjih letih zmanjšala (vzrok je prepoved uporabe arzena kot zaščitnega sredstva v EU, ZDA in Kanadi), kljub temu pa se v naslednjih letih pričakuje porast količin s CCA zaščitenega odsluženega lesa, predvsem v ZDA in Floridi (Solo-Gabriele in sod., 2000). Zato je potreba po pravih metodah ravnanja z odsluženim lesom zelo velika.

Vse doslej znane metode (reciklaža, ponovna uporaba, termično uničenje (sežiganje), bioremediacija, elektrodializna remediacija in kemična ekstrakcija) imajo isti cilj in sicer varno odstranitev vseh toksičnih snovi iz odsluženega lesa, impregniranega z biocidi, oziroma preprečitev izločanja le-teh v okolje.

Recikliranje pomeni vsak postopek predelave, pri katerem se odpadne snovi ponovno predelajo v proizvode, materiale ali snovi za prvotni namen ali druge namene (Direktiva 2008/98/ES). Že danes je odpadni les pomembna surovina pri proizvodnji ivernih in vlaknenih plošč. Ostale možnosti ponovne uporabe so manj pomembne (Humar, 2003).

Prosto, nekontrolirano sežiganje odsluženega lesa, impregniranega s CCA ali CCB solmi je prepovedano, zaradi sproščanja strupenih plinov. Zlasti nevarni so arzenovi oksidi, ki nastajajo pri gorenju lesa, ki je impregniran s CCA zaščitnim sredstvom. Zato lahko termično uničenje izvajamo edino v posebnih, za to namenjenih kotlih s kvalitetnim filtriranjem dimnih plinov. Slabosti tega postopka uničenja sta predvsem zahtevnost in stroški postopka. V primeru sežiganja lesa, zaščitenega z organskimi kloriranimi ogljikovodiki ali policikličnimi aromatskimi spojinami, se v ozračje lahko sproščajo produkti, ki so nevarni. Med zelo nevarne sodijo dioksani, saj sežig ne poteka pri dovolj visokih temperaturah in ni prisotnega nikakršnega filtriranja dimnih plinov (Humar, 2003).

Bioremediacija je ena boljše raziskanih rešitev. Bistvo tega postopka je, da netopne težke kovine v odsluženem lesu z zakisanim z organskimi kislinami pretvorimo v topne, ki pa jih nato izperemo. Pri tem ima pomembno vlogo oksalna kislina, ki jo pri razkroju lesa izločajo glive rjave trohnobe (Humar in sod., 2001). Z reakcijo med kromom in oksalno kislino nastanejo kromovi oksalati, ki so topni in izpirljivi, medtem ko bakrovi oksalati niso topni in jih je mogoče izprati z raztopino amonijaka (Humar in sod., 2002).

Z elektrodializno remediacijo s CCA impregniranega odsluženega lesa so se podrobneje ukvarjali Ribeiro in sodelavci (2000). Toksične snovi so iz lesa odstranili s pomočjo električnega toka. Izločili so 93 % Cu, 95 % Cr in 99 % As iz žaganja v laboratorijskih pogojih. Kasneje so metodo preizkusili pri pogojih, primernejših industrijski rabi, dobili pa so podobne rezultate (Christensen in sod., 2006).

Kemična ekstrakcija se je razvila iz bioremediacije. Določene lesne glive proizvajajo organske kisline v tekočem mediju. Po filtraciji tekočega medija lahko supernatant uporabimo za izločanje anorganskih aktivnih učinkovin iz lesa. Prednost postopka je, da ni potrebno kontrolirati koncentracije biocidov v lesu, tako kot pri bioremediaciji, torej ga je lažje nadzorovati (Amartey in sod., 2007).

V zadnjih letih je vse več raziskav, ki so usmerjene v ponovno rabo z biocidi zaščitenega odsluženega lesa, z namenom izogniti se problemom pri ravnanju z odsluženim lesom. Ena izmed metod je utekočinjanje lesa, kjer lahko produkt uporabimo za različne namene, pri postopku pa ne vplivamo na emisije ogljikovega dioksida v lesu in les na nek način ponovno uporabimo.

2.2 DREVESNE VRSTE

Pri delu smo uporabili smrekove in bukove vzorce. Smrekove vzorce smo izpostavili glivam rjave trohnobe, bukove vzorce pa glivam bele trohnobe.

2.2.1 Smreka (*Picea abies* Karst.)

V severni Evropi in gorovjih srednje Evrope je smreka avtohtona drevesna vrsta, ki pa se je zaradi gospodarjenja z gozdovi razširila po celotnem kontinentu. Smrekov les ima neobarvano jedrovino, zato se beljava in jedrovina barvno ne ločita. Svež les diši po smoli. Les je večinoma rumenkastobel, v starosti tudi rumenkastorjav. Smolni žepki so pogost pojav. Les je relativno mehak, gostota je nizka do srednja, od 300 kg/m³ do 640 kg/m³. Les je kemično komajda aktiven zaradi nizke vsebnosti ekstraktivov.

Uporaba smrekovega lesa je raznovrstna in množična. Zelo pogosto ga uporabljamo kot gradbeni in konstrukcijski les za visoke in nizke gradnje. Zelo primeren je za proizvodnjo lesnih tvoriv in za proizvodnjo celuloze ter papirja. Pogosto se uporablja tudi za pohištvo. Resonančni les se uporablja za izdelavo inštrumentov (Čufar, 2006).

2.2.2 Bukev (*Fagus sylvatica* L.)

Bukev je v Sloveniji najbolj razširjen listavec in najpomembnejša drevesna vrsta. Uspeva po dolinah in sredogorjih zahodne, srednje in južne Evrope, vse do Kavkaza. Les bukve je rdečkastobel, nima obarvane jedrovine in je nedekorativnega izgleda. Bukovina ima visoko gostoto, od 490 kg/m^3 do 880 kg/m^3 . Les je zelo žilav in trden, malo tudi elastičen. Njegova prednost je, da ga je mogoče izjemno dobro kriviti. Uporaba lesa je zelo raznovrstna, pri čemer se uporablja masiven, krivljen ali vezan les. Odličen je za izdelavo železniških pragov, kot gradben in konstrukcijski les se uporablja predvsem pri srednje obremenjenih notranjih konstrukcijah. Uporablja se za proizvodnjo oplemenitenih lesnih tvoriv, skupaj z drugimi lesnimi vrstami tudi za pridobivanje celuloze (Čufar, 2006).

2.3 UTEKOČINJEN LES

Postopek, pri katerem zaradi reakcij z določenimi kemijskimi spojinami pride do razgradnje lesnih komponent, imenujemo utekočinjenje lesa. Utekočinjenje lahko dosežemo pod vplivom visokega tlaka in visoke temperature. Takšen tekoči les vsebuje velik delež ogljikovodikov, fenolov, plinov in težkih olj. Ugotovili so, da se les lahko utekočini ob prisotnosti različnih organskih topil, na primer pri temperaturi okoli $250 \text{ }^\circ\text{C}$ so se v 15 do 180 minutah lesni sekanci in lesna moka utekočinili z uporabo fenolov, bisfenolov, alkoholov, polihidričnih alkoholov in hidroksi etrov. Utekočinjenje lesa lahko dosežemo tudi pri nižji temperaturi ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) in normalnem tlaku ob prisotnosti kislinskih katalizatorjev in organskih topil (Tišler, 2002).

Načina, ki prevladujeta za utekočinjenja lesa, sta utekočinjenje s polioli in utekočinjenje s fenoli. Utekočinjenje lesa s polioli poteka ob prisotnosti kislinskih katalizatorjev kot sta H_3PO_4 in H_2SO_4 .

Utekočinjenje lesa s fenoli uspešno poteka v alkalnem mediju, kjer kot katalizator uporabimo NaOH. Pri tem je pomembno razmerje med količinami lesa, fenola in NaOH. Najboljše lastnosti so dosegli z razmerjem med količino lesa in količino fenola 3:7 pri 5 % deležu NaOH. Druga metoda utekočinjenja s fenoli je z uporabo kislinskih katalizatorjev kot sta H_3PO_4 in H_2SO_4 (Maldas in Shiraishi, 1996).

Uporabimo lahko različne polihidrične alkohole kot so glikoli (propilen glikol, etilen glikol, dietilen glikol) in kislinske anhidride (anhidrid ftalne kisline, anhidrid maleinske kisline) v kombinaciji z glikoli (Kržan in sod., 2005).

Poleg utekočinjenja lesa s polioli in fenoli so obravnavali tudi možnost utekočinjenja lesa z ionskimi tekočinami, ki jih dokaj enostavno pridobimo iz številnih anorganskih, organskih in polimernih snovi. Po končani reakciji utekočinjenja jih lahko odstranimo iz utekočinjene mešanice in ponovno uporabimo. Na takšen način so utekočinjali les z ionskimi tekočinami na osnovi imidazola in pri temperaturi 120 °C ter času reakcije 25 minut dosegli popolno utekočinjenje lesa (Honglu in Tiejun, 2006).

Ena izmed možnosti pri utekočinjenju lesa je tudi segrevanje z uporabo mikrovalovnega sevanja. Na takšen način lahko pri uporabi enostavnih glikolov (propilen glikol, etilen glikol, dietilen glikol) in organskih kislinskih anhidridov (anhidrid maleinske kisline, anhidrid ftalne kisline) z dodatkom fosforjeve(V) kisline kot katalizatorja, že v času 20 minut dosežemo popolno utekočinjenje lesa. Z večanjem moči in časa mikrovalovnega sevanja ter z večanjem dodatka fosforjeve(V) kisline se učinkovitost utekočinjenja lesa povečuje (Kržan in Kunaver, 2005).

Za utekočinjenje lesa lahko uporabimo tudi drevesno skorjo. Utekočinjali so jo s fenolom ob uporabi kislinskih katalizatorjev (H_2SO_4 , HCl) ter iz nje izdelali rezol smolo, katero so potem uporabili za izdelavo vlaknene plošče. Vlaknena plošča, izdelana iz utekočinjene skorje z uporabo H_2SO_4 , je imela zelo visoko upogibno trdnost ter majhen debelinski nabrek (Lee in Liu, 2003).

2.3.1 Uporaba utekočinjenega lesa

2.3.1.1 Fenol-formaldehidne smole

Če pri utekočinjenju lesa uporabimo fenol v kislem mediju in mu dodamo formaldehid, dobimo odlično novolak smolo. Prednost tega postopka je, da formaldehid deluje tako, da v smoli ni nezreaganega fenola. Obnašanje teh smol je v tekočem stanju podobno obnašanju komercialne novolak smole. Mehanske lastnosti utrjenih produktov iz utekočinjenega lesa fenol-formaldehidnih smol celo prekašajo komercialne fenolne smole (Tišler, 2002).

V kolikor les utekočinimo s fenolom v alkalnem mediju z dodatkom formaldehida, dobimo rezol smole, ki so dokaj viskozne. Pene, ki so jih izdelali iz takšne smole, so imele večjo gostoto in boljše mehanske lastnosti v primerjavi s penami, izdelanimi iz komercialnih rezol smol. Z namenom zmanjšanja gostote pene, so smolo iz utekočinjenega lesa mešali s komercialno rezol smolo, vendar so ugotovili da so se s tem poslabšale mehanske lastnosti (Lee in sod., 2002a).

2.3.1.2 Epoksidne smole

Nove vrste smol dobimo, kadar utekočinjen les reagira z epoksidnimi spojinami. Preverili so pogoje utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov. V preteklosti so les že utekočinjali z mešanico polietilen glikola in glicerola ter z dodatkom katalizatorja H_2SO_4 . Epoksidne komponente, ki so jih izbrali, so bile tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE), eten glikol diglicidil eter (EGDGE) in diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Utrjevalec je bil trieten tetramin (TETA). S spremembo pogojev so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjenega lesa (Kobayashi in sod., 2000).

Da bi izdelali epoksidne smole, so les utekočinjali tudi z rezorcinolom in katalizatorjem (H_2SO_4) in brez njega. Utekočinjenemu lesu so dodali epiklorohidrin in smolo sintetizirali po že znanem postopku izdelave epoksidnih smol. Takšne smole so izkazale dobre adhezivne in mehanske lastnosti (Kishi in sod., 2006).

2.3.1.3 Poliuretanske pene

Iz literature je moč razbrati, da so že uspeli izdelati biorazgradljive poliuretanske pene iz utekočinjenega lesa, utekočinjenega odpadnega papirja in škroba. Lastnosti izdelanih pen se bistveno niso razlikovale. Kot reagent so pri utekočinjenju uporabili mešanico polietilen glikola in glicerola ter kot katalizator žveplovo(VI) kislino z dodatkom diizocianata (MDI). Izdelane pene so imele dobre mehanske lastnosti in primerno gostoto (Lee in sod., 2002b).

2.3.1.4 Lepila

Izocianatna lepila na osnovi utekočinjenega lesa so že znan produkt. Zagotavljajo varno uporabo, trajnost ter reciklažo. Učinkovito lahko nadomestijo lepila na osnovi formaldehidnih smol. Les so utekočinili z mešanico polietilen glikola in glicerola z dodatkom katalizatorja (H_2SO_4) in dodali diizocianat (pMDI). To lepilo so potem uporabili za izdelavo vezane plošče. Testi suhih vzorcev so pokazali majhne emisije formaldehida in acetaldehida in dobro strižno trdnost (Tohmura in sod., 2005).

2.4 RAZKROJNI PROCES LESA

Les razkrajajo številni abiotični (neživi) in biotični (živi) dejavniki narave (slika 1).

Med abiotične dejavnike razkroja lesa štejemo:

- mehanske vplive (delovanje mehanskih sil (tlak, trenje in udarci))
- fizikalne vplive (visoke in nizke temperature, vlaga, veter, požari, dež, sneg, mraz, žled, atmosferska električna in ultravijolični žarki)
- kemijske vplive (delovanje močnih neorganskih kislin in baz, plinov, atmosferski kisik in prosti radikali)

Pomembnejši in številčnejši od abiotičnih dejavnikov so biotični dejavniki. Ti dejavniki, z izjemo požara, hitreje povzročajo spremembe in spadajo med naravne vzroke razkroja lesa. Povzročajo spremembe v notranjosti lesa in so pogosto neopazni. Med biotičnimi dejavniki so najpomembnejši insekti in glive. Ti živi organizmi uporabljajo les za svojo prehrano ali prebivališče in s tem povzročijo v lesu zelo hitre spremembe, ki se posledično odražajo v poslabšanju mehanskih in drugih relevantnih lastnosti lesa (Kervina-Hamović, 1990).



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

2.5 GLIVE

Glive, so eno izmed petih kraljestev živih bitij. Njihovo znanstveno ime je Fungi. Uvrščamo jih v samostojno kraljestvo večceličnih organizmov in po raznovrstnosti presegajo rastline. Predvidevamo, da jih je več kot 350.000 vrst, a opisanih je le okoli 75.000 vrst. Kraljestvo gliv je izredno obsežno. Obsega tako s prostim očesom nevidne organizme, kot so kvasovke in podobne glive ter plesni, sneti, rje in glive z betom in klobukom. So različnih oblik in

velikosti. Živijo na kopnem, v sladkih vodah, redkeje v morju. Njihov razvoj je polifiletski saj niso enotna skupina po razvoju.

Glive se samostojno prehranjujejo in so heterotrofni organizmi. Živijo lahko na račun živih organizmov kot paraziti (zajedavci) ali pa se hranijo z organskim materialom mrtvih organizmov kot gniloživke (saprofiti). Včasih pa lahko živijo v sožitju z drugimi organizmi kot simbiotični (npr. mikoriza).

Glive razgrajujejo organske ostanke rastlin in živali ter omogočajo kroženje snovi v naravi. Imenujemo jih razkrojevalci. Uporabljajo posebno obliko razkrojevanja in sicer ekstracelularno encimsko in neencimsko razgradnjo organskih snovi (lizotrofija), kar pomeni, da s pomočjo encimov razgradijo okuženo materijo in nato razgrajene produkte vsrkajo v celice za lastni metabolizem (Pohleven in Rosić, 2003).

Lesne glive lahko delimo na podlagi več kriterijev. Najbolj uveljavljena delitev je glede na barvo razkrojenega lesa.

2.5.1 Bela ali korozivna trohnoba

Skupina gliv, ki jih pogosto najdemo na lesu listavcev, razgrajujejo približno enako intenzivno glavni sestavini lesa (celulozo in lignin). Mehanske lastnosti lesa se po okužbi lahko močno poslabšajo že v nekaj tednih. Les se prelomi že pri majhni obremenitvi, zato se ga za konstrukcijske namene ne sme uporabljati. Gostota lesa se izrazito zmanjša zaradi razgradnje glavnih komponent. Povečuje se delež razkrojene mase, ki jo zapolnita zrak in/ali voda. V zadnji fazi razpade les na snope vlaken, zato nekateri belo trohnobo poimenujejo tudi korozivna vlaknasta trohnoba. Relativni delež celuloze v razkrojenem lesu z razgradnjo narašča. Zaradi delovanja oksidativnih encimov in bele barve celuloze postaja les svetlejši, zato ta razkroj imenujemo bela trohnoba. Pogostejša je pri listavcih, vendar o tem tipu trohnobe poročajo tudi pri iglavcih (Pečenko, 1987).

2.5.2 Rjava trohnoba

Glive, ki med okužbo lesa razkrajajo predvsem celulozo, povzročajo razkroj, imenovan rjava trohnoba. Pri tem narašča delež rjavkasto obarvanega oksidirane lignina, kar se odraža v rjavi barvi razkrojenega lesa. Takšen les razpoka in postane drobljiv, tako da ga lahko zdrobimo med prsti. Pri lesu, okuženem z glivami rjave trohnobe, že po nekaj tednih upadejo mehanske lastnosti, kasneje pa še njegova gostota. Pri razkrojenem lesu se izrazito poveča higroskopnost. Tovrsten tip trohnobe pogosteje najdemo na lesu iglavcev (Pečenko, 1987).

2.5.3 Mehka trohnoba ali soft rot

Na lesu, ki je izpostavljen visoki vlagi, se pojavlja mehka trohnoba. Povzročajo jo glive iz rodov *Deuteromycota* ali *Fungi imperfecti*, v nekaterih primerih pa tudi glive iz rodu *Ascomycota*, ki razgrajujejo predvsem celulozo v sekundarnem sloju lesne celice. Poškodbe, ki nastanejo na lesu, so podobne rjavi trohnobi, le da je videz lesa na koncu skoraj črn. Pri iglavcih je črno obarvanje kasnega lesa intenzivnejše, zato so letnice (branike) v zgodnejših stadijih razvoja mehke trohnobe izrazitejše kot pri zdravem lesu. Meje med zdravim in okuženim lesom so navadno ostro ločene (Pečenko, 1987).

2.5.4 Modrenje

Glive modrivke les obarvajo v modre ali sivo-modre odtenke. Vpliv na mehanske lastnosti lesa te glive je zanemarljiv. Lesa ne razgrajujejo, temveč se hranijo predvsem z vsebino parenhimskih celic. Večinoma prodirajo v lumne celic prek naravnih medceličnih povezav – pikenj, redkeje skozi odprtine, ki jih naredijo same. Poslabšanje mehanskih lastnosti lesa postane izrazito šele pri močno pomodrelem lesu listavcev z veliko količino tenzijskega lesa (Pečenko, 1987).

2.5.5 Plesni

Plesni povzročajo le površinsko obarvanje lesa v najrazličnejših barvnih odtenkih (črna, modra, rdeča, zelena, rožnata in siva). Znana je tudi specifična oblika in globina obarvanih madežev. Obarvanja, ki jih povzročajo plesni, so največkrat neenakomerno pikčasta, pegasta ali razporejena v madežih. Redkeje je obarvana celotna površina. Plesni na polizdelkih ne predstavljajo večje škode, saj je les po njihovi okužbi še vedno uporaben. Z brušenjem ali skobljanjem lahko madeže delno ali pa v celoti odstranimo. Na umetniško-zgodovinskih predmetih pa povzročajo veliko škodo (Pečenko, 1987).

3 MATERIALI IN METODE DE LA

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorc i lesa

Uporabili smo že vnaprej pripravljene vzorce dimenzij 25 mm × 15 mm × 50 mm, ki smo jih označili. Vzorc i so bili izdelani iz lesa smreke, s srednjo gostoto 450 kg/m³ in lesa bukve, s srednjo gostoto 700 kg/m³. Vzorc i so bili orientirani, brez vidnih napak in zračno suhi.

Pri delu nismo uporabili dejansko odsluženega lesa, ampak smo smrekovo skobljanje zmleli in ga impregnirali z biocidnim proizvodom CCB. Tako tudi niso bili upoštevani zunanji dejavniki, ki bi delovali na les v času izpostavitve (izpiranje zaščitnega sredstva, vpliv gliv, ...). Na ta način smo pridobili standarden vzorec, z znanimi lastnostmi. Za zaščito kontrolnih vzorcev smo uporabili utekočinjen nezaščiten zmlet les smrekovine.

3.1.2 Biocidni proizvod CCB

CCB pomeni okrajšavo za elemente baker, krom, bor, katerih spojine sestavljajo ta biocidni proizvod. Krom služi kot fiksirno sredstvo aktivnih učinkovin v les. Krom je v obliki šestvalentnih ionov, ki so kancerogeni. V stiku z lesom se kromovi šestvalentni ioni reducirajo v netoksično trivalentno obliko. Zaradi prisotnosti kroma je fiksacija zaščitnega sredstva v les zelo dobra. Ko je sredstvo fiksirano v les, je praktično nenevarno, vendar se pojavi problem, ko les razpade. Takrat krom zopet lahko preide v nevarno šestvalentno obliko (Pohleven in Petrič, 1992).

3.1.3 Testne glive

Za izvajanje testa smo uporabili glive prostotrosnice (*Basidiomycotina*), ki povzročajo belo ali rjavo trohnobo. Izolate kultur gliv smo dobili v banki gliv Delovne skupine za patologijo in zaščito lesa Oddelka za lesarstvo na Biotehniški fakulteti.

Uporabili smo naslednje izolate gliv:

- Bela trohnoba:
 - pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*)
 - ogljena kroglica (*Hypoxylon fragiforme*)

- Rjava trohnoba:
 - bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*)
 - navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

3.1.4 Reagent

3.1.4.1 Etilen glikol

Je brezbarvna, gosta, strupena tekočina brez vonja, ki se z vodo meša v poljubnem razmerju. Vrelišče ima pri temperaturi 197,8 °C, njegova gostota pa znaša 1,1134 g/cm³ (pri 20 °C). Uporablja se kot sredstvo za preprečevanje zmrzovanja hladilne tekočine v motorjih (antifriz), kot topilo, v proizvodnji poliestrskih vlaken in razstreliv, kot mehčalec v industriji plastičnih mas, kot zavorna tekočina in kot surovina za pridobivanje etrov in estrov. Lahko se uporablja kot nadomestek za glicerol (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001).

3.1.5 Katalizator

3.1.5.1 Žveplova(VI) kislina (H₂SO₄)

Žveplova(VI) kislina je brezbarvna, oljnata tekočina brez vonja in z gostoto 1,84 g/m³ (pri 20 °C). Tališče ima pri temperaturi 10,4 °C, vrelišče pa pri temperaturi 338 °C. Zanj je značilno, da je zelo higroskopska, odteguje vodo lesu, tekstilu, papirju, sladkorju, ki zato pooglenijo, močno razjeda tudi kožo. Z vodo se pri redčenju meša v vseh razmerjih, pri tem pa se močno segreje. Sodi med najpomembnejše kemijske surovine in je zelo močna kislina. Uporablja se za izdelovanje umetnih mas, gnojil, pralnih sredstev, emulgatorjev, eksplozivov, nekaterih barvil, zdravil, sulfatov, estrov, etrov, za luženje kovin, galvanske elektrolite, svinčene akumulatorje in še kje (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001; Kemija, 1976).

3.1.6 Opis uporabljenih gliv

3.1.6.1 Pisana ploskocevkica (*Trametes versicolor*)

Najdemo jo večinoma na lesu listavcev, predvsem na bukvi, pa tudi na iglavcih. Pogosta je na žaganem lesu, drogovih in stebrih. Povzroča tudi piravost. Optimalna pogoja za njeno rast sta relativno visoka vlažnost in temperatura okoli 26 °C. Poškodbe so vidne na lesu kot rjave do črne proge. Je substratna gliva, ki nima površinskega podgobja. Trosnjaki se pogosto prekrivajo kot strešniki in imajo obliko konzol, debelih do 3,0 mm, s premerom do 60 mm. Zgornji del je svilenega leska, rahlo dlakav, obarvan v koncentričnih conah rumenkaste, rjavkaste, rdečkaste, sivkaste, črnkaste in na robu belkaste barve (slika 2). Himenij (spodnja stran) je usnjat, bel oziroma rumenkasto bel, s finimi okroglimi porami, premera do 0,2 mm. Pod dlakavo površino leži značilen, zelo trd sloj temne barve (Pečenko, 1987).



Slika 2: Trosnjaki Pisane ploskocevke (foto: iz Bartho L., 2008)

3.1.6.2 Ogljena kroglica (*Hypoxylon fragiforme*)

Ogljena kroglica je ena redkih vrst gliv iz skupine zaprtotrosnic, ki povzroča belo trohnobo. Je zelo pogost primarni saprofit bukve in drugih listavcev. Na lesu povzroča piravost, to je netipična bela mozaična trohnoba oziroma obarvanje lesa v pasovih, ki so med seboj ločeni s temnimi črtami. Gliva je zelo agresivna, saj v laboratorijskih pogojih v 16 tednih razkroji povprečno 40 % mase bukovine, na lesu pa se lahko zadrži tudi več let. Trosnjaki imajo obliko čvrstih, trdih kroglic, premera od 2 mm do 9 mm (slika 3). Mlada plodišča vsebujejo učinkovine z baktericidnim in fungicidnim delovanjem. Lahko bi jo uporabili tudi za čiščenje s pesticidi onesnaženega okolja (bioremediacija) (Humar, 2009).



Slika 3: Ogljena kroglica (foto: iz Smith D., 2008)

3.1.6.3 Bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*)

V Evropi je precej razširjena tudi bela hišna goba. Pojavlja se kot razkrojevalka na lesenih izdelkih. Najdemo jo na lesu v stiku z zemljo (drogovi, pragovi ...) in na prostem (hlodovina v gozdu). Najpogosteje jo najdemo na vlažnem lesu iglavcev, zlasti če se vlaga nabira v obliki kapljic. Prisotna je lahko prav tako v prostorih, kjer prihaja do občasnega vlaženja (kopalnica), sopare (kuhinja) in talne vode (kleti). Na okuženi strani lesa se razvije belo podgobje, ki ohrani barvo tudi takrat, ko se goba postara. Podgobje se razrašča podobno kot ledene rože pozimi na steklu. Iz podgobja se razvijejo beli rizomorfi, ki so lahko debeli do 4,0 mm in

ostanejo prožni ter se ne lomijo niti takrat, ko so suhi. Trosnjaki so kožasti. Mladi so beli (slika 4), ko dozori pa porumenijo. Gliva raste v temperaturnem območju od 3 °C do 36 °C. Optimalna pogoja za razvoj bele hišne gobe sta temperatura vsaj 27 °C in vlaga lesa okoli 40 %. V laboratorijskih razmerah zraste podgobje tudi 12,5 mm dnevno. Bele hišne gobe prenesejo tudi do pet let trajajoče sušno obdobje in nato spet oživijo. Lahko je odporna na baker (Humar, 2008a).



Slika 4: Bela hišna goba (foto: iz Edman M., 2008)

3.1.6.4 Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

Tramovke so zelo razširjene v Evropi, Afriki, Severni Ameriki, Avstraliji in na Novi Zelandiji. Okužijo tako les iglavcev kot listavcev. Povzročajo rjavo trohno. Najdemo jih predvsem na lesnih konstrukcijah, mostovih, okenskih okvirjih ter zunanjih talnih oblogah. Trosnjaki so temno rumene barve. Lamelle so nepravilno razporejene in so nepravilnih oblik (slika 5). Trosi so cilindrični in brezbarvni. V začetku je klobuk temno rumen, s starostjo potemni in včasih tudi zbledi. Les, ki ga je okužila navadna tramovka, je na začetku rumen, v končni fazi razkroja pa je les rjav, lahko tudi rdeč. Optimalna temperatura za razvoj je med 26 °C in 35 °C, maksimalna pa 40 °C. Tudi po enem letu suhega stanja trosi ohranijo kaljivost. Poznana jo kot zelo nevarna razkrojevka stavbnega pohištva (Humar, 2008b).



Slika 5: Navadna tramovka (foto: iz Terry S., 2013)

3.2 METODE

3.2.1 Mletje smrekovega skobljanja

Smrekove skobljance smo zmleli na drobilnem stroju Retsch SM 2000 (slika 6). Uporabili smo sito z 1 mm velikimi odprtinami (slika 7). Zmleli smo 1 kg skobljanja, ki smo ga uporabili najprej za impregnacijo s CCB zaščitnim sredstvom, nato pa za utekočinjenje, ter 1 kg skobljanja, ki smo ga uporabili za utekočinjenje nezaščitenega lesa.



Slika 6: Drobilni stroj RETSCH 2000



Slika 7: Drobilna glava s sitom

3.2.2 Impregnacija zdrobljenega produkta s CCB zaščitnim sredstvom

V 1000 mL destilirane vode smo primešali 18 g zmesi CCB in vse skupaj postavili na magnetno mešalo, kjer smo dobro premešali. Čas mešanja je bil 15 minut. Nato smo dolili še 3000 mL destilirane vode in ročno premešali. V kovinsko korito smo stresli 1 kg zmletega produkta in dolili impregnacijsko sredstvo tako, da je les plaval v vodi (slika 8). Les smo namakali 24 ur, da so se aktivne učinkovine absorbirale v les. Vse skupaj smo večkrat temeljito premešali.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

Po 24 urah smo korito postavili v sušilnik (60 °C) za tri dni, da je fiksacija kromovih soli potekla hitreje ter da je izhlapela vsa destilirana voda. Zadnji dan smo temperaturo dvignili na 103 °C. Visoka temperatura je pospešila reakcijo biocidov z lesom, ter redukcijo kromovih spojin.



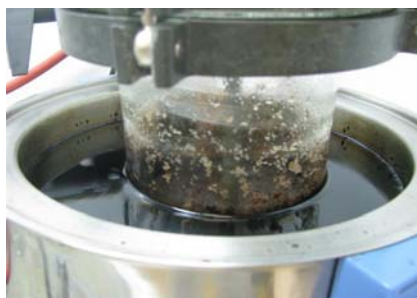
Slika 8: Korito z impregniranim lesom

3.2.3 Postopek utekočinjenja lesa, zaščitenega s CCB – optimizacija

Ker biocidne učinkovine lahko vplivajo na potek reakcije utekočinjanja, smo najprej izvedli postopek optimizacije in ugotovili optimalni čas, v katerem pride do utekočinjenja. Oljno kopel smo nastavili na 170 °C. V reaktor smo zatehtali 300 g etilen glikola, 100 g suhega lesa, zaščitenega s CCB, 9 g žveplove(VI) kisline in premešali. Reaktor smo vpeli na stojalo s posebnimi držali. Vstavili smo mešalo, dodali tesnilo in ga skozi odprtino v pokrovu reaktorja vpeli v mešalno napravo. Pokrov z dodatnimi odprtinami za odvzemanje vzorcev, določanje stranskih produktov in dovajanje kemikalij smo pritrdili na reaktor z vijaki (slika 9). S termometrom smo preverili temperaturo olja. Reaktor smo spustili v oljno kopel, počakali pet minut, da se je zmes segrela in pričeli z mešanjem (približno 450 vrt/min) (slika 10). Začeli smo meriti čas. Nastavili smo cev za določanje stranskih produktov in čašo, kjer se je zbiral kondenzat.



Slika 9: Sestavljena aparatura za utekočinjanje lesa



Slika 10: Reaktor v oljni kopeli

Ko je bila zmes nekoliko tekoča, smo zabeležili čas in vzeli prvi vzorec. Vzorce smo jemali vsakih 15 minut. Vsak vzorec, ki smo ga vzeli, smo stekali in prefiltrirali preko filtrirnega papirja z velikostjo rež od 20 μm do 30 μm , ki smo ga predhodno posušili in stekali na štiri decimalna mesta natančno. Tehtali smo na tehtnici SARTORIUS (slika 11).



Slika 11: Tehtnica SARTORIUS

Za izpiranje vzorca smo uporabili dioksan in destilirano vodo. V nekaterih primerih smo uporabili dva, tri ali štiri filtrirne papirje. Ostanek na filtrirnem papirju, ki se ni raztopil, smo nato posušili pri temperaturi $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$, do konstantne mase (slika 12).

Po sušenju smo filtrirni papir ponovno stekali in izračunali delež suhega ostanka po naslednji formuli:

$$m_{\text{ost.}} = m_{\text{sk.}} - m_{\text{filt.papir}} \quad \dots (1)$$

$$\%_{\text{ost.}} = m_{\text{ost.}} / m_{\text{vz.}} \times 100 \quad \dots (2)$$

Pri čemer je:

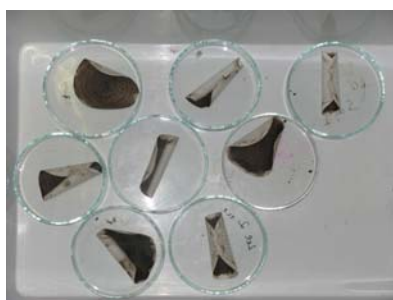
$m_{\text{ost.}}$ masa suhega ostanka (g)

$m_{\text{sk.}}$ skupna masa filtrirnega papirja in ostanka (g)

$m_{\text{filt.papir}}$ masa filtrirnega papirja (g)

% ost. delež suhega ostanka (%)
 m_{vz.} masa odvzetega vzorca (g)

Izračunali smo deleže utekočinjenih odvzetih produktov, in določili čas, pri katerem je bil delež največji (130 min). Ta čas smo nato uporabili pri naslednjem postopku utekočinjanja. Optimizacijo smo ponovili dvakrat zato, da smo dobili bolj natančne rezultate, ki smo jih lahko primerjali. Obakrat smo dobili največji delež utekočinjenega odvzetega produkta pri času 130 minut, zato smo ta čas uporabili pri nadaljnjem utekočinjenju.



Slika 12: Posušeni ostanki na filtrirnem papirju

Postopek utekočinjanja nezaščitenega lesa – optimizacija

Zgoraj opisani postopek smo ponovili, s to razliko, da smo uporabili 100 g nezaščitenega lesa.

3.2.4 Postopek kuhanja etilen glikola in žveplove(VI) kisline

Zgoraj opisani postopek smo ponovili tudi tako, da nismo izvedli optimizacije, uporabili pa smo samo etilen glikol in žveplove(VI) kislino, brez lesa. Nekaj kontrolnih vzorcev smo impregnirali samo s tem produktom, to pa zato, da smo ugotavljali vpliv etilen glikola in žveplove(VI) kisline na rast gliv.

3.2.5 Impregnacija vzorcev in kondicioniranje

V čaše smo zložili po 18 vzorcev, 9 smrekovih in 9 bukovih, jih pokrili s plastično mrežico ter obtežili (slika 13). Impregnirali smo jih z raztopinami utekočinjenega lesa (UL), kjer je razmerje med utekočinjenim CCB lesom in destilirano vodo znašalo: 1:3, 1:9, 1:27, 1:50, 1:100. Vzorce smo prelili z impregnacijskim sredstvom tik preden smo jih vstavili v komoro, saj so se hitro pojavile usedline. Vakuimirali smo v vakuumsko – tlačni komori Kambič (slika 14) in sicer 20 minut pri 92 % vakuumu. Potem smo tlak dvignili na 8 bar in počakali 90 minut.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

Na koncu je sledilo še 5 minutno vakuumiranje pri 92 % vakuumu. Med postopkom smo opazovali dogajanje v komori, saj je obstajala nevarnost da zaščitno sredstvo zavre. Po končanem postopku smo vzorce pustili v čašah še dve uri, nato pa smo jih pobrali iz čaš, jih očistili in stehali ter izračunali mokri navzem.



Slika 13: Vzorci, pripravljani za impregnacijo z različnimi razmerji UL, impregniranega s CCB in destilirano vodo



Slika 14: Vakuumsko – tlačna komora Kambič

3.2.6 Rentgenska fluorescenčna analiza (XRF)

Osnova metode temelji na vzburjanju atomov in nato relaksaciji vzbujenega atoma. V procesu relaksacije (prehod atoma v osnovno stanje) odda vzbujen atom sprejeto energijo kot fluorescenčno oziroma karakteristično sevanje, kar neposredno služi za določanje kvalitativne in kvantitativne sestave vzorcev (Humar, 2007).

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

Največja prednost XRF je, da za analizo ne zahteva drage in dolgotrajne priprave vzorcev (slika 15). Dovolj je majhen del lesa in že lahko ugotovimo s kakšno sestavo anorganskih snovi je bil les impregniran (Humar, 2007).



Slika 15: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF)

3.2.6.1 Priprava vzorcev za analizo XRF

Vzorci smo izdelali iz zdrobljenega smrekovega lesa, ki je bil impregniran z zaščitnim sredstvom CCB (slika 16). V stiskalnici Chemplex smo produkt stisnili s tlakom 12 ton in po petih minutah je bil vzorec pripravljen za analizo (slika 17).



Slika 16: Vzorec za analizo XRF



Slika 17: Stiskalnica Chemplex

3.2.6.2 Postopek analize XRF

V rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF) smo vstavili vzorce in izbrali želen postopek analize (slika 18). Najprej smo določili trem vzorcem vsebnost bakra z analizo Cu v lesu 1 – 5000 ppm. Nato smo z analizo Wood Preservatives določili še vsebnost CrO_3 , CuO in As_2O_5 .



Slika 18: Ekran XRF

3.2.7 SIST EN 113 - test določanja odpornosti imp. lesa proti glivam

S tem testom smo ugotavljali odpornost lesa proti lesnim glivam. Na hranilna gojišča smo postavili vzorce, zaščitene z različnimi razmerji utekočinjenega lesa, impregiranega s CCB in destilirane vode. Gojišča smo okužili (inokulirali) z glivami in vzorcem po izpostavitvi določili vlažnost in izgubo mase. Test določa, da morajo kontrolni vzorci vedno izgubiti več kot 30 % svoje mase, zaščiteni pa manj kot 3 % svoje mase.

3.2.7.1 Priprava hranilnega gojišča

Hranilna gojišča za glive smo pripravili v steklenih kozarcih volumna 500 mL. Pokrovi so imeli luknje, ki smo jih zaprli z vato in s tem omogočili glivam prisotnost kisika. Kozarce in pokrove smo razkužili z etanolom. Nato smo pripravili hranilno gojišče, uporabili smo Potato Dextrose Agar – (PDA, Difco) po navodilih proizvajalca, ki predpisuje 39 g PDA na 1 liter destilirane vode. V čašo smo zatehtali 78 g PDA in dolili 0,5 L destilirane vode. Nato smo dobro premešali, da se je PDA lepo raztopil. Mešanico smo vlili v posodo s preostalo destilirano vodo, ki je bila na grelniku in vseskozi mešali dokler ni zavrelo, nakar smo odstavili in še vroče hranilno gojišče prelili v kozarce, približno 50 mL v vsakega (slika 19). Enkratno kuhanje je zadoščalo za 50 kozarcev, zato smo postopek ponovili še štirikrat.



Slika 19: Hranilno gojišče



Slika 20: Brezprašna komora

Kozarce s pokrovi in hranilnim gojiščem smo sterilizirali v avtoklavu 45 min pri temperaturi 121 °C in tlaku 1,5 bar. Potem smo še vroče kozarce prestavili iz avtoklava v laminarij (brezprašna komora) in jih 10 min obsevali z UV svetlobo (slika 20). Na ohlajeno hranilno gojišče smo položili sterilizirano plastično mrežico in jih inokulirali (okužili) z izbrano kulturo micelija gliv. Za vsako vrsto glive smo pripravili po 63 kozarcev. Inokulirane kozarce smo za teden dni postavili v rastno komoro z optimalnimi pogoji, temperaturo 25 °C in 80 % relativno zračno vlažnostjo.

3.2.7.2 Izpostavitve vzorcev glivam

Suhe impregnirane in kontrolne vzorce smo najprej 45 min sterilizirali v avtoklavu ($T = 121$ °C, $P = 1,5$ bar), nato pa smo jih dali v brezprašno komoro. Po enem dnevu smo jih vstavili v kozarce z micelijem, preraslim hranilnim gojiščem. V vsak kozarec smo najprej vstavili plastično mrežico, ki preprečuje direkten stik vzorcev s hranilnim gojiščem, potem pa na mrežico po dva vzorca, impregniranega in kontrolnega. Glivam rjave trohnobe smo izpostavili smrekove vzorce, glivam bele trohnobe pa bukove vzorce. Vzorce smo nato za 16 tednov izpostavili optimalnim rastnim pogojem (slika 21). Po preteku te dobe smo vzorce izolirali, jih očistili in stehali. Potem smo jih dali v sušilnik in določili maso v absolutno suhem stanju in izračunali vlažnost in izgubo mase.



Slika 21: Kozarec z okuženima vzorcema po 16 tednih v komori

3.2.7.3 Določanje izgube mase vzorcev

Za določanje povprečne izgube mase smo najprej vsak impregniran vzorec pred izpostavitvijo glivam posušili do absolutne suhosti, ga postavili v eksikator, da se je ohladil in ga stehali (slika 22). Nato smo ga izpostavili izbranim glivam razkrojevalkam.

Po 16 tednih smo vzorce ponovno posušili do absolutne suhosti in jih stehali (slika 23).

Izgubo mase smo določili s pomočjo naslednje formule:

$$m_{\text{izgub}} = m_1 - m_2 / m_1 \quad \dots (3)$$

Pri čemer je:

m_{izgub} izguba mase vzorca (%)

m_1 masa absolutno suhih impregniranih vzorcev (g)

m_2 masa absolutno suhih okuženih vzorcev v (g)



Slika 22: Impregniran vzorec pred izpostavitvijo glivam razkrojevalkam

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 23: Impregniran vzorec po izpostavitvi glivam razkrojevalkam

3.2.7.4 Določanje vlažnosti vzorcev

Vzorci smo po izpostavitvi glivam razkrojevalkam očistili in jih stehtali. Nato smo jih posušili do absolutne suhosti in jim ponovno določili maso. Tako smo dobili potrebne podatke za določitev vlažnosti.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 UTEKOČINJENJE SMREKOVEGA LESA - OPTIMIZACIJA

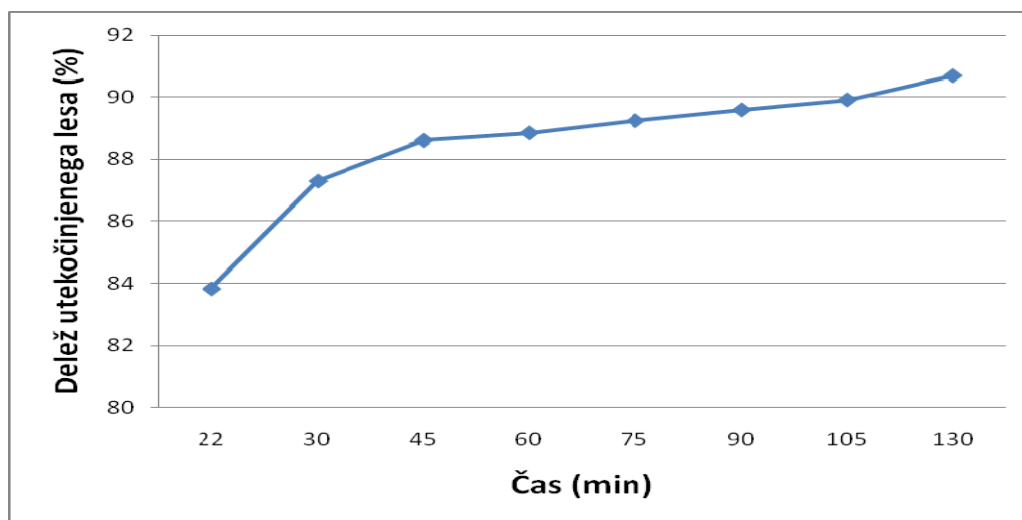
Namen postopka optimizacije je bil ugotoviti, pri katerem času je delež utekočinjenega lesa največji.

Razmerje med lesom in etilen glikolom je bilo zastavljeno konstantno in sicer 1:3.

V reaktor smo dodali naslednje reaktante:

- $m_{EG} = 300$ g
- $m_{LESA} = 100$ g
- $m_{H_2SO_4} = 9$ g

Pri času 22 minut je znašal delež utekočinjenega produkta 83,8 %, pri času 30 minut pa že 87,3 %. Nato je delež utekočinjenega lesa postopoma naraščal do časa 130 min, kjer je znašal delež 90,7 % (slika 24).

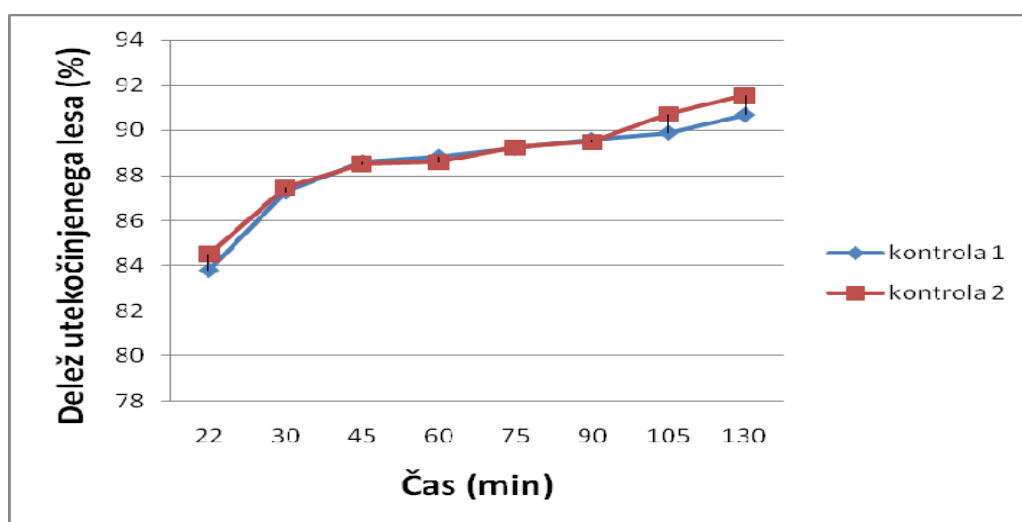


Slika 24: Vpliv časa na delež utekočinjenega lesa nezaščitene smrekovine

Postopek smo ponovili še enkrat, za primerjavo rezultatov. Dobili smo precej primerljive rezultate (slika 25). Pri času 22 min je znašal delež utekočinjenega produkta 84,5 %, kar je slabo odstotno točko več kot pri prvi optimizaciji. Pri času 130 min je razlika znašala ponovno eno odstotno točko.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

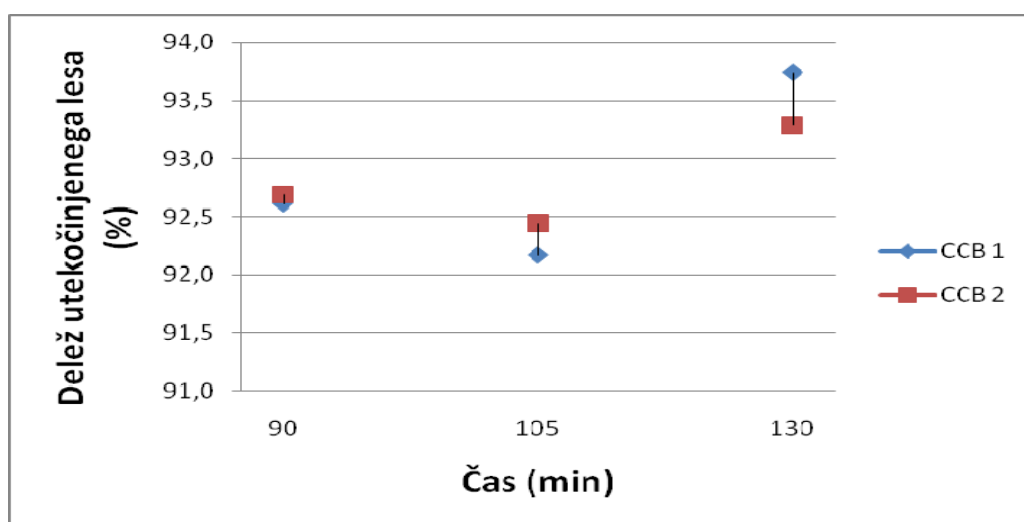


Slika 25: Vpliv časa na delež utekočinjenega lesa nezaščitenih smrekovine. Primerjava dveh poizkusov.

4.2 UTEKOČINJENJE SMREKOVEGA LESA, IMPREGNIRANEGA Z BIOCIDNIM PROIZVODOM CCB

V drugem delu optimizacije nas je zanimalo, kako na utekočinjenje vpliva prisotnost biocidnih učinkovin. Razmerje med lesom, zaščitenim s CCB in etilen glikolom je bilo 1:3. Uporabili smo isto recepturo kot pri utekočinjenju neimpregniranega lesa. Ker je pripravek CCB kisel (pH komercialnega pripravka je okoli 3 (Humar in sod., 2005)), smo pričakovali razlike pri utekočinjenju, predvsem glede izkoristka, vendar bistvenih razlik nismo opazili. Pri prvih dveh utekočinjenjih smo ugotovili, da je delež odvzetega produkta največji pri času 130 minut, zato smo v tem primeru vzorčili samo pri času 90 min, 105 min in 130 min.

Pri času 90 min je znašal delež utekočinjenega produkta 92,6 % nato je nekoliko padel pri času 105 min na 92,2 %. Po 130 min je znašal delež utekočinjenega produkta 93,7 %.



Slika 26: Vpliv časa na delež utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB. Primerjava dveh poizkusov.

Postopek smo ponovili za primerjavo rezultatov. Dobili smo zelo podobne vrednosti (slika 26). Pri času 90 min ni bilo odstopanja. Pri času 105 min je delež ponovno nekoliko padel. Pri času 130 min smo izračunali delež odvzetega produkta 93,3 %, kar je 0,4 odstotne točke manj kot pri prejšnjem utekočinjenju.

4.3 POVPREČNA VLAŽNOST VZORCEV PO IZPOSTAVITVI GLIVAM

Po 16 tednih smo vzorce izolirali, očistili in stehali. Nato smo jih dali v sušilnik in določili maso v absolutno suhem stanju.

Na podlagi naslednje formule smo izračunali vlažnosti:

$$\eta = ((m_1 - m_2) / m_2) \times 100 \quad \dots (4)$$

Pri čemer je:

η vlažnost vzorca po 16 tednih v komori (%)

m_1 masa impregniranih vzorcev po 16 tednih v komori (g)

m_2 masa absolutno suhih impregniranih vzorcev po 16 tednih v komori (g)

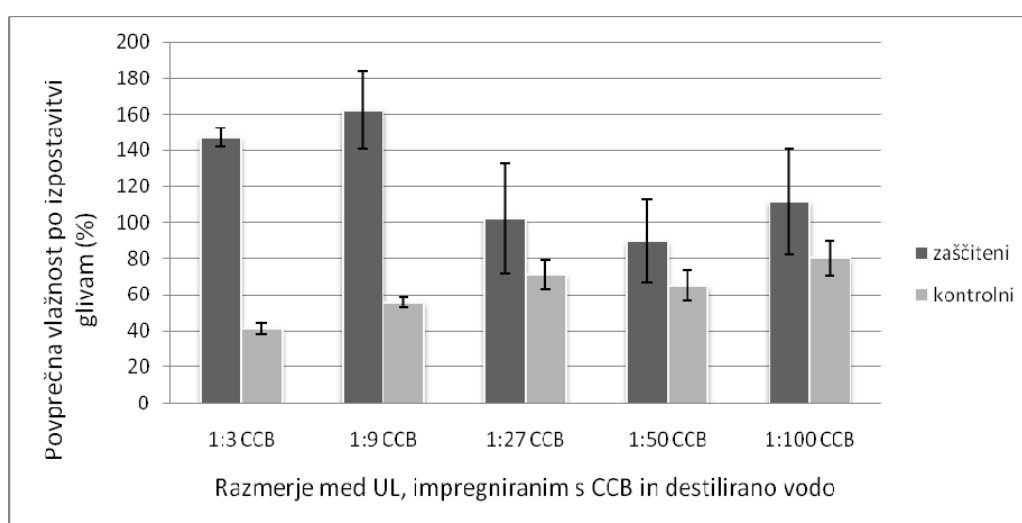
4.3.1 Povprečna vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Gloeophyllum trabeum*

Zaščiteni vzorci, ki smo jih impregnirali z različnimi razmerji UL, impregniranega s CCB, so imeli vsi višjo vlažnost od kontrolnih, v povprečju za 60 odstotnih točk.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

Izstopata razmerji 1:3 in 1:9, med utekočinjenim lesom, impregniranim s CCB in destilirano vodo. Tu smo ugotovili v povprečju 106 odstotnih točk višjo vlažnost lesa, kot pri kontrolnih vzorcih pri istih razmerjih (slika 27). Kot so ugotovili že Mantanis in sodelavci (1994), prisotnost etilen glikola v utekočinjenem lesu povzroča nabrekanje lesa. Iz tega lahko sklepamo, da je pri višjih koncentracijah več etilen glikola, kar vpliva na vlažnost posameznih vzorcev.

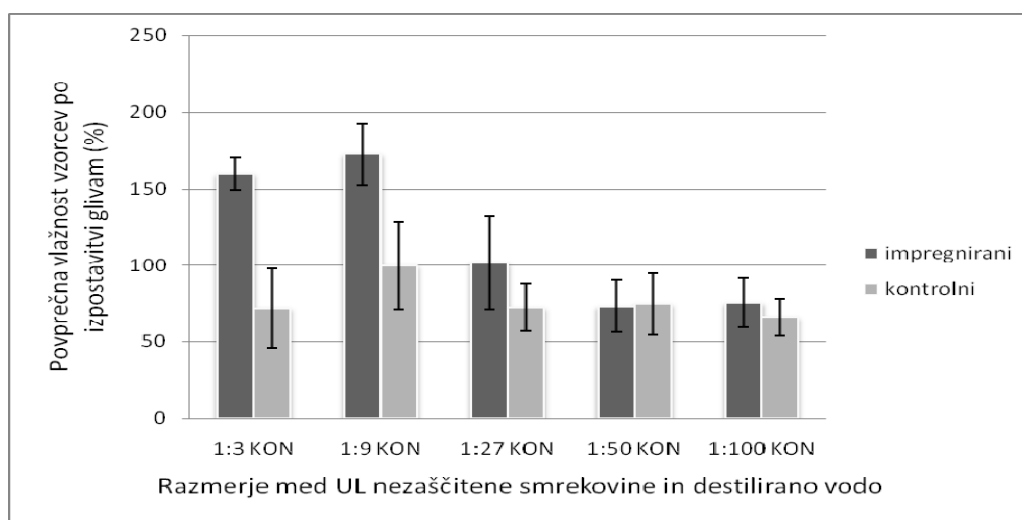


Slika 27: Vpliv impregnacije smrekovine z utekočinjenim lesom iz CCB zaščitenega lesa, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Gloeophyllum trabeum*. Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode.

Rezultate smo primerjali z rezultati pri vzorcih, ki smo jih impregnirali z nezaščitenim UL smrekovine (KON). Nismo opazili bistvenih razlik, nekoliko izstopa razmerje 1:50 KON (en del UL nezaščitenega smrekovine, 50 delov destilirane vode), kjer je bila vlažnost med impregniranimi in kontrolnimi vzorci primerljiva (slika 28).

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 28: Vpliv impregnacije smrekovine z utekočinjenim lesom nezaščitenega smrekovine, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Gloeophyllum trabeum*. Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode.

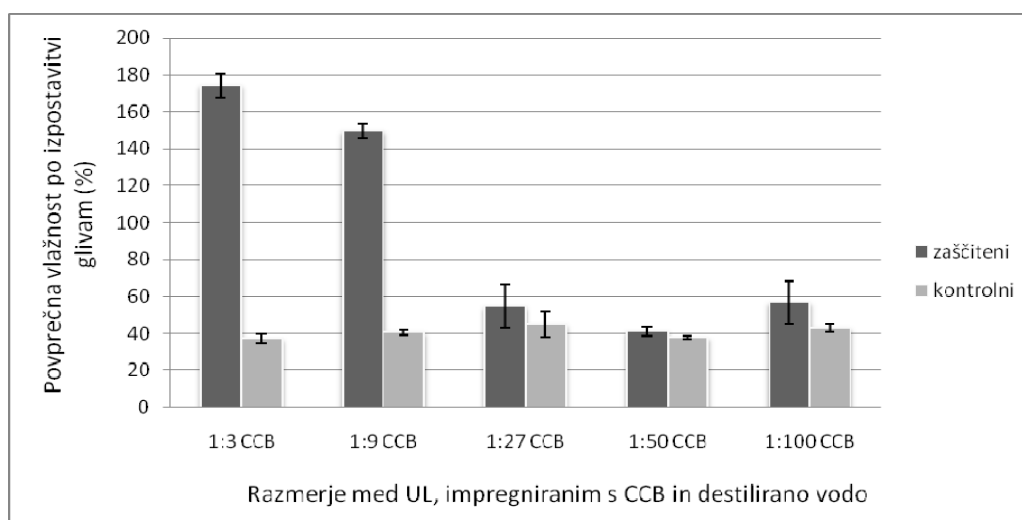
4.3.2 Povprečna vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Antrodia vaillantii*

Tudi pri vzorcih, izpostavljenih beli hišni gobi, izstopata razmerji 1:3 CCB in 1:9 CCB. V prvem primeru imajo zaščiteni vzorci kar 137 odstotnih točk višjo vlažnost od kontrolnih (slika 29). Pri koncentraciji 1:9 CCB je bila vlažnost zaščitenih vzorcev v primerjavi z vlažnostjo kontrolnih nekoliko manjša in sicer je znašala 109 odstotnih točk. Znova opazimo vpliv etilen glikola. Pri ostalih koncentracijah je minimalna razlika med zaščitenimi in kontrolnimi vzorci – v povprečju znaša približno 10 odstotnih točk.

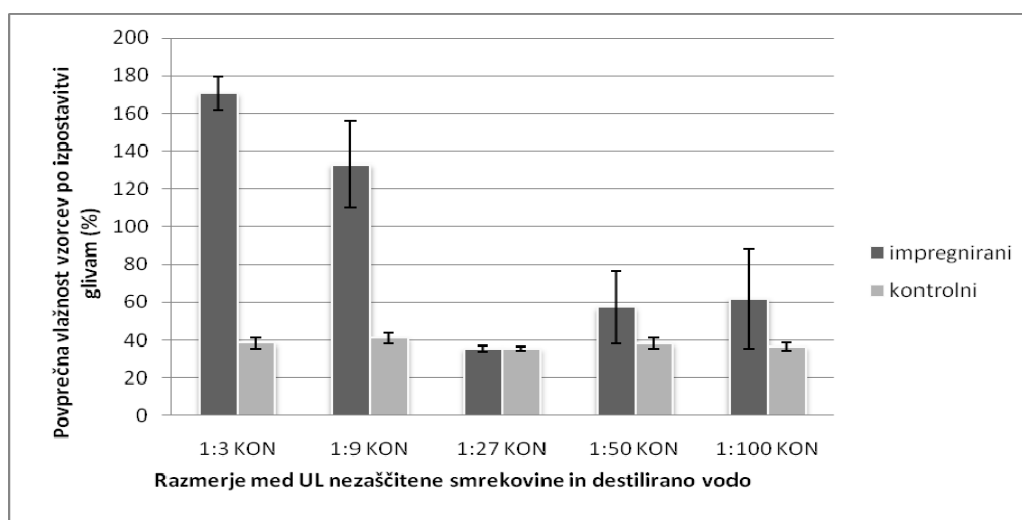
Če primerjamo vzorce, ki smo jih impregnirali z UL, ki je vseboval biocid CCB in vzorce, ki smo jih impregnirali z nezaščitenega smrekovino, ne ugotovimo bistvenih razlik. Manjše odstopanje opazimo pri razmerju 1:27 KON, kjer sta vlažnosti impregniranih in kontrolnih vzorcev povsem primerljivi (slika 30).

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 29: Vpliv impregnacije smrekovine z utekočinjenim lesom iz CCB zaščitenega lesa, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Antrodia vaillantii*. Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode.

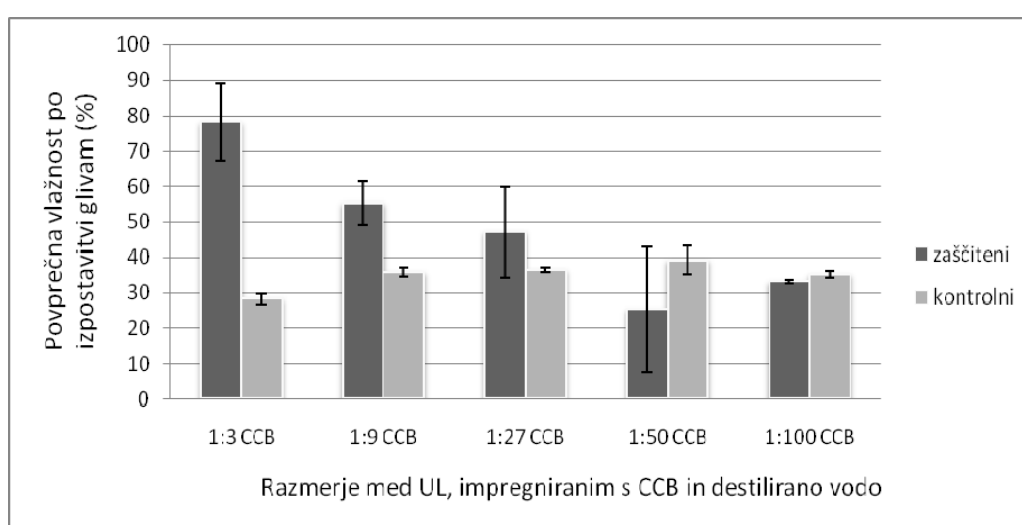


Slika 30: Vpliv impregnacije smrekovine z utekočinjenim lesom nezaščitenega smrekovine, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Antrodia vaillantii*. Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode.

4.3.3 Povprečna vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Trametes versicolor*

Opazili smo, da imajo pri razmerjih 1:50 CCB in 1:100 CCB kontrolni vzorci nekoliko višjo vlažnost od zaščitenih. Razlika je bila okoli 8 odstotnih točk. Pri nižji koncentraciji je delež etilen glikola manjši, kar ima velik vpliv na vlažnost vzorcev. Pri prvih treh koncentracijah so imeli zaščiteni vzorci v povprečju 27 odstotnih točk višjo vlažnost od kontrolnih (slika 31).

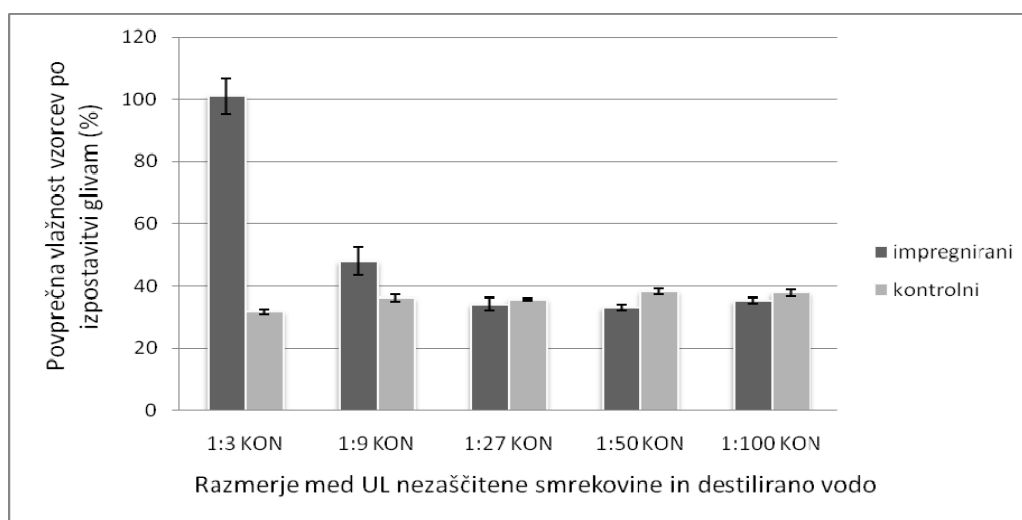
Vzorci, zaščiteni z UL nezaščitene smrekovine, so imeli pri razmerjih 1:27 KON, 1:50 KON in 1:100 KON zelo podobno vlažnost. Razlika je znašala 3 odstotne točke (slika 32).



Slika 31: Vpliv impregnacije bukovine z utekočinjenim lesom iz CCB zaščitenega lesa, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Trametes versicolor*. Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

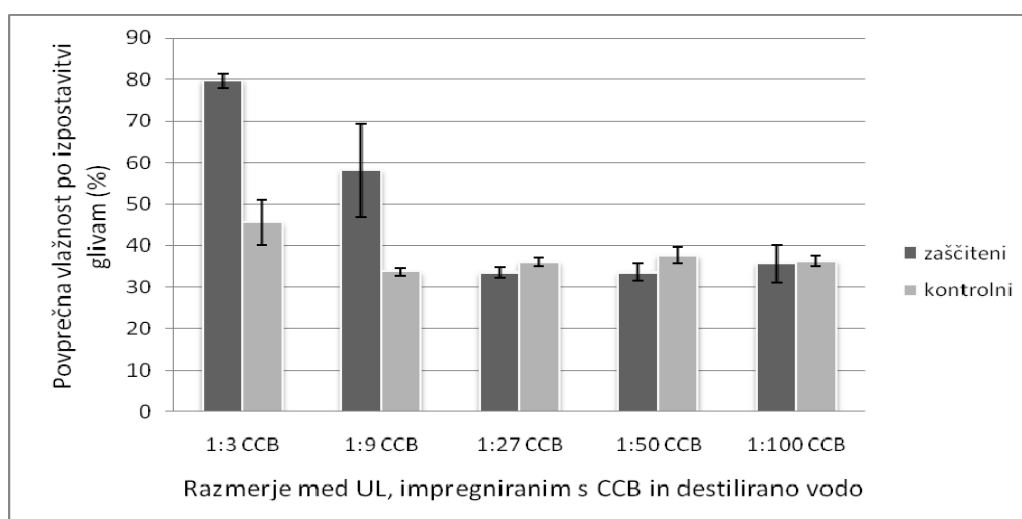
Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 32: Vpliv impregnacije bukovine z utekočinjenim lesom nezaščitenih smrekovine, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Trametes versicolor*. Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode.

4.3.4 Povprečna vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Hypoxylon fragiforme*

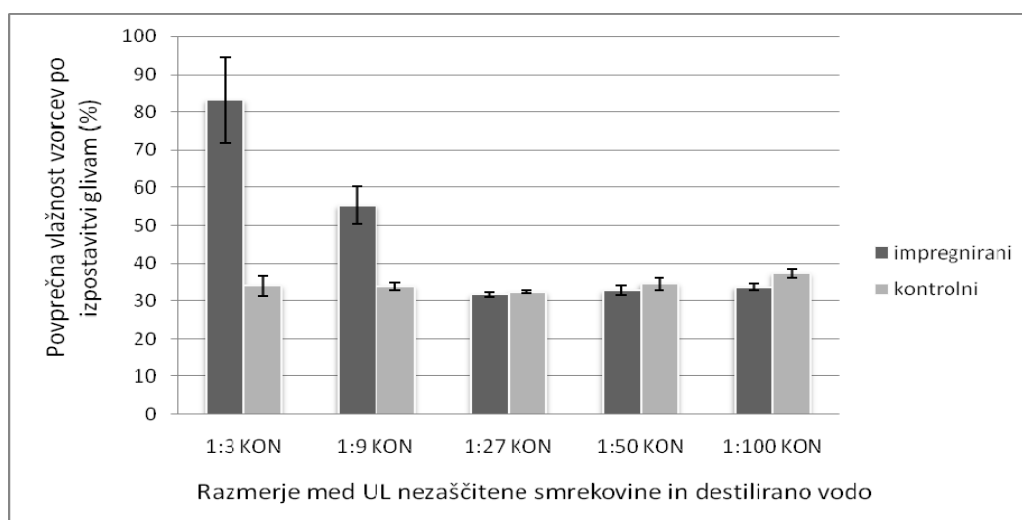
Pri vzorcih, izpostavljenih glivi *Hypoxylon fragiforme* smo opazili, da je z nižjo koncentracijo vlažnost padala. Pri koncentracijah 1:27 CCB, 1:50 CCB in 1:100 CCB je bila vlažnost zaščitene in kontrolne vzorcev primerljiva. Razlika je znašala zgolj 3 odstotne točke (slika 33). Podobno velja za vzorce, zaščitene z UL nezaščitenih smrekovine (slika 34).



Slika 33: Vpliv impregnacije bukovine z utekočinjenim lesom iz CCB zaščitene lesa, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Hypoxylon fragiforme*. Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 34: Vpliv impregnacije bukovine z utekočinjenim lesom nezaščitenega smrekovine, na povprečno vlažnost vzorcev, izpostavljenih glivi *Hypoxylon fragiforme*. Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode.

4.4 POVPREČNA IZGUBA MASE VZORCEV

Kot smo že omenili, smo izgubo mase določali gravimetrično in jo izrazili v odstotkih. Vzorci so bili glivam izpostavljeni 16 tednov, kot predpisuje standard SIST EN 113.

4.4.1 Povp. izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Gloeophyllum trabeum*

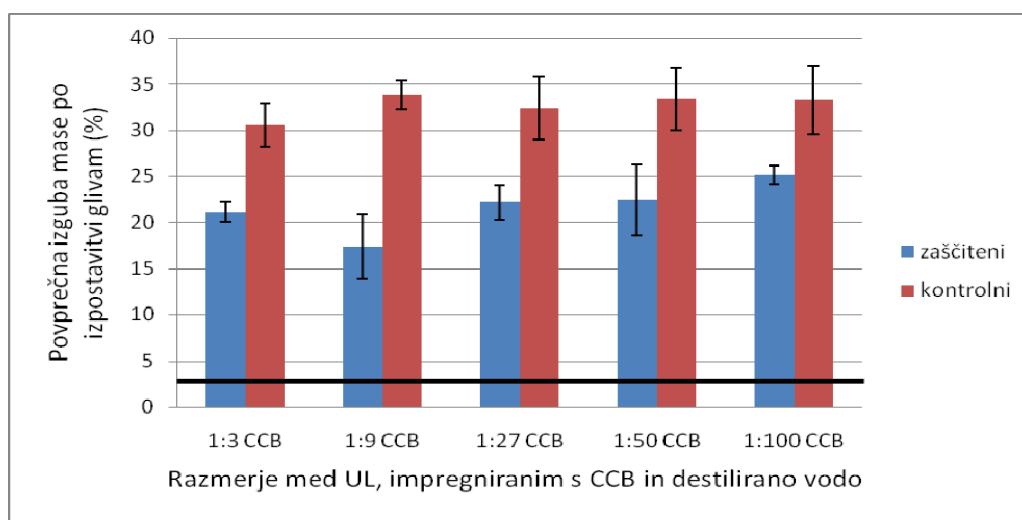
Vzorci smo zaščitili z različnimi razmerji utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in destilirane vode. Kontrolni vzorci so v povprečju izgubili 11 odstotnih točk več mase kot zaščiteni vzorci. Najmanj mase so izgubili vzorci, zaščiteni z razmerjem 1:9 CCB in sicer 17,4 %, medtem ko so ravno ti kontrolni vzorci izgubili največ mase 33,8 %. Koncentracija 1:9 CCB za odtenek izstopa in je bila najbolj učinkovita (slika 35).

Zaščiteni vzorci so izgubili manj mase od kontrolnih, vendar ne toliko, da bi impregnacijsko sredstvo zadostilo zahtevam standarda SIST EN 113. Standard določa, da izguba mase ne sme presegati 3 % mase suhega impregniranega vzorca pred izpostavitvijo (slika 35).

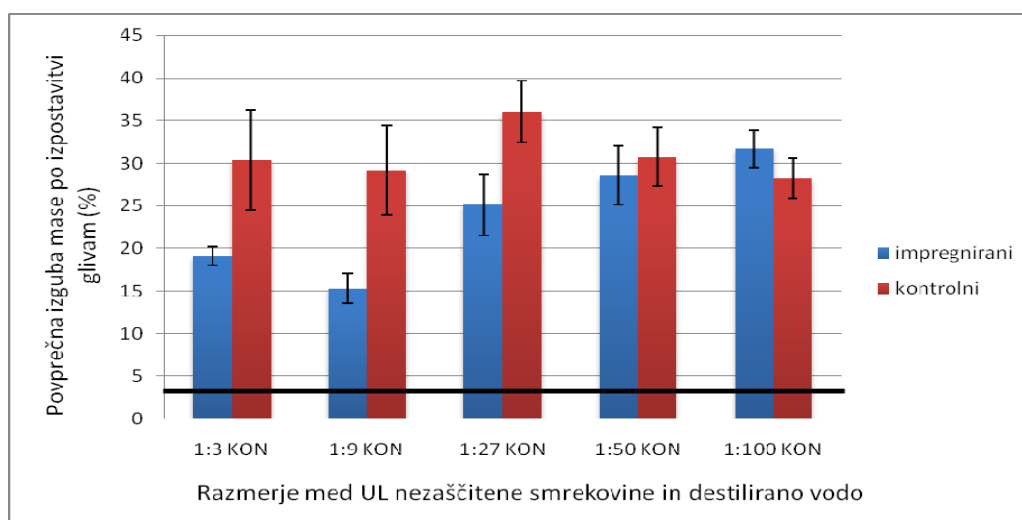
Pri razmerju 1:27 KON (1 del UL nezaščitenega smrekovine, 27 delov destilirane vode), smo zabeležili največjo izgubo mase vzorca, ki je znašala 36 % (slika 36).

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 35: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Gloeophyllum trabeum*. Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.



Slika 36: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Gloeophyllum trabeum*. Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.

4.4.2 Povp. izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Antrodia vaillantii*

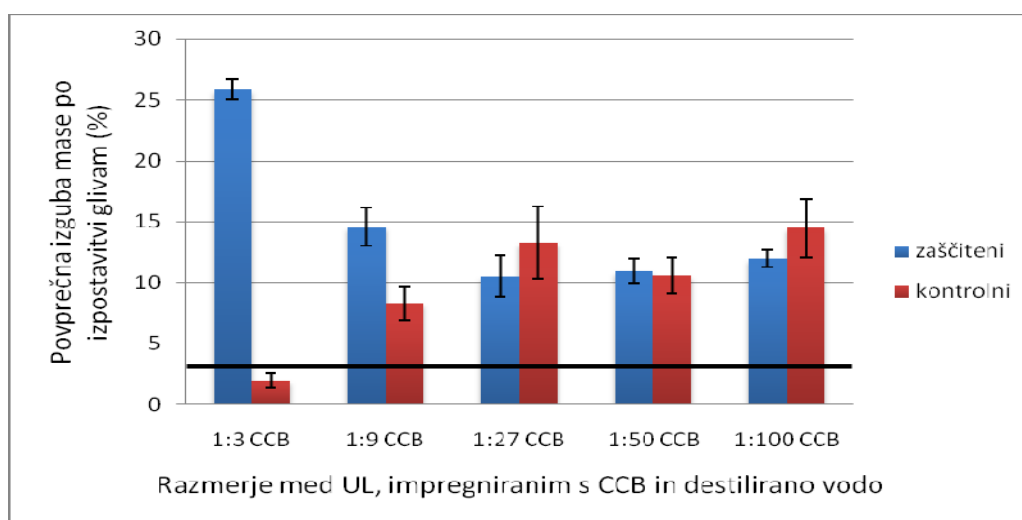
Pri vzorcih, izpostavljenih glivi *Antrodia vaillantii*, smo ugotovili najbolj raznolike rezultate, saj je le v dveh primerih impregnacijska mešanica minimalno zavrla rast gliv in so kontrolni vzorci izgubili nekoliko več mase od zaščitenih (pri 1:27 CCB in 1:100 CCB). V ostalih primerih so kontrolni vzorci izgubili celo manj mase od zaščitenih. Aktivne učinkovine CCB

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

so v tako nizkih koncentracijah celo pospešile rast gliv. Minimalna razlika v izgubah mase med kontrolnimi in impregniranimi vzorci je bila pri razmerju 1:50 CCB. Pri razmerju 1:3 CCB smo ugotovili, da so kontrolni vzorci izgubili le 2 % mase, medtem ko je bila povprečna izguba mase pri zaščitenih vzorcih kar 26 %. Sklepamo, da gre za posledico etilen glikola, ki ga je pri tej koncentraciji največ in je očitno spodbudil rast glive, ne vemo pa zakaj gliva ni razkrajala kontrolnih vzorcev (slika 37).

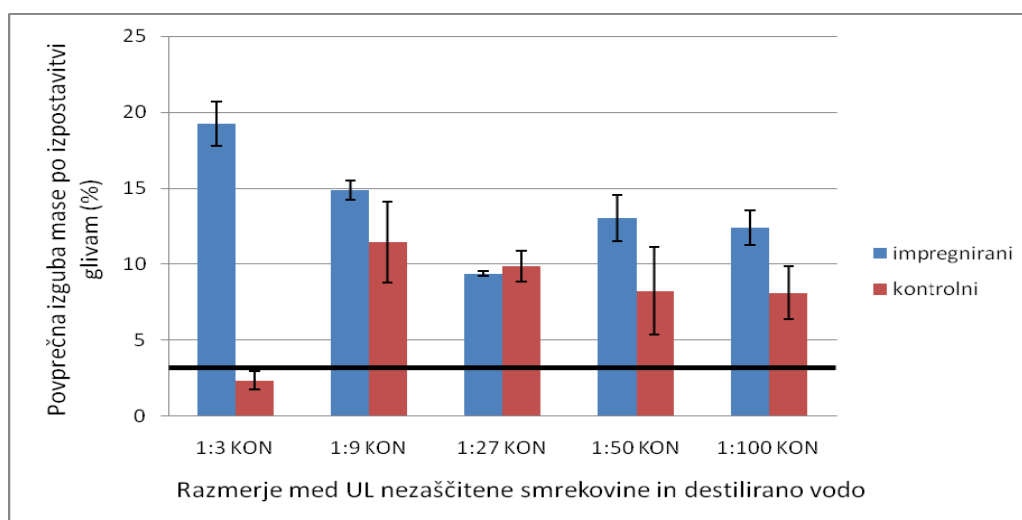
Če pogledamo povprečno izgubo mase pri vzorcih, ki smo jih impregnirali z UL nezaščitenih smrekovine, vidimo, da so impregnirani vzorci izgubili več mase od kontrolnih pri razmerjih 1:3 KON, 1:9 KON, 1:50 KON in 1:100 KON, medtem ko je izguba mase pri razmerju 1:27 KON primerljiva (slika 38).



Slika 37: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Antrodia vaillantii*. Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



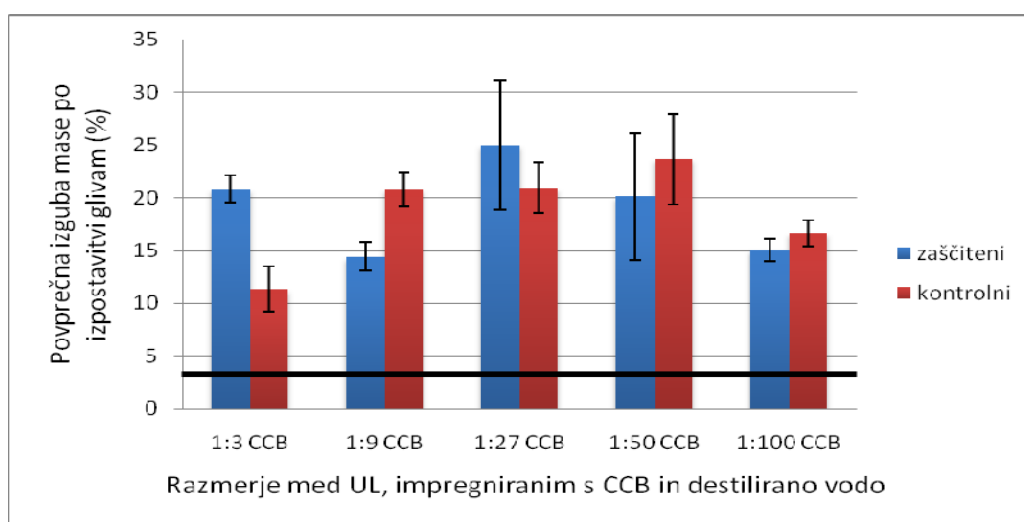
Slika 38: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Antrodia vaillantii*. Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.

4.4.3 Povp. izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Trametes versicolor*

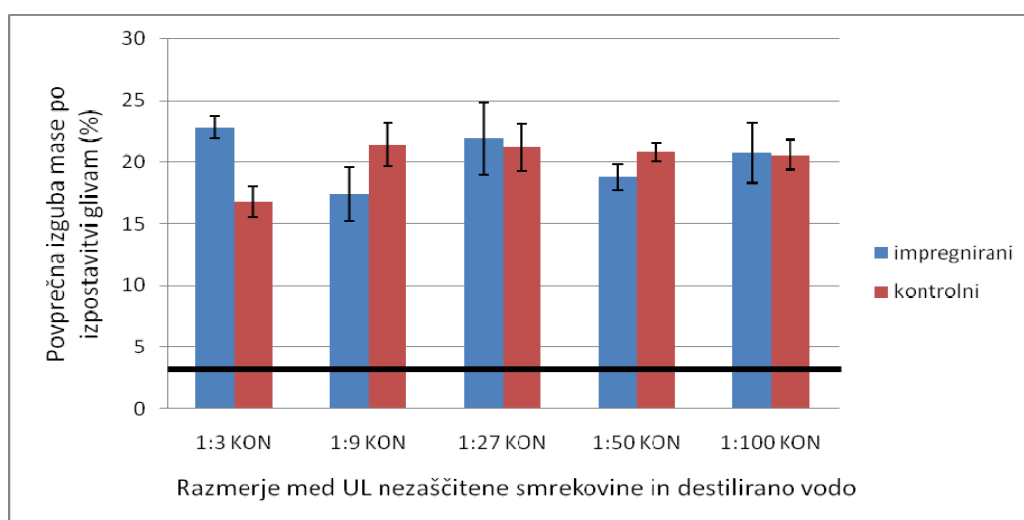
Kontrolni vzorci (tokrat bukovi) so izgubili nekoliko več mase od zaščitenih pri koncentracijah 1:9 CCB, 1:50 CCB in 1:100 CCB in sicer dobre 3 odstotne točke. Pri koncentracijah 1:3 CCB in 1:27 CCB so zaščiteni vzorci izgubili več mase od kontrolnih (slika 39). Največja razlika izgube mase je bila pri razmerju 1:3 CCB. Najnižja zabeležena izguba mase pri zaščitenem vzorcu je bila 14 %, najvišja pa 25 %. Kontrolni vzorci so izgubili 11 % mase, zaščiteni pa skoraj 21 %. Pri razmerju 1:27 CCB je bila razlika izgube mase 4 odstotne točke. Razlika izgube mase med vzorci, impregniranimi z UL nezaščitenega smrekovine in kontrolnimi vzorci je bila primerljiva pri razmerjih 1:27 KON, 1:50 KON in 1:100 KON. Pri razmerju 1:3 KON je bila razlika 6 odstotnih točk, pri razmerju 1:9 KON pa je razlika znašala 4 odstotne točke (slika 40).

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 39: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Trametes versicolor*. Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.

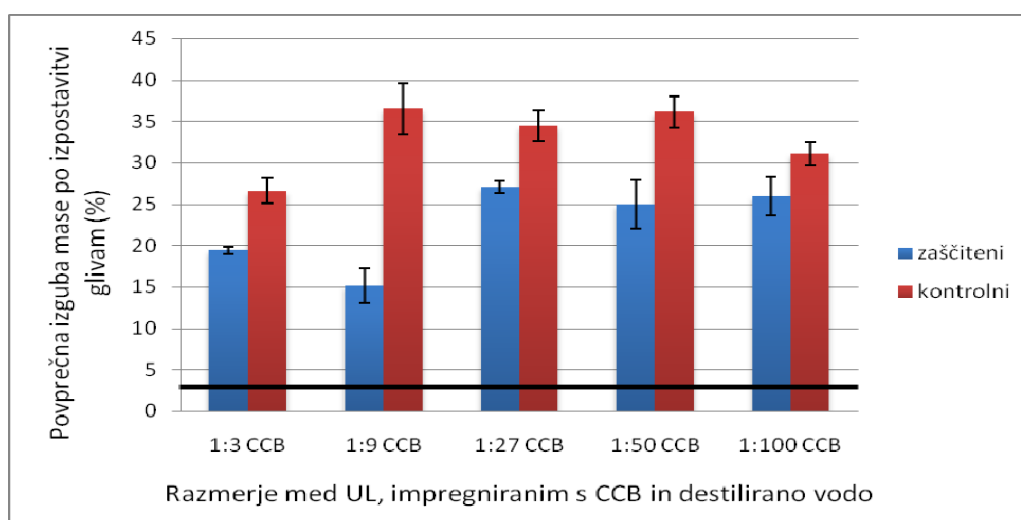


Slika 40: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Trametes versicolor*. Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.

4.4.4 Povp. izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Hypoxylon fragiforme*

Najvišjo izgubo mase smo zabeležili pri vzorcih, ki so bili izpostavljeni glivi *Hypoxylon fragiforme*. Izguba mase kontrolnih vzorcev je znašala v povprečju 33 %. Tu smo zabeležili najvišjo izgubo mase posameznega vzorca in sicer je le-ta znašala 36,5 %. Izguba mase vzorcev, ki smo jih zaščitili z utekočinjenim lesom, impregniranim s CCB, je znašala v povprečju 23 %.

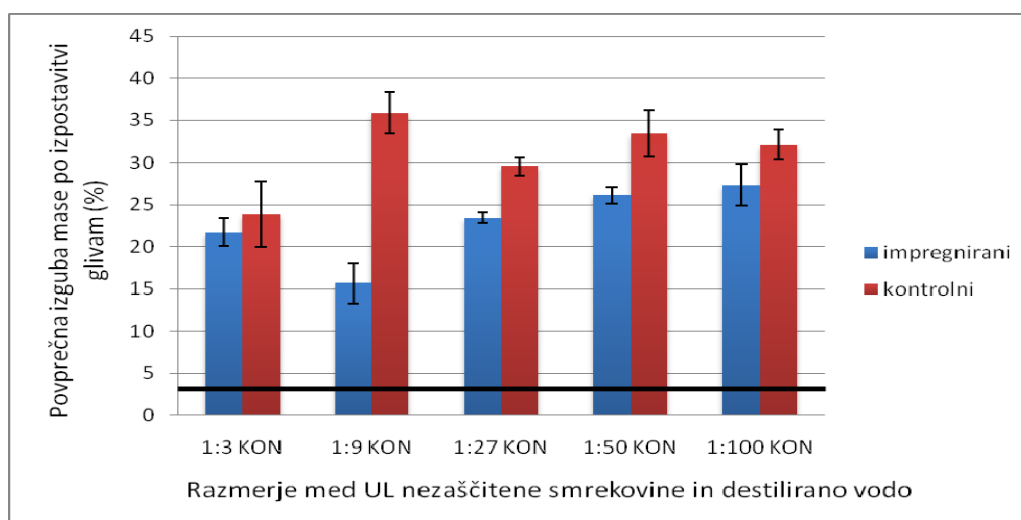
Kontrolni vzorci so v povprečju izgubili 10 odstotnih točk več mase od zaščitenih. Nekoliko odstopa razmerje 1:9 CCB, kjer je ta razlika najbolj očitna, saj so kontrolni vzorci izgubili dobrih 20 odstotnih točk več mase od zaščitenih (slika 41). Tudi pri vzorcih, impregniranih z UL nezaščitenih smrekovine odstopa razmerje 1:9 KON. Razlika izgube mase je bila 20 odstotnih točk (slika 42). V vseh primerih izguba mase kontrolnih vzorcev znatno presega tri odstotke, kar uvršča te rešitve, kot neučinkovite.



Slika 41: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Hypoxylon fragiforme*. Razmerje 1:3 CCB pomeni en del utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 42: Povprečna izguba mase vzorcev, izpostavljenih glivi *Hypoxylon fragiforme*. Razmerje 1:3 KON pomeni en del utekočinjenega nezaščitenega lesa in tri dele destilirane vode. Odebeljena črta označuje mejo 3 %.

4.4.5 Vpliv etilen glikola in žveplove(VI) kisline na rast gliv

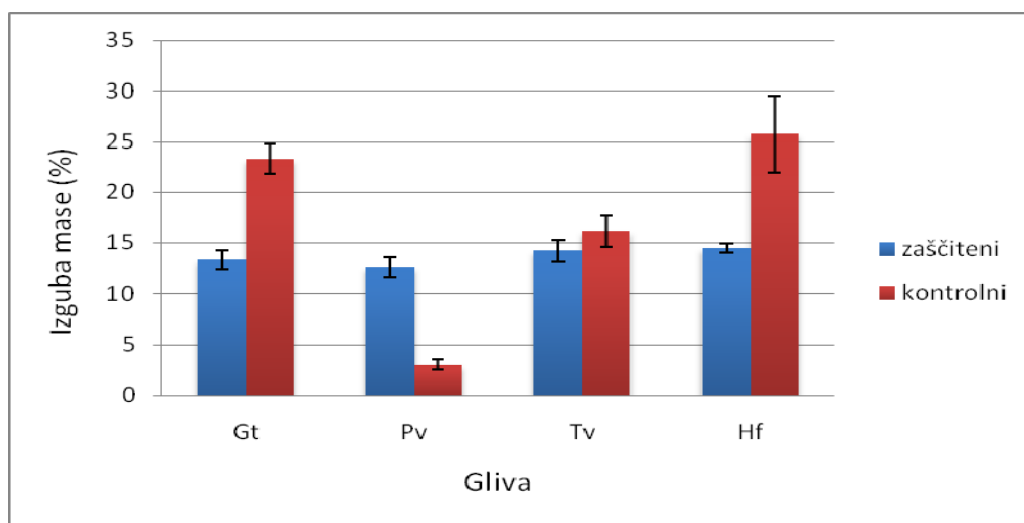
Kot smo že omenili, smo 20 vzorcev impregnirali samo s toplotno obdelano kombinacijo etilen glikola in žveplove(VI) kisline. Zanimal nas je vpliv etilen glikola in žveplene kisline, ki smo ju uporabili kot reagent oz. katalizator pri utekočinjenju, na rast gliv in posledično na izgubo mase.

Najbolj izstopa bela hišna goba, kjer so zaščiteni vzorci izgubili 10 odstotnih točk več mase od kontrolnih. V tem primeru je vpliv etilen glikola najbolj viden. Pri navadni tramovki in ogljeni kroglici smo ugotovili približno enak vpliv – kontrolni vzorci so izgubili dobrih 10 odstotnih točk več mase od zaščitenih. Povprečne izgube mas impregniranih vzorcev so bile primerljive in so znašale v povprečju dobrih 13 %. Kontrolni vzorci, ki so bili izpostavljeni glivi ogljena kroglica so v povprečju izgubili največ mase, skoraj 26 %. Nekaj manj mase so izgubili vzorci, izpostavljeni glivi navadna tramovka in sicer dobrih 23 %. Pri pisani ploskocevkki nismo ugotovili očitnih razlik (slika 43).

V kolikor primerjamo rezultate vpliva etilenglikola in žveplove(VI) kisline na delovanje gliv vidimo, da je ta vpliv primerljiv z delovanjem utekočinjenega lesa, najvišje koncentracije (najmanjšega razmerja). To nekako nakazuje, da fungicidne lastnosti utekočinjenega lesa določata etilen glikol in žveplova(V) kislina in ne neposredno utekočinjen les.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016



Slika 43: Vpliv etilen glikola in žveplove(VI) kisline na izgubo mase vzorcev. Gt – navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*), Pv – bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*), Tv – pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*), Hf – ogljena kroglica (*Hypoxylon fragiforme*).

5 SKLEPI

Prva delovna hipoteza je bila, da je utekočinjenje odsluženega lesa, impregniranega s CCB, možno pod enakimi pogoji kot utekočinjenje nezaščitenega lesa. Potrdili smo, da je z biocidi impregniran odslužen les možno utekočiniti, pri tem pa se pogoji utekočinjenja bistveno ne razlikujejo od pogojev, ki so potrebni za utekočinjenje nezaščitenega lesa.

Ugotovili smo, da spojine bakra (Cu), kroma (Cr) in bora (B) ne delujejo fungicidno proti glivam razkrojevalkam. Opazili smo minimalno zaviranje rasti gliv, v nekaterih primerih pa so ti elementi celo spodbudili rast gliv. To je v nasprotju z našo drugo delovno hipotezo, kjer smo predvideli, da bo utekočinjen odslužen les, impregniran s CCB imel dobre fungicidne lastnosti.

Dodatno smo ugotovili, da imata etilenglikol in žveplova(VI) kislina velik vpliv na fungicidne lastnosti utekočinjenega lesa, saj so rezultati, ki smo jih dobili, primerljivi z delovanjem utekočinjenega lesa najmanjšega razmerja. Iz tega sklepamo, da sam utekočinjen les nima bistvenega vpliva na delovanje gliv.

6 POVZETEK

V preteklosti so za zaščito lesa pogosto uporabljali biocid CCA (zmesi bakrovih (Cu), kromovih (Cr) in arzenovih (As) spojin). Ugotovili so, da je element arzen toksičen, zato so ga nadomestili s spojinami bora (B). Od tod izvira okrajšava CCB. Ostanki tega biocida v odsluženem lesu predstavljajo velik problem, saj je njegova raba zaradi okoljevarstvenih zahtev zelo omejena. Ena od možnosti ponovne uporabe odsluženega impregniranega lesa bi lahko bilo utekočinjenje lesa.

Pri našem delu smo se posvetili utekočinjenju lesa, ki je bil impregniran s pripravkom CCB. Določili smo optimalne pogoje utekočinjenja, za reagent smo uporabili etilenglikol, za katalizator pa žveplovo(VI) kislino. Utekočinili smo s CCB impregniran les in nezaščiten les za primerjavo. Ugotovili smo, da se optimalni pogoji utekočinjanja bistveno ne razlikujejo od optimalnih pogojev utekočinjanja nezaščitenega lesa.

Zanimalo nas je, ali utekočinjen odslužen les, impregniran s CCB deluje fungicidno na glive razkrojevalke. Test smo opravili po metodi SIST EN 113. Vzorce iz smrekovega in bukovega lesa smo impregnirali z različnimi razmerji utekočinjenega lesa, impregniranega s CCB in destilirano vodo (1:3, 1:9, 1:27, 1:50, 1:100). Za primerjavo smo nekaj vzorcev impregnirali z utekočinjenim lesom nezaščiten smrekovine, nekaj vzorcev pa samo z etilenglikolom in žveplovo(VI) kislino.

Rezultati so pokazali, da utekočinjen odslužen les, impregniran s CCB ne deluje fungicidno na rast gliv. Utekočinjen nezaščiten les je deloval manj fungicidno kot produkt reakcije med etilenglikolom in žvepleno kislino, brez lesa. V nekaterih primerih (npr. bela hišna goba), je deloval celo spodbujevalno, saj so impregnirani vzorci izgubili več mase kot kontrolni.

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

7 VIRI

Amartey S.A., Ribeiro A., Humar M., Helsen L., Ottosen L. 2007. Remediation of CCA treated wood waste V: Management of recovered wood : recycling, bioenergy and other options : proceedings, Thessaloniki, 22 - 24 April 2004. Christos Th. Gallis (ur.). Thessaloniki, University studio press, Publishers of academic books and journals: 117-130

Bartho L. 2008

<http://www.rogersmushrooms.com/gallery/loadimage.asp?did=19777&blockName=Coriolus%20versicolor&contrib=yes>

Christensen I. V., Pedersen A. J., Ottosen L. M., Ribeiro A. B. 2006. Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in a 2 m³ pilot plant. Science of the Total Environment, 364, 1-3: 45-54

Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.

Direktiva 2008/98/ES

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0098> (10. junij 2016)

Edman M. 2008

<http://www.azote.se/image/Skorpticka-Dichomitus-squalens/Polyporales/20444/94>

Helsen L., Van den Bulck E. 2005. Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. Environmental Pollution, 134: 301-314

Honglu X., Tiejun S. 2006. Wood liquefaction by ionic liquids. Holzforschung, 60, 5: 509-512

Humar M., Petrič M., Pohleven F. 2001. Changes of the pH value of impregnated wood during exposure to wood-rotting fungi. Holz als Roh- und Werkstoff, 59: 288-293

Humar M., Petrič M., Pohleven F., Šentjerc M., Kalan P. 2002. Changes in EPR Spectra of Wood Impregnated with Copper-Based Preservatives during Exposure to Several Wood-Rotting Fungi. Holzforschung, 56, 3: 229-238

Humar M., Šentjerc M., Amartey S.A., Pohleven F. 2005. Influence of acidification of CCB (Cu/Cr/B) impregnated wood on fungal copper tolerance. Chemosphere, 58, 6: 743-749

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

- Humar M. 2003. Strategije ravnanja z odpadnim lesom. Lesarski utrip, 9, 12: 32-33
- Humar M. 2009. Ogljena kroglica ali jagodasti skorjeder. Les, 61, 9-10: 429
- Humar M. 2008a. Bela hišna goba. Les, 60, 2: 77
- Humar M. 2008b. Tramovka. Les, 60, 4:159
- Humar M. 2007. Rentgenski fluorescenčni spektrometer (XRF) – nova raziskovalna oprema na Oddelku za lesarstvo BF. Les, 59, 9-10: 261-262
- Kemija. 1976. Ljubljana, Cankarjeva založba: 265 str.
- Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 126 str.
- Kržan A., Kunaver M. 2005. Microwave heating in wood liquefaction. Journal of applied polymer science, 101, 2: 1051-1056
- Kržan A., Kunaver M., Tišler V. 2005. Wood liquefaction using dibasic organic acids and glycols. Acta Chimica Slovenica, 52, 3, 253-258
- Kishi H., Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S., Murakami A. 2006. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. Journal of applied polymer science, 102, 3: 2285-2292
- Kobayashi M., Tukamoto K., Tomita B. 2000. Application of liquefied wood to a new resin system – synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. Holzforshung, 54, 1: 93-97
- Lee W.J., Liu C.T. 2003. Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particle board. Journal of applied polymer science, 87, 11: 1837-1841
- Lee S., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002a. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. Journal of applied polymer science, 84, 3: 468-472

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

Lee S., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002b. Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability and genotoxicity. *Journal of applied polymer science*, 83, 7: 1482-1489

Leksikon kemije. 2001. Ljubljana, Mladinska knjiga: 245 str.

Maldas D., Shiraishi N. 1996. Liquefaction of wood in the presence of phenol using sodium hydroxide as a catalyst and some of its characterizations. *Polymer – plastics technology and engineering*, 35, 6: 917-933

Mantanis G.I., Young R.A., Rowell R.M. 1994. Swelling of Wood. *Holzforschung*, 48: 480-490

Pečenko G. 1987. Zaščita lesa v praksi. Ljubljana, Zveza društev inženirjev in tehnikov gozdarstva in lesarstva Slovenije: 221 str.

Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. *Nova proizvodnja*, 43, 3: 94-98

Pohleven F., Rosić Č. 2003. Patologija in zaščita lesa. *Zapiski s predavanj*. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 53 str.

Ribeiro A.B., Mateus E.P., Ottosen L.M., Bech-Nielsen G. 2000. Electrolytic Removal of Cu, Cr, and As from Chromated Copper Arsenate-Treated Timber Waste. *Environmental Science & Technology*, 34, 5: 784-788

Schröter W., Lautenschläger K., Bibrack H. 1993. *Kemija: splošni priročnik*. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije: 712 str.

SIST EN 113 2004: Wood preservatives – Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes – Determination of the toxic values

Smith D. 2008

http://www.messiah.edu/Oakes/fungi_on_wood/puffball%20and%20cushion/species%20pages/Hypoxylon%20fragiforme.htm

Solo-Gabriele H., Kormieko M., Gary K., Townsend T., Stook K., Tolaymat T., Messick B. 2000. Alternative chemicals and improved disposal-end management practices for CCA-

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

treated wood. Report #00-3. Gainesville, FL, Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management

Terry S. 2013

<http://www.skyeinfofocus.co.uk/August2013.html>

Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. Les, 54, 9: 281-284

Tohmura S., Li G., Qin T. 2005. Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. Journal of applied polymer science, 98, 2: 791-795

Fridrih D. Uporaba utekočinjenega odsluženega lesa za ponovno zaščito lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2016

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju, prof. dr. Mihi Humarju, za pomoč in strpno usmerjanje pri pisanju diplomske naloge.

Zahvala gre tudi doc. dr. Boštjanu Lesarju za pomoč pri izvajanju eksperimentov.

Hvala recenzentu, prof. dr. Marku Petriču, za strokovno recenzijo diplomske naloge.

Zahvalil bi se rad tudi staršem, ki so mi omogočili študij.