

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Klemen GRILJ

**ODPORNOST BOROVINE ZAŠČITENE Z BAKER-
ETANOLAMINSKIMI PRIPRAVKI NA GLIVE MEHKE TROHNOBE
IN BAKTERIJE**

DIPLOMSKI PROJEKT
Univerzitetni študij – 1. stopnja

**PERFORMANCE OF COPPER-ETHANOLAMINE IMPREGNATED
SCOTS PINE WOOD DURING EXPOSURE TO SOFT ROT FUNGI
AND BACTERIA**

B. SC. THESIS
University studies

Ljubljana, 2013

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva 1. Stopnje. Raziskave so bile opravljene na Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa na oddelku za lesarstvo, ter na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega projekta imenoval prof. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga 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.

Klemen Grilj

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du1
DK	UDK 630*841
KG	les/razkroj/glive mehke trohnobe/baker-etanolaminski pripravki/beljava bora
AV	GRILJ, Klemen
SA	HUMAR, Miha (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2013
IN	ODPORNOST BOROVI NE ZAŠČITENE Z BAKER-ETANOLAMINSKIMI PRIPRAVKI NA GLIVE MEHKE TROHNOBE IN BAKTERIJE
TD	Diplomski projekt (Univerzitetni študij – 1. stopnja)
OP	VII, 32 str., 7 pregl., 11 sl. 22 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Baker-etanolaminski pripravki so najpomembnejši biocidni proizvodi za zaščito lesa v stiku z zemljo (4. razred izpostavitve). V tem razredu lesne izdelke ogrožajo bakterije, kakor tudi različne skupine gliv razkrojevalk. V močno vlažnih tleh so še posebej pogoste bakterije in glive, ki povzročajo mehko trohnobo. Dosedanje raziskave odpornosti impregniranega lesa so bile večinoma opravljene z glivami prostotrošnicami v aerobnih pogojih, v literaturi pa ni zaslediti podatkov o odpornosti baker-etanolaminskih pripravkov na glive mehke trohnobe in bakterije. Določevali smo odpornost impregniranega lesa z različnimi koncentracijami aktivnih učinkovin na glive mehke trohnobe in bakterije ter določevali izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. Uporabili smo 3 različne koncentracije baker-etanolaminskih pripravkov in z njimi impregnirali vzorce lesa. Vzorce smo kondicionirali in jih postavili v 4. razred izpostavitve (v stiku z zemljo). Uporabili smo 3 tipe zemlje in sicer: gozdno, s polja in kompost. Rezultate smo prikazali v medsebojni odvisnosti med tipom zemlje in koncentracijo baker-etanolaminskega pripravka; 3. spremenljivka je bil čas izpostavitve vzorcev. Navkljub znatnem izpiranju bakra so tretirani vzorci pokazali dobro odpornost. Rezultati kažejo dobro korelacijo med mehanskimi lastnostmi in izgubo mase vzorcev, ne glede na uporabljeno koncentracijo zaščitnega pripravka.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du1
DC UDC 630*841
CX wood/decay/soft rot fungi/copper-ethanolamine preservatives/Scots pine
AU GRILJ, Klemen
AA HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2013
TI PERFORMANCE OF COPPER-ETHANOLAMINE IMPREGNATED SCOTS PINE WOOD DURING EXPOSURE TO SOFT ROT FUNGI AND BACTERIA
DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programmes)
NO VII, 32 p., 7 tab., 11 fig., 22 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Copper-ethanolamine based wood preservatives are most important solutions for protecting wood in soil applications. Wood in the soil is exposed to bacteria and other organisms which decay wood. In soil with high moisture, the most common are soft rot fungi. So far, no facts of exposure of copper-ethanolamine preserved wood against soft rot fungi are reported. To simulate these conditions in the laboratory, Scots pine specimens impregnated with 3 different concentrations of copper-ethanolamine preservatives were exposed to 3 different soil from 12 to 32 weeks. After the exposure, samples were isolated and their mass loss, bending strength and modules of elasticity determined. The remaining copper in the samples were also determined. Results showed that in spite of significant copper leaching, the tested copper-ethanolamine treated samples exhibited good performance in ground applications. Results show a good correlation between mechanical properties and mass loss determined, regardless of the chemical treatment applied.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	IV
KAZALO PREGLEDNIC	VI
KAZALO SLIK	VII
1 UVOD.....	1
2 LITERATURNI PREGLED	2
2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	2
2.1.1 Abiotski dejavniki razkroja lesa.....	2
2.1.2 Biotski dejavniki razkroja lesa	2
2.1.2.1 Bakterije.....	2
2.1.2.2 Insekti.....	3
2.1.2.3 Glive.....	3
2.1.2.3.1 Rjava ali destruktivna trohnoba	4
2.1.2.3.2 Bela ali korozivna trohnoba	4
2.1.2.3.3 Mehka trohnoba ali soft rot.....	4
2.2 ZAŠČITA LESA	5
2.2.1 Naravna zaščita lesa	5
2.2.2 Biocidna zaščita lesa	5
2.2.3 Učinkovitost baker etanolaminskega biocidnega proizvoda Silvanolin	7
3 MATERIAL IN METODE	10
3.1 MATERIALI.....	10
3.1.1 Vzorci.....	10
3.1.2 Biocidni proizvod	10
3.1.3 Zemlje	11
3.2 METODE.....	11
3.2.1 Priprava vzorcev	11
3.2.2 Sušenje vzorcev	12
3.2.3 Izpiranje vzorcev	12
3.2.4 Izpostavitve vzorcev zemlji	12
3.2.5 Vzorčenje.....	13
3.3 DOLOČANJE VLAŽNOSTI IN IZGUBE MASE	14
3.4 DOLOČANJE MODULA ELASTIČNOSTI	15
3.5 DOLOČANJE UPOGIBNE TRDNOST	16
3.6 DOLOČANJE PREOSTALEGA BAKRA V LESU	16
4 REZULTATI.....	19
4.1 IZGUBA MASE V ODVISNOSTI OD ČASA IZPOSTAVITVE IN ZEMLJE	19
4.2 MODUL ELASTIČNOSTI IN UPOGIBNA TRDNOST V ODVISNOSTI OD ČASA IZPOSTAVITVE IN ZEMLJE.....	21
4.2.1 Modul elastičnosti v odvisnosti od časa izpostavitve in vrste zemlje	21
4.2.2 Upogibna trdnost v odvisnosti od časa izpostavitve in vrste zemlje.....	23
4.2.3 Povezava med izgubo mase in mehanskimi lastnostmi.....	25
4.2.4 Izpiranje bakra iz lesa med izpostavitvijo zemljam	28
5 SKLEPI.....	30
6 VIRI IN LITERATURA.....	31

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Sestava biocidnega pripravka Silvanolin.....	8
Preglednica 2: Deleži aktivnih učinkovin v biocidnem pripravku Silvanolin glede na koncentracijo bakra v raztopini.....	10
Preglednica 3: Označevanje vzorcev glede na trajanje izpostavitve.....	14
Preglednica 4: Povprečna izguba mase vzorcev, zaščiteneh z baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od izpostavljenosti različnim zemljam ter od trajanja izpostavitve v tednih. Podatki v oklepajih predstavljajo standardni odklon.	20
Preglednica 5: Povprečna vrednost modula elastičnosti vzorcev, zaščiteneh z baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od izpostavitve različnim zemljam ter od trajanja izpostavitve v tednih. Podatki v oklepajih predstavljajo standardni odklon.....	22
Preglednica 6: Povprečna vrednost upogibne trdnosti vzorcev, zaščiteneh z baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od izpostavitve različnim zemljam ter od trajanja izpostavitve v tednih. Podatki v oklepajih predstavljajo standardni odklon.....	24
Preglednica 7: Delež preostalega bakra v vzorcih, zaščiteneh z baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od izpostavitve različnim zemljam ter od trajanja izpostavitve v tednih.	29

KAZALO SLIK

Slika 1: Vzorci izpostavljeni zemlji. (Foto: Miha Humar)	11
Slika 2: Razporeditev vzorcev v posodi številka 1 s kompostom.	13
Slika 3: Razporeditev vzorcev v posodi številka 2 z zemljo iz gozda.	13
Slika 4: Razporeditev vzorcev v posodi številka 3 z zemljo iz polja.	14
Slika 5: Tehtanje vzorcev. (Foto: Miha Humar)	15
Slika 6: Rezalni mlin Retsch SM 2000. (foto: Miha Humar)	16
Slika 7: Stiskalnica Chemplex za izdelavo tablet za XRF analizo. (foto: Miha Humar)	17
Slika 8: Tableta za XRF analizo. (Foto: Miha Humar)	17
Slika 9: XRF spektrometer. (Foto: Miha Humar)	18
Slika 10: Povezanost izgube mase in vrednosti modula elastičnosti vzorcev zaščitenih z baker-etanolaminskimi pripravki po izpostavitvi zemljam.	25
Slika 11: Povezanost izgube mase in vrednosti upogibne trdnosti vzorcev zaščitenih z baker-etanolaminskimi pripravki po izpostavitvi zemljam.	27

1 UVOD

Les in človek od nekdaj živita drug z drugim. Že v pradavnini je človek les vsakodnevno uporabljal pri svojih opravilih. Tako kot je napredoval razvoj človeštva, je vzporedno napredovala tudi raba lesa. Ljudje so v lesu in njegovih lastnostih vedno našli prednosti, zaradi česar so ga tudi uporabljali in razvijali nove tehnologije in načine uporabe.

Z modernizacijo človeštva, tehnološkim razvojem in iznajdbami novih, modernih materialov je les izgubil svoj položaj. Začeli so prevladovati novi materiali, ki so jih ljudje pridobivali s pomočjo sodobnih tehnoloških procesov. Človeštvo je kmalu postalo suženj modernega sveta, predvsem pa energentov, ki so moderni svet držali v gibanju. S časom je prišlo do kriz in vojn, takrat pa se začne svet obračati nazaj proti naravi, proti temu kar nam je dano. Takrat se svet začne vračati k uporabi naravnih materialov, kot je les.

Podobnemu pojavu smo priča tudi v preteklih letih. Vedno bolj so v ospredju projekti, ki vodijo k ohranjanju narave, vedno bolj človek spet uporablja les. Tudi države bogate z lesno surovino, se vedno bolj vračajo k le-tej. Ljudje spoznavajo, koliko prednosti jim predstavlja uporaba lesa kot naravnega materiala.

Les vgrajujemo v vedno zahtevnejše konstrukcije, vedno višje stavbe, na vedno bolj izpostavljena mesta, vendar les kot naravni material, lahko nekateri dejavniki narave tudi uničujejo. Še posebej je pester živi svet v zemlji, le to pa je tudi v povezavi s temo diplomskega projekta. Kako les, kot naraven material, dovolj zaščititi pred dejavniki žive in nežive narave, da bo lahko obstojen tudi v najtežjih pogojih izpostavitve, v neposrednem stiku v zemlji, kjer les ogrožajo predvsem glive mehke trohnobe in bakterije.

2 LITERATURNI PREGLED

2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Lesni izdelki so v vsej svoji življenjski dobi izpostavljeni različnim dejavnikom razkroja. Razkroj lesa je lahko posledica biotskih dejavnikov, abiotskih dejavnikov ali pa kombinacije obeh. Z razkrojem lesa, se vzdržuje naravni cikel povratka hranilnih snovi zemlji ter posledično možnost za vznik novega življenja.

V primerih, ko se srečamo z uporabo lesa in njegovih izdelkov, želimo njegov razkroj kar se da upočasniti. S tem podaljšujemo življenjsko in uporabno dobo lesa.

2.1.1 Abiotski dejavniki razkroja lesa

Abiotski dejavniki razkroja lesa so dejavniki, na katere človek in ostala živa narava nimata velikega vpliva. Gre torej za dejavnike nežive narave, ki povzročajo razkroj. Navadno so to dejavniki, ki delujejo relativno počasi, kar pomeni, da je tudi njihov vpliv relativno majhen. V tem primeru govorimo o dejavnikih, kot so voda, veter, zmrzal, visoke temperature, sonce, razna sevanja, plini, kemikalije ... Najhitrejši vpliv med abiotskimi dejavniki ima ogenj, ki deluje zelo hitro in v svetovnem merilu uniči ogromne količine lesa. Ostali dejavniki, kot so sevanja in temperaturne razlike, pa delujejo bistveno počasneje (Kervina-Hamović, 1990).

2.1.2 Biotski dejavniki razkroja lesa

Biotski dejavniki razkroja lesa so nasprotje abiotskim. Sem prištevamo vso živo naravo s človekom vred. Glavna delitev biotskih dejavnikov razkroja lesa je na bakterije, insekte in glive.

2.1.2.1 Bakterije

Bakterije so enocelični organizmi, ki se razmnožujejo z delitvijo. Nimajo formiranega celičnega jedra. V naravi so izjemno prilagodljive in lahko preživijo tudi pri zelo

neugodnih pogojih. Bakterije prve okužijo les, povzročajo erozijo celičnih sten, s čimer omogočijo lažji nadaljnji razkroj lesa glivam (Pohleven, 2012).

2.1.2.2 Insekti

Insekti so najbolj razširjena skupina živali, saj predstavljajo kar 85 % vseh živalskih vrst. Trenutno je raziskanih 1,2 milijona vrst insektov. Gre za najuspešnejše organizme, saj so zavzeli vse življenjske prostore na našem planetu. Za lesarje so najbolj zanimivi insekti, ki živijo v lesu, to so ksilofagni insekti. Ksilofagne insekte razvrščamo v več skupin. V lesarstvu jih najpogosteje delimo glede na stanje lesa ob napadu insektov:

- primarni (napadajo zdrava, rastoča drevesa)
- sekundarni (napadajo fiziološko oslabela drevesa in sveže posekano hlodovino)
- terciarni (napadajo zračno suh les)
- kvartarni (napadajo zelo vlažen in deloma ali popolnoma razkrojen les)

2.1.2.3 Glive

Glive so heterotrofni organizmi, kar pomeni, da se prehranjujejo z organskimi snovmi. Saprofitske glive se hranijo z razkrojem mrtvih organizmov, poznamo še zajedalske ali parazitske oblike hranjenja in simbiotske oblike, torej življenje glive in drugega živega bitja v simbiozi (Benko in sod., 1987). Na področju lesarstva so najbolj problematične saprofitske glive, ki s svojimi encimi razkrajajo komponente lesa, iz katerih dobijo potrebne organske snovi (Pohleven, 2000).

Glive so sestavljene iz prehranjevalnega in razmnoževalnega dela. Prehranjevalni ali vegetativni del imenovan tudi podgobje je sestavljen iz drobnih cevčic – hif. Splet hif imenujemo micelij. Celice hif izločajo encime, s katerimi razkrajajo komponente lesa. Micelij skrbi za črpanje razkrojenih hranilnih snovi, vode in za širitev na neokužen les. Ob primernih pogojih se iz micelija razvije razmnoževalni ali reproduktivni del imenovan tudi trosnjak. Navadno ima trosnjak obliko klobuka ali gobe. Na trosnjaku se razvijejo trosi, ki jih ob dozoritvi odnaša veter.

Za rast, razvoj in obstoj gliv morajo biti v naravi čim bolj optimalni pogoji. Lesna gliva mora najprej imeti zadostno količino hrane, v tem primeru lesa, s primerno vlažnostjo, da ga gliva lahko začne razkrajati. Les z vlažnostjo pod 20 % je varen pred okužbo. Za glive je pomembna visoka zračna vlažnost ter primerna temperatura. Za fruktifikacijo potrebujejo zadostno količino svetlobe, primeren pH lesa in pa prisotnost zraka v lesu.

Glive povzročajo tri vrste lesne trohnobe:

- rjava ali destruktivno trohnobo
- belo ali korozivno trohnobo
- mehko trohnobo ali soft rot

2.1.2.3.1 Rjava ali destruktivna trohnoba

Rjavi trohnobi je podvržen predvsem les iglavcev. Razlog za to je v tem, da so povzročiteljice rjave trohnobe glive, ki razgrajujejo celulozo in hemicelulozo. Lignin pri okužbi ostane skoraj nerazkrojen, les pa zaradi preostalega oksidirane lignina postane rdečkasto rjave barve. Od tu izhaja tudi ime rjave trohnobe. Vrste gliv, ki povzročijo največ škode z rjavo trohnobo so: bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*), kletna goba (*Coniophora puteana*), siva hišna goba (*Serpula lacrymans*), tramovke (*Gloeophyllum* sp.) in luskasta nazobčanka (*Lentinus lepidus*).

Za les, ki ga okužijo glive rjave trohnobe, je značilno zmanjšanje upogibne, natezne in udarne trdnosti, znižanje pH ter sprememba dimenzij.

2.1.2.3.2 Bela ali korozivna trohnoba

Glive bele trohnobe pogosteje okužijo les listavcev. Te glive so sposobne razgradnje lignina. Nekatere glive poleg lignina razkrajajo še celulozo, druge pa celulozo pustijo skoraj nedotaknjeno. Les ima po razkroju belo barvo zaradi nerazkrojene celuloze. Posebna oblika bele trohnobe je piravost ali neenakomerna bela trohnoba. Pri lesu okuženem z glivami bele trohnobe opazimo zmanjšanje trdnosti ter elastičnosti, znižanje tlačne trdnosti, znižanje pH, dimenzijske spremembe pa so manjše, kot pri rjavi trohnobi. Najpomembnejše glive bele trohnobe so: pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*), kosmata ploskocevka (*Trametes hirsuta*), štorovka (*Armillaria mellea*), grbasta ploskocevka (*Trametes gibbosa*), dlakava slojevka (*Stereum hirsutum*) in pahljačica (*Schizophyllum commune*).

2.1.2.3.3 Mehka trohnoba ali soft rot

Mehka trohnoba ali "soft rot" se pojavlja na lesu iglavcev in listavcev. Do okužbe lahko pride ob visoki vlažnosti na stoječih drevesih, kot na hlodovini, žaganem lesu, drogovih ter

jamskem lesu. Naravno odporni vrsti na glive mehke trohnobe sta macesen (*Larix* sp.) ter hrast (*Quercus* sp.). Mehko trohnobo povzročajo zaprtotrosnice (*Ascomycota*) in nepopolne glive (*Fungi imperfecti*). Optimalni pogoji za njen razvoj so temperatura od 23 do 28 °C ter lesna vlažnost med 80 in 120 %. Okužba se širi iz beljave v jedrovino, hrana sta hemiceluloza in celuloza, pri večjih koncentracijah kisika pa lahko tudi lignin (Pohleven, 2000). Razkroj se ustavi, ko lesna vlažnost pade pod 28 % oziroma, ko v lesu ni več proste vode. Takrat delo gliv mehke trohnobe najpogosteje nadaljujejo ostale glive razkrojevalke.

2.2 ZAŠČITA LESA

Zaščita lesa je veda, ki preučuje dejavnike razkroja lesa, ter preučuje učinkovite in smiselne ukrepe za povečanje trajnosti lesa povsod, kjer se ta uporablja (Kermina Hamović, 1990). Kot začetek industrijske zaščite lesa štejemo Bethellovo metodo globinske impregnacije železniških pragov iz leta 1838. Pred tem odkritjem so uporabljali le les odpornejših drevesnih vrst, globinska impregnacija lesa s kreozotnim oljem je omogočila intenzivnejšo gradnjo javne infrastrukture (Humar, 2004) .

2.2.1 Naravna zaščita lesa

Naravna ali nekemična zaščita lesa ima vedno prednost pred biocidno zaščito. Žal je naravna zaščita pogosto premalo učinkovita. Prve korake nekemične zaščite lesa naredimo že v gozdu, s pregledom lesa pred in po poseku ter ustreznim pravilom. Naslednji korak je pravilno skladiščenje posekanega lesa. Sem spadajo postopki, kot so lupljenje skorje, premazovanje čel hlodov, uporaba feromonskih pasti in podobno. Ob skladiščenju moramo lesu zagotoviti odvodnjavanje in prevetravanje. Ko les vgradimo mu moramo zagotoviti konstrukcijsko zaščito, tako da ga odmaknemo od tal in zaščitimo pred neposrednim stikom z vodo. Prav tako moramo vgrajenim lesenim elementom zagotoviti zadostno zračenje, s čimer preprečimo zastajanje vlage v razpokah in horizontalnih stikih med lesenimi elementi.

2.2.2 Biocidna zaščita lesa

Pri biocidni zaščiti lesa uporabljamo organske in anorganske aktivne učinkovine. Organske aktivne učinkovine so bili prvi znani biocidni pripravki uporabljeni z namenom zaščite lesa. Najstarejša znana organska aktivna učinkovina je katran, produkt suhe destilacije lesa, z industrijsko revolucijo so razvijali nove aktivne učinkovine, kot so kreozotno olje, pentaklorofenol, DDT, kvartarne amonijeve spojine, piretroidi, izotiazoloni, karbamati, triazoli,...

Z razvojem kemije, biologije in ostalih naravoslovnih znanosti se je pri zaščiti lesa začela uporaba anorganskih zaščitnih učinkovin. Zaščitni pripravek je sestavljen iz nekega topila, iz ene ali več aktivnih komponent in iz dodatkov. Aktivne komponente so biocidi, katerih namen uporabe je kontrola neželenih organizmov. Razcvet anorganskih aktivnih učinkovin se je začel v 19. stoletju, z uporabo vodotopnih soli. Revolucijo na področju anorganskih aktivnih učinkovin je pomenila prepoved nekaterih klasičnih zaščitnih sredstev zaradi njihove strupenosti ali okoljske nesprejemljivosti (Humar, 2004). Takrat se je izrazilo povečal interes za uporabo bakrovih spojin.

Bakrove spojine so ostale edini klasični biocid, (poleg Kreozotnega olja v 3. razredu uporabe) katerih uporaba je še dovoljena v EU. Njihove prednosti so, da so že v relativno majhnih koncentracijah strupeni za alge, bakterije in glive, medtem ko na višje rastline ne delujejo strupeno. Poleg tega so biocidni proizvodi na bakrovi osnovi glede na ostale biocide relativno poceni in varni za uporabo.

Glavno težavo pri uporabi bakrovih spojin kot aktivne učinkovine predstavlja dejstvo, da se baker iz lesa izpira. Slabosti bakra so tudi da ni niti insekticid niti termiticid (Humar, 2008). Baker je težka kovina, poleg tega pa so se pojavili izolati gliv, ki so na baker tolerantni (Humar in Pohleven, 2005). Zaradi teh dejstev se baker v zaščitnih pripravkih nikoli ne uporablja samostojno, temveč ga uporabljamo v kombinacijah z drugimi aktivnimi komponentami.

V prvih komercialnih pripravkih so se bakrove spojine uporabljale v kombinaciji s kromovimi spojinami. Bakrove spojine so imele vlogo fungicida, kromove vlogo veziva, dodana pa je bila še tretja aktivna komponenta ki je delovala kot insekticid. Najbolj znana bakrova proizvoda s kromovimi spojinami sta CCA (Cu, Cr, Ar), kjer je bil insekticid arzen in CCB (Cu, Cr, B), kjer je imel vlogo insekticida bor. Slednji se je, zaradi podaljšane difuzije bora pri impregnaciji iglavcev, odrezal še boljše kot CCA. Uporaba omenjenih biocidnih proizvodov je močno omejena. Poleg strupenosti arzena je drugi

razlog za zaskrbljenost povezan s kromovimi spojinami. Vzporedno, se je skozi krajše časovno obdobje baker uporabljal tudi v kombinaciji z amonijakom, pripravki pa, zaradi negativnih lastnosti amonijaka, praktično niso več v uporabi. Danes bakrovim pripravkom vezivo v lesu zagotavljajo amini, najpogostejše etanolamin. Bakrovi pripravki v kombinaciji z etanolaminom pa so trenutno najprimernejša oblika zaščite lesa na prostem. Kombinacija bakra in aminov ne zadošča za ustrezno zaščito lesa, zato jim dodajamo sekundarne biocide s katerimi izboljšamo odpornost proti insektom in glivam, ki so tolerantne na baker. Ti biocidi so borove spojine kot insekticid, kvartarne amonijeve spojine in triazoli pa kot sekundarna fungicida. Razvoj bakrovih pripravkov se nadaljuje. V najnovejših pripravkih se uporablja v obliki nanodelcev. Bakrovim spojinam v tej obliki pravimo mikroniziran baker. Ker je mikroniziran baker v obliki, ki ni topna pri nevtralnih vrednostih pH, se iz lesa praktično ne izpira, po drugi strani pa baker preide v topno in glivam strupeno obliko v primeru kislih vrednosti pH, ki ga navadno povzročijo glive.

Les zaščiten z bakrovimi pripravki (z izjemo mikroniziranega bakra) ima značilno zelenkasto barvo. Glede na okoljske smernice in dejstvo, da je baker težka kovina lahko v prihodnosti pričakujemo omejitev uporabe bakrovih spojin za zaščito lesa in razvoj novih, okolju prijaznejših pripravkov. Vendar, dokler ne bo razvita cenovno dostopna in okolju prijaznejša alternativa bakrovi pripravki ostajajo najpomembnejša biocidna učinkovina.

2.2.3 Učinkovitost baker etanolaminskega biocidnega proizvoda Silvanolin

Silvanolin je anorganski zaščitni komercialni biocidni proizvod na osnovi bakra, slovenskega proizvajalca Silvaproduct. Sestavljen je iz petih aktivnih učinkovin, to so bakrov hidroksid, etanolamin, kvartarne amonijeve spojine, borova kislina in oktanojska kislina (Humar in Pohleven, 2006). Vlogo topila ima voda (Preglednica 1). Silvanolin ima fungicidne in insekticidne lastnosti. Biocidni proizvod na les nanašamo s potapljanjem, premazovanjem, oblivanjem ali brizganjem. Med standardnimi načini je najučinkovitejši dolgotrajnejše potapljanje lesa ter kotelski postopki impregnacije.

Zaščitni proizvod se v les veže že po 48 urah. Po tem času je možna nadaljnja obdelava zaščitenega lesa. V literaturi najdemo izsledke, da se Silvanolin z nižjo (0,1 %) koncentracijo bakra v les veže bolje kot z višjo (0,5 %) (Lesar in sod., 2008). Razlog za to je, da bakrovi ioni interagirajo s funkcionalnimi skupinami lesa (Hughes, 1999). Količina

teh funkcionalnih skupin v lesu je omejena, kar pomeni, da se pri pripravkih z višjo koncentracijo bakra višek le-tega slabo, ali pa sploh ne veže v les. Posledično pride do izpiranja bakra kot aktivne učinkovine iz lesa. Dodatek etanolamina v zaščitnem pripravku bistveno izboljšuje vezavo bakrovih učinkovin v les (Humar, 2006), kar je razvidno tudi iz raziskave (Lesar in sod., 2008) pri kateri je bila ugotovljena izredno dobra vezava Silvanolina v les ter posledično nizek delež izpranih aktivnih učinkovin iz lesa. Dokazano je tudi, da etanolamin iz lesa ne izpari, temveč ga del reagira z lesom, del pa ostane koordiniran na baker (Humar in Petrič, 2000). Vezava bakrovih spojin je odvisna tudi od razmerja med bakrom ter etanolaminom in nižje kot je to razmerje, boljša je vezava (Humar, 2006). Presežek etanolamina bistveno poslabša vezavo baker-etanolaminskih kompleksov v les (Petrič in sod., 2004), posledica je depolimerizacija lignina in s tem povezano povečano izpiranje pripravka iz lesa. Vezavo Silvanolina izboljšuje tudi oktanojska kislina (Humar in Pohleven, 2008).

Silvanolin uporabljamo za zaščito lesa v vseh petih razredih izpostavitve po veljavnem evropskem standardu (SIST EN 335 – 1/2, 2006). Glede na višanje razreda izpostavitve, lahko pričakujemo krajšanje življenjske dobe tretiranega lesa. Preliminarne raziskave (Lesar in Humar, 2011) kažejo, da Silvanolin nudi dobro zaščito lesu tudi v petem razredu izpostavitve. Preizkušanci, tretirani s Silvanolinom, so bili za obdobje petih let izpostavljeni v 3.2 razredu izpostavitve (SIST EN 335 – 1/2, 2006) (Thaler in sod., 2012). V raziskavi je avtor uporabil dvoslojni test (SIST EN 252, 2004), enaki vzorci so bili zloženi v dveh vrstah, ki sta bili zamaknjeni za polovico vzorca. Po pretečenih petih letih preizkusa na vzorcih ni bilo znakov razkroja ali drugih sprememb. Po drugi strani, pa so že v štirih letih povsem propadli smrekovi kontrolni vzorci. Pri raziskavi so bili uporabljeni različni biocidni pripravki na osnovi bakra. Izkazalo se je, da pripravki, ki so bili brez vsebnosti kobiocidov, niso nudili dovolj zaščite pred okužbo lesa z lesnimi glivami.

Sestavine	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa (g/mol)	Oznaka
<i>Bakrov(II) karbonat</i>	CuCO_3	MERCK	PA	123,6	Cu
<i>Etanolamin</i>	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,1	EA
<i>Kvartarna amonijeva spojina</i>	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CINR}$	MERCK	PA	169,4	Q
<i>Borova kislina</i>	H_3BO_3	MERCK	PA	61,8	B
<i>Oktanojska kislina</i>	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	MERCK	PA	144,2	O
<i>Destilirana voda</i>	H_2O	BF	PA	18,0	DV

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci

Uporabili smo 295 vzorcev borove beljave (*Pinus sylvestris*). Od teh 295 vzorcev jih je bilo 218 globinsko impregniranih s tremi različnimi koncentracijami biocidnega pripravka Silvanolin, ostalih 77 je bilo kontrolnih. Vzorce smo izpostavili trem različnim vrstam zemlje, torej so bili v 4. razredu izpostavitve po veljavnem evropskem standardu (SIST EN 335 - 1/2, 2006).

Vsi vzorci so bili dimenzij 1 cm × 0,5 cm × 10 cm, bili so brez napak in niso bili predhodno okuženi z glivami ali poškodovani zaradi delovanja insektov, kot to predpisuje standard SIST ENV 807 (2004).

3.1.2 Biocidni proizvod

Impregnirane vzorce smo zaščitili z različnimi koncentracijami komercialnega biocidnega pripravka Silvanolin. Vzorce smo zaščitili s tremi različnimi koncentracijami bakra v biocidnih proizvodih. Vzorci od 1 do 72 so bili zaščiteni z 0,5 % koncentracijo bakra, vzorci od 73 do 144 z 0,25 % koncentracijo bakra in vzorci od 145 do 218 z 0,125 % koncentracijo bakra. Razmerje med sestavinami v vseh biocidnih proizvodih je bilo konstantno (Preglednica 2).

Preglednica 2: Deleži aktivnih učinkovin v biocidnem pripravku Silvanolin glede na koncentracijo bakra v raztopini.

Koncentracija	c_{Cu} (%)	c_{EA} (%)	c_{OK} (%)	c_{quat} (%)	c_B (%)
Visoka	0,5	2,885	0,568	0,5	0,238
Srednja	0,25	1,442	0,284	0,25	0,119
Nizka	0,125	0,721	0,142	0,125	0,059

3.1.3 Zemlje

Vzorci smo skladno s shemo izpostavili trem različnim vrstam zemlje. Vzorci so bili v posodah, zapičeni v zemljo. Iz zemlje je gledal približno centimeter vsakega vzorca (Slika 1). V prvi posodi so bili vzorci izpostavljeni kompostu (kompost domače proizvodnje družine Lesar), v drugi posodi so bili izpostavljeni zemlji iz gozda iz Rožnika, v tretji posodi pa so bili izpostavljeni zemlji iz njive, ki je bila odvzeta v okolici Cerkelj na Gorenjskem.



Slika 1: Vzorci izpostavljeni zemlji. (Foto: Miha Humar)

3.2 METODE

3.2.1 Priprava vzorcev

Zračno suhe vzorce beljave bora (*Pinus sylvestris*), dimenzij $1\text{ cm} \times 0,5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ smo označili in oštevilčili. Sledilo je sušenje vzorcev 24 ur, pri temperaturi $103 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ do absolutno suhega stanja. Po končanem sušenju smo vzorcem gravimetrično določili maso m_0 . Vsi preizkušanci so bili impregnirani s tremi različnimi koncentracijami bakra v biocidnem pripravku glede na številko vzorca (Preglednica 2). Po impregnaciji smo tretiranim vzorcem ponovno gravimetrično določili maso m_1 . Razlika med maso m_1 in maso absolutno suhih vzorcev m_0 je mokri navzem biocidnega pripravka. Iz koncentracije bakra v biocidnem proizvodu in mokrega navzema smo izračunali še navzem bakrovih učinkovin v les.

3.2.2 Sušenje vzorcev

Naslednja faza priprave vzorcev je bila sušenje. Vzorce smo sušili štiri tedne. Prvi teden v zaprtih komorah, drugi in tretji v polzaprtih in zadnji teden v odprtih komorah. S tem smo simulirali naravno sušenje, kot to predpisuje standard SIST EN 113.

3.2.3 Izpiranje vzorcev

Standard SIST ENV 807 2004 predpisuje, da moramo vzorce pred izpostavitvijo glivam mehke trohnobe umetno postarati (izpirati) v skladu s standardom SIST EN 84. S tem odstranimo nevezane biocide iz lesa in dobimo realnejše podatke. Standard SIST EN 84 predpisuje postopke izpiranja, preden vzorce izpostavimo biološkimi vplivom.

Postopek izpiranja poteka v vakuumski komori. V prvi fazi vzorce vakuumsko popolnoma prepojimo z vodo, posledično pride do močne difuzije nevezanih aktivnih učinkovin iz sredine vzorcev na površino. Namen prepojitve vzorcev z vodo je izničenje delovanja hidrofobnih učinkov, ki jih lahko ima zaščitni pripravek. Tako smo zalite vzorce za 20 minut izpostavili 93 % vakuumu. Po pretečenem času vzorce pustimo v vodi pri atmosferskem tlaku še 14 dni, v tem obdobju pa predvidoma 10 krat zamenjamo vodo. Vzorce smo izpirali v treh ločenih komorah, glede na uporabljeno impregnacijo. Razmerje med volumnom vode in volumnom vzorcev je bilo 5 : 1.

3.2.4 Izpostavitev vzorcev zemlji

Po končanem izpiranju smo vzorce izpostavili trem različnim vrstam zemlje. Postavitev vzorcev v posode je bila narejena po pripravljenih shemah.

3.2.5 Vzorčenje

Vzorci so bili v posodah postavljeni tako, da je bilo v večini primerov skupaj 6 zaporedno oštevilčenih vzorcev (Slike 2,3 in 4).

1	11	21	73	82	91	145	155	165	219	228
2	12	22	74	83	92	146	156	166	220	229
3	13	23	75	84	93	147	157	167	221	230
4	14	24	76	85	94	148	158	168	222	231
5	15	k237	77	86	95	149	159		223	232
6	16	k238	78	87	96	150	160		224	233
7	17	k239	79	88		151	161		225	234
8	18	k240	80	89		152	162		226	235
9	19	k241	81	90		153	163		227	236
10	20	k242				154	164			

Slika 2: Razporeditev vzorcev v posodi številka 1 s kompostom.

25	36	46	97	107	117	169	179	189	243	253	263
26	37	47	98	108	118	170	180	190	244	254	264
27	38	48	99	109	119	171	181	191	245	255	265
28	39		100	110	120	172	182	192	246	256	266
29	40		101	111		173	183		247	257	
30	41		102	112		174	184		248	258	
31	42		103	113		175	185		249	259	
32	43		104	114		176	186		250	260	
33	44		105	115		177	187		251	261	
34	45		106	116		178	188		252	262	
35											

Slika 3: Razporeditev vzorcev v posodi številka 2 z zemljo iz gozda.

49	59	69	121	131	141	193	203	213	267	277	287
50	60	70	122	132	142	194	204	214	268	278	288
51	61	71	123	133	143	195	205	215	269	279	289
52	62	72	124	134	144	196	206	216	270	280	290
53	63		125	135		197	207	217	271	281	291
54	64		126	136		198	208	218	272	282	292
55	65		127	137		199	209		273	283	293
56	66		128	138		200	210		274	284	294
57	67		129	139		201	211		275	285	295
58	68		130	140		202	212		276	286	

Slika 4: Razporeditev vzorcev v posodi številka 3 z zemljo iz polja.

Vseh šest vzorcev v določeni skupini je bilo v primeru impregnacije zaščiteneh z isto koncentracijo bakra v biocidnem proizvodu, vseh šest vzorcev v skupini smo odstranili iz zemlje po istem časovnem obdobju in vseh šest vzorcev iz iste skupine smo skupaj zmleli, da smo dobili preizkušance za kasnejšo XRF analizo vsebnosti preostalega bakra v lesu. Glede na barvo vzorcev na shemi posod smo le te izpostavili zemljam v določenem trajanju.

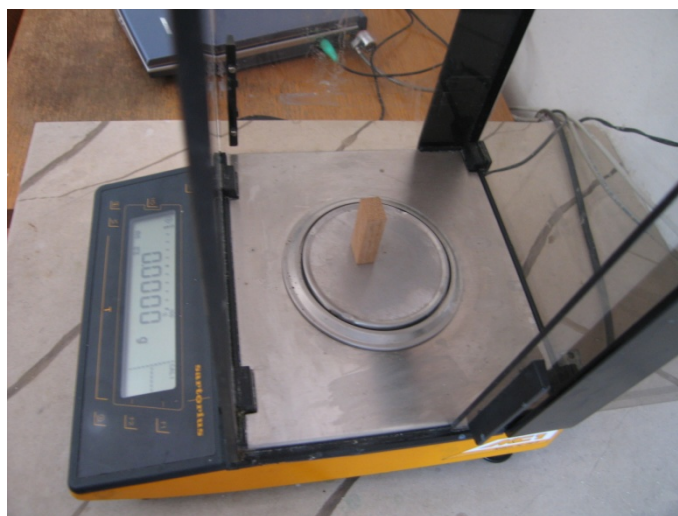
Rumeni vzorci so bili v zemlji 8 tednov od izpostavitve, zeleni 16 tednov, modri 24 tednov in rdeči 32 tednov, kar je tudi skupen čas trajanja eksperimenta (Preglednica 3).

Preglednica 3: Označevanje vzorcev glede na trajanje izpostavitve.

Tedni izpostavitve
8 tednov
16 tednov
24 tednov
32 tednov

3.3 DOLOČANJE VLAŽNOSTI IN IZGUBE MASE

Glede na shemo postavljenih vzorcev, smo vzorce po preteku potrebnega časa odstranili iz zemlje. S površine vzorcev smo odstranili preostalo zemljo ter jim določili maso (Slika 5).



Slika 5: Tehtanje vzorcev. (Foto: Miha Humar)

Sledilo je sušenje vzorcev do absolutno suhega stanja in ponovno tehtanje. Vsakemu vzorcu smo po izpostavitvi določili dve masi, m_v je bila masa vlažnega vzorca, m_s pa masa absolutno suhega vzorca. S tema dvema podatkom smo lahko vsakemu vzorcu računsko določili vlažnost z uporabo enačbe:

$$u = \frac{(m_v - m_s)}{m_s} ; [\%] \quad \dots(1)$$

Izgubo mase posameznega vzorca smo izračunali z razliko med začetno in končno maso posameznega vzorca, pri obeh tehtanjih so bili vzorci v absolutno suhem stanju. Računali smo po enačbi:

$$M_i = m_0 - m_s ; M_i = \text{izguba mase} [\text{g}] \quad \dots(2)$$

$$P_i = \frac{(m_0 - m_s)}{m_s} ; P_i = \text{izguba mase} [\%] \quad \dots(3)$$

3.4 DOLOČANJE MODULA ELASTIČNOSTI

Določanje modula elastičnosti je potekalo za vsak vzorec posebej. Modul smo določali na zračno suhih vzorcih s trgalnim strojem Zwick 1000. Razdalja med podporama, na katerih je bil vzorec med testiranjem, je bila 9 cm. Rezultati so podani v N/mm^2 .

3.5 DOLOČANJE UPOGIBNE TRDNOST

Upogibno trdnost vzorcev smo določali istočasno in po istem postopku kot ob določanju modula elastičnosti. Tudi pri upogibni trdnosti so rezultati podani v N/mm^2 .

3.6 DOLOČANJE PREOSTALEGA BAKRA V LESU

Vsebnost bakra oziroma bakrovih spojin v lesu smo določali v zadnji fazi raziskave. Vzorce smo združili v skupine po 6 vzorcev, posamezno skupino so sestavljali vzorci, ki so bili impregnirani z enako koncentracijo bakra v biocidnem proizvodu in izpostavljeni enaki vrsti zemlje isto časovno obdobje. Združevanje je bilo potrebno zaradi mletja. Posamezni vzorci so bili premajhni in izgube bi bile prevelike, v kolikor bi želeli določati baker v posameznem vzorcu. Vzorce, ki so bili v isti skupini smo zmleli v laboratorijskem mlinu Retch (rezalni mlin SM2000) (Slika 6) in iz njih z stiskalnico Chemplex (Slika 7) naredili po 3 tablete (Slika 8) za analizo na rentgenskem fluorescenčnem spektrometru XRF (Slika 9).



Slika 6: Rezalni mlin Retsch SM 2000. (foto: Miha Humar)



Slika 7: Stiskalnica Chemplex za izdelavo tablet za XRF analizo. (foto: Miha Humar)



Slika 8: Tableta za XRF analizo. (Foto: Miha Humar)

XRF spektrometer (Slika 9) v enem ciklu analizira 10 vzorcev, katere zložimo v posebne namenske posodice, dno posodice pa se zaščiti s prozorno folijo za analizo brez dodanih težkih kovin (Oxford Instruments). Brikete na analizi smo označili glede na številke vzorcev, iz katerih so narejeni ter glede na barvo katera je predstavljala čas izpostavitve vzorcev. Izvajali smo analizo Cu v lesu od 1 ppm do 5000 ppm.



Slika 9: XRF spektrometer. (Foto: Miha Humar)

4 REZULTATI

4.1 IZGUBA MASE V ODVISNOSTI OD ČASA IZPOSTAVITVE IN ZEMLJE

Pri kontrolnih vzorcih ima pomembno vlogo pri izgubi mase vrsta zemlje, kateri je bil določen vzorec izpostavljen. Nezaščiteni vzorci so v stiku s kompostom po 12 tednih izgubili v povprečju 15,4 % mase in po 32 tednih kar 30,8 % mase. Vzoredni kontrolni vzorci izpostavljeni zemlji iz gozda ali zemlji iz polja so maso izgubljali bistveno počasneje (Preglednica 4). Ugotovimo lahko, da je kompost izjemno agresiven, medtem ko ob izpostavljenosti vzorcev zemlji iz polja praktično ne prihaja do izgube mase. Kontrolni vzorci v stiku z zemljo iz gozda so tako po 32 tednih izgubili 10,7 %, vzorci v stiku z zemljo iz polja pa le 2,2 % začetne mase (Preglednica 4). To nakazuje, da v zemlji iz polja ni bilo prisotnih mikroorganizmov, ki v zelo vlažnem okolju razkrajajo les. Vzorci izpostavljeni zemlji iz gozda so maso izgubljali dokaj enakomerno.

Rezultati so podobni tudi pri zaščitenih vzorcih. Pri vseh koncentracijah biocidnega pripravka smo največjo izgubo mase vedno določili pri vzorcih izpostavljenih kompostu. Zemlja iz gozda je nekoliko agresivnejša od zemlje iz polja. Poleg tega smo v nadaljevanju potrdili velik vpliv koncentracije biocidnega proizvoda na izgubo mase, večja kot je koncentracija biocidnega pripravka, manjša je povprečna izguba mase vzorcev. Iz rezultatov predstavljenih v preglednici 4 je tako razvidno, da so vzorci izpostavljeni kompostu in zaščiteni z najvišjo koncentracijo v 32 tednih izpostavitve izgubili v povprečju skoraj 7 % začetne mase. Pri istih pogojih, le ob drugačni zemlji, so vzorci v gozdni zemlji izgubili v povprečju le 1 %, vzorci v zemlji iz polja pa naj bi celo minimalno pridobili na masi, kar je verjetno posledica eksperimentalnih napak in absorpcije anorganske snovi v vzorce iz zemlje (Preglednica 4).

Pri vzorcih izpostavljenih kompostu smo ugotovili, da tudi najvišja, 0,5 % koncentracija bakra ni bila dovolj, da bi povsem preprečila degradacijo lesa (Preglednica 4). To potrjuje, da je kompost izredno vitalno okolje, kjer so prisotni tudi organizmi, ki so sposobni tudi razgradnje z bakrovimi pripravki zaščenega lesa.

Preglednica 4: Povprečna izguba mase vzorcev, zaščiteneh z baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od izpostavljenosti različnim zemljam ter od trajanja izpostavitve v tednih. Podatki v oklepajih predstavljajo standardni odklon.

		Čas izpostavitve			
		12	18	24	32
Biocidni proizvod	Zemlja	Povprečna izguba mase (%)			
kontrola	gozd	1,2 (0,5)	3,7 (1,4)	10,9 (2,7)	10,7 (3,3)
	kompost	15,4 (1,1)	22,6 (1,9)	29,1 (2,1)	30,8 (4,5)
	polje	2,8 (0,6)	1,9 (0,5)	3,0 (2,2)	2,2 (2,6)
SIL 0,125	gozd	0,9 (0,1)	1,5 (0,3)	1,4 (0,5)	1,3 (0,4)
	kompost	6,8 (0,7)	11,9 (0,9)	20,2 (1,6)	21,4 (1,6)
	polje	-0,5 (0,4)	-0,9 (0,4)	0,1 (0,9)	-1,3 (1,6)
SIL 0,25	gozd	0,9 (0,3)	1,3 (0,4)	1,0 (0,6)	1,2 (0,3)
	kompost	3,9 (0,5)	6,7 (1,0)	10,3 (2,4)	14,2 (1,3)
	polje	-1,4 (0,2)	-1,6 (0,5)	-0,1 (0,6)	-1,7 (1,4)
SIL 0,5	gozd	0,7 (0,2)	1,2 (0,3)	0,7 (0,2)	1,0 (0,3)
	kompost	1,4 (0,4)	3,3 (0,6)	4,5 (0,9)	6,8 (1,2)
	polje	-1,5 (0,4)	-1,6 (0,8)	-0,1 (0,4)	-1,0 (0,7)

4.2 MODUL ELASTIČNOSTI IN UPOGIBNA TRDNOST V ODVISNOSTI OD ČASA IZPOSTAVITVE IN ZEMLJE

4.2.1 Modul elastičnosti v odvisnosti od časa izpostavitve in vrste zemlje

Primerljive rezultate kot pri določanju izgube mase vzorcev smo dobili tudi pri določanju modula elastičnosti. Tudi pri tem poizkusu se je kompost pokazal kot najbolj agresiven. Pri kontrolnih vzorcih se je modul elastičnosti s časom izpostavitve manjšal, najnižji je bil ravno pri kompostu. Po 12 tednih izpostavitve je bil 9980 N/mm^2 , po 32 tednih pa le še 6683 N/mm^2 . Modul elastičnosti je konstantno padal tudi pri vzorcih izpostavljenih zemlji iz gozda ter zemlji iz polja. Po 32 tednih je tako pri kontrolnih vzorcih v stiku z zemljo iz polja znašal 8940 N/mm^2 , pri vzorcih v stiku z zemljo iz gozda pa 9710 N/mm^2 (Preglednica 5). Iz teh podatkov je razvidno, da je zemlja iz gozda nekoliko agresivnejša kot zemlja iz polja.

Pri vzorcih, ki so bili zaščiteni z različnimi koncentracijami biocidnega pripravka, opazamo ravno tako največji padec MoE pri vzorcih izpostavljenih kompostu. Kakorkoli, ta padec je bistveno manjši, kot pri kontrolnih vzorcih. Že pri najnižji koncentraciji bakra (0,125 %) je razvidno, da bakrovi pripravki dobro zaščitijo les, kar se odraža tudi v manjših razlikah v spremembi MoE v primerjavi s kontrolnimi vzorci. Pri kompostu nam tudi najvišja koncentracija bakra v zaščitnem pripravku (0,5 %) ne povsem prepreči razgradnih procesov in pride do okrog 20 % padca vrednosti modula elastičnosti med 12. in 32. tednom izpostavitve (Preglednica 5).

Preglednica 5: Povprečna vrednost modula elastičnosti vzorcev, zaščitenih z baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od izpostavitve različnim zemljam ter od trajanja izpostavitve v tednih. Podatki v oklepajih predstavljajo standardni odklon.

		Čas izpostavitve			
		12	18	24	32
Biocidni proizvod	Zemlja	Povprečna vrednost modula elastičnosti (N/mm ²)			
kontrola	gozd	12780 (458)	10294 (1350)	9275 (1225)	9710 (1049)
	kompost	9980 (750)	8350 (0)	7740 (724)	6883 (1019)
	polje	11350 (789)	10184 (275)	10213 (389)	8940 (1014)
SIL 0,125	gozd	13467 (292)	11465 (1356)	11225 (842)	12367 (725)
	kompost	11068 (1194)	9970 (979)	8032 (369)	7402 (964)
	polje	14017 (797)	11155 (998)	12383 (706)	12043 (895)
SIL 0,25	gozd	11950 (1104)	12017 (527)	12183 (291)	12433 (692)
	kompost	11177 (818)	10963 (899)	10075 (457)	8898 (792)
	polje	12487 (1462)	11717 (825)	12667 (610)	12750 (934)
SIL 0,5	gozd	12240 (1179)	12600 (904)	11148 (1206)	12767 (677)
	kompost	12733 (588)	11778 (1191)	10690 (1217)	10083 (580)
	polje	11950 (894)	12200 (561)	13083 (784)	12125 (1460)

4.2.2 Upogibna trdnost v odvisnosti od časa izpostavitve in vrste zemlje

Pri testiranju upogibne trdnosti vzorcev smo podobno kot pri prejšnjih testih ugotovili, da so v kompostu prisotni najbolj aktivni organizmi, ki močno razgrajujejo tako impregniran kot neimpregniran les. Tudi v tem delu naloge je bila najmanj agresivna zemlja iz polja. Prve znake nižanja vrednosti upogibne trdnosti pri kontrolnih vzorcih opazimo že pri 12 tednih izpostavitve, najnižja vrednost je dosežena pri 24 tedenski izpostavitvi zemlji iz gozda, 66 N/mm^2 (Preglednica 6). Razlog za večji padec trdnosti po 24 tednih izpostavitve je povezan z variabilnostjo vzorcev lesa in dejstvom, da je prišlo znatne erozije lesnega materiala med razkrojem. Tako padec upogibne trdnosti lesa ni tako izrazit, kot bi bil, če bi ga izrazili v absolutnih in ne relativnih vrednostih.

Pri vzorcih zaščiteneh z najnižjo koncentracijo bakra (0,125 %), je padec upogibne trdnosti najbolj opazen pri vzorcih izpostavljenih kompostu. Ti vzorci so po 32 tednih izgubili skoraj 27 % upogibne trdnosti. Po drugi strani je padec upogibne trdnosti pri vzorcih izpostavljenih preostalima dvema zemljama nizek. Vzorce, izpostavljenim zemlji iz gozda, se je upogibna trdnost poslabšala za 11 %, vzorcem izpostavljenim zemlji iz polja pa za 9 %. Pri vzorcih, ki so bili impregnirani z biocidom z 0,25 % koncentracijo Cu in izpostavljeni zemlji iz gozda in zemlji iz polja je sprememba upogibne trdnosti zanemarljiva. Pri tej koncentraciji je tudi sprememba pri vzorcih izpostavljenih kompostu med 12. in 32. tednom (Preglednica 6) znotraj standardnega odklona. Pri najvišji koncentraciji bakra (0,5 %) se je padanje upogibne trdnosti impregniranega lesa občutneje pojavilo šele po 24. tednu izpostavitve. Ta podatek nakazuje, da je za razgradnjo impregniranega lesa potreben čas. Iz lesa se mora v določenem času izprati del aktivnih učinkovin, da se razkroj lahko začne.

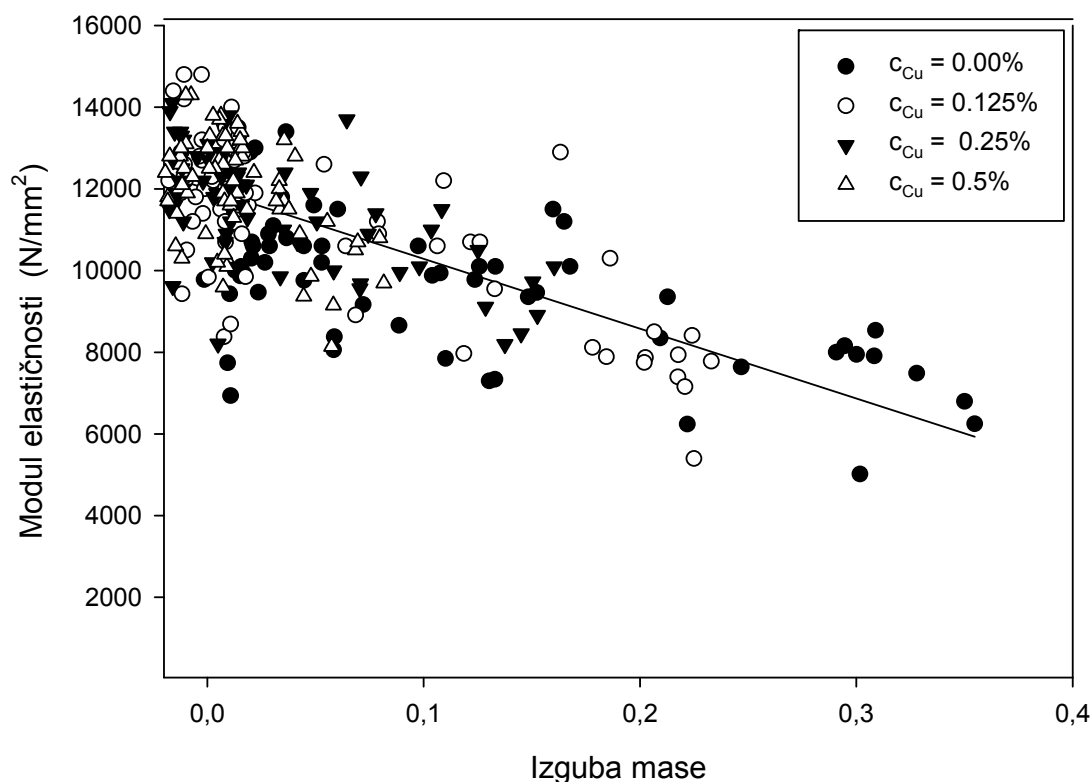
Preglednica 6: Povprečna vrednost upogibne trdnosti vzorcev, zaščiteneh z baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od izpostavitve različnim zemljam ter od trajanja izpostavitve v tednih. Podatki v oklepajih predstavljajo standardni odklon.

		Čas izpostavitve			
		12	18	24	32
Biocidni proizvod	Zemlja	Povprečna vrednost upogibne trdnosti (N/mm ²)			
kontrola	gozd	110 (7)	89 (9)	66 (10)	73 (8)
	kompost	92 (9)	84 (0)	73 (7)	69 (13)
	polje	102 (10)	98 (2)	99 (5)	87 (11)
SIL 0,125	gozd	120 (7)	104 (3)	99 (7)	107 (6)
	kompost	101 (10)	88 (10)	76 (3)	74 (10)
	polje	127(8)	108 (8)	113 (5)	115 (9)
SIL 0,25	gozd	103 (9)	105 (5)	105 (6)	105 (8)
	kompost	98 (7)	98 (9)	94 (3)	92 (7)
	polje	114 (14)	114 (4)	120 (6)	116 (8)
SIL 0,5	gozd	111 (11)	109 (12)	101 (9)	107 (5)
	kompost	112 (7)	108 (12)	99 (11)	96 (4)
	polje	107 (7)	117 (8)	125 (8)	114 (11)

4.2.3 Povezava med izgubo mase in mehanskimi lastnostmi

Korelacija med izgubo mase in modulom elastičnosti r^2 je 0,51. Najnižja vrednost modula elastičnosti, 66 N/mm^2 , je bila ugotovljena pri kontrolnih vzorcih, ki so bili 24 tednov izpostavljeni zemlji iz gozda. Podatek je zanimiv, saj to niso bili vzorci pri katerih smo beležili največje izgube mas.

Obstaja močna povezava med izgubo mase vzorcev in padcem vrednosti modula elastičnosti, v odvisnosti od koncentracije bakra v biocidnem pripravku. Vzorcem, ki so bili impregnirani z najvišjo koncentracijo biocidnega pripravka (0,5 %), vrednosti modula elastičnosti tudi po 18 tednih izpostavitve kompostu niso bistveno padle. Podobno kot za izgubo mase, so prve opazne spremembe vrednosti modula elastičnosti opazne po 24 oziroma 32 tednih (Slika 10).

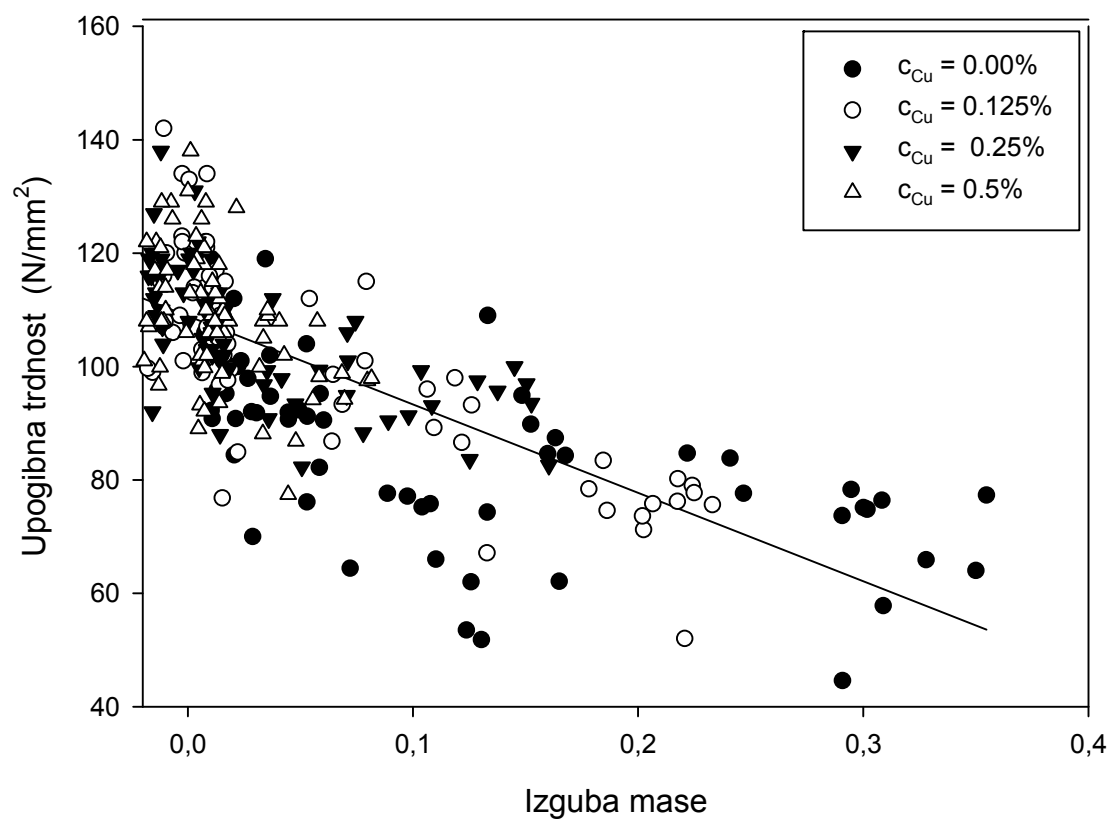


Slika 10: Povezanost izgube mase in vrednosti modula elastičnosti vzorcev zaščiteneh z baker-etanolaminskimi pripravki po izpostavitvi zemljam.

Največjo izgubo mase beležimo pri kontrolnih vzorcih izpostavljenih kompostu po 32 tednih, medtem ko je največji padec upogibne trdnosti pri kontrolnih vzorcih, ki so bili 24 tednov izpostavljeni zemlji iz gozda. Korelacija med izgubo mase vzorcev in upogibno trdnostjo r^2 je 0,54.

Iz Slike 11 je razvidna povezava med izgubo mase vzorcev in padcem vrednosti upogibne trdnosti, v odvisnosti od koncentracije bakra v biocidnem pripravku. Upogibna trdnost kontrolnih vzorcev izpostavljenih kompostu je v 12 tednih iz začetnih 120 N/mm^2 padla na 92 N/mm^2 ter po 32 tednih na 69 N/mm^2 . Čeprav kontrolni vzorci izpostavljeni zemlji iz gozda niso imeli največje izgube mase, so tisti, ki so bili 24 tednov izpostavljeni tej zemlji na testu upogibne trdnosti dosegli najnižji rezultat, 66 N/mm^2 . Vzorci zaščiteni z najvišjo koncentracijo bakra v biocidnem proizvodu (0,5 %), ki so bili izpostavljeni kompostu, tudi po 18 tednih niso izgubljali mase. Padec mase in vrednosti upogibne trdnosti pri teh vzorcih opazimo šele po 24 oziroma 32 tednih izpostavitve (Slika 11).

Iz rezultatov (slika 10, 11) in literaturnih podatkov (Humar in sod., 2006) lahko sklepamo, da organizmi v zemlji ne vplivajo na mehanske lastnosti lesa tako močno kot glive rjave trohnobe.



Slika 11: Povezanost izgube mase in vrednosti upogibne trdnosti vzorcev zaščitenih z baker-etanolaminskimi pripravki po izpostavitvi zemljam.

4.2.4 Izpiranje bakra iz lesa med izpostavitvijo zemljam

Pri vseh treh koncentracijah bakra v biocidnem pripravku se ga je največ izpralo po 32 tednih izpostavitve v zemlji. Največ Cu se je izpralo iz vzorcev ki so bili izpostavljeni zemlji iz gozda. Ta podatek (Preglednica 7) je zanimiv, saj pri zemlji iz gozda nismo opazili tudi največje aktivnosti mikroorganizmov. Možnih razlogov za intenzivno izpiranje zemlje iz gozda je več. Najpomembnejši je povezan z vrednostjo pH in prisotnostjo huminskih kislin v zemlji. Baker-etanolaminski pripravki se iz lesa intenzivneje izpirajo pri kislih vrednostih pH ter ob prisotnosti huminske kisline. Huminske kisline z bakrom tvorijo vodotopne komplekse, ki se izpirajo iz lesa. Pri uporabi biocidnega pripravka z najvišjo koncentracijo bakra (0,5 %) je bilo izpiranje največje, medtem ko je bilo pri biocidnem pripravku z najnižjo koncentracijo (0,125 %) najmanjše (Preglednica 7). Ta podatek je povsem v skladu z rezultati o izpiranju. (Humar, 2006) (Lesar in sod., 2008) Vzroke za to lahko iščemo v izpiranju bakra s površine vzorcev in izpiranju bakrovih kristalov iz celičnih lumnov.

Čeprav je bilo izpiranje največje pri vzorcih izpostavljenih zemlji iz gozda, pa so se ti vzorci pri ostalih testih dobro odrezali. Že po 12 tednih izpostavitve se je iz teh vzorcev z najvišjo koncentracijo bakra (0,5 %) izpralo skoraj 75 % bakra navzetega, po 32. tednu pa je v vzorcih ostalo le 15 % bakra. Glede na ostale rezultate lahko sklepamo, da je preostali baker še vedno opravljal svojo funkcijo pri zaščiti lesa. Pri biocidnih pripravkih z nižjo koncentracijo bakra (0,25 % in 0,125 %) pa preostali baker po 32. tednu lesu ni nudil zadostne zaščite (Preglednica 7).

Preglednica 7: Delež preostalega bakra v vzorcih, zaščiteneh z baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od izpostavitve različnim zemljam ter od trajanja izpostavitve v tednih.

		Čas izpostavitve			
		12	18	24	32
Biocidni proizvod	Zemlja	Delež preostalega Cu (%)			
kontrola	gozd				
	kompost				
	polje				
SIL 0,125	gozd		26	22	24
	kompost	59	51	40	36
	polje		64	63	62
SIL 0,25	gozd	29	24	19	17
	kompost	62	53	51	42
	polje	66	61	44	54
SIL 0,5	gozd	26	22	16	15
	kompost	47	44	41	36
	polje	53	50	44	42

5 SKLEPI

Rezultati kažejo na veliko aktivnost zemeljskih mikroorganizmov in s tem povezano degradacijo izpostavljenega lesa. Med uporabljenimi zemljami so bili najbolj agresivni organizmi v kompostu. Po drugi strani smo določili najmanjšo aktivnost organizmov v zemlji iz polja.

Med izpostavitvijo zemeljskim organizmom vzorci izgubijo znaten delež mehanskih lastnosti. Rezultat izgube mase vzorcev in vrednosti mehanskih testiranj nam kažejo na njihovo soodvisnost. Največji padec upogibne trdnosti smo določili pri vzorcih izpostavljenih kompostu, najmanjši pa pri vzorcih izpostavljenih zemlji iz polja.

Ugotovili smo, da baker-etanolaminski biocidni pripravki z najvišjo uporabljeno koncentracijo bakra nudijo dobro zaščito lesu izpostavljenemu direktnemu stiku z zemljo.

Med izpostavitvijo vzorcev je prišlo do visokega izpiranja bakra iz vzorcev. Izpiranje je bilo največje pri vzorcih izpostavljenih zemlji iz gozda. Iz teh vzorcev se je med 32 tedensko izpostavitvijo izpralo med 38 % in 85 % bakra iz lesa. Vseeno je preostali baker v lesu v večini primerov še nudil zadostno zaščito lesu.

6 VIRI IN LITERATURA

1. Benko R., Kervina-Hamović L., Gruden M. 1987. Patologija lesa. Lesna fitopatologija. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 122 str.
2. Hughes A. S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis. London, Imperial College of Science, Technology and Medicine: 313 str.
3. Humar M. 2004. Zaščita lesa danes - jutri. Les, 56: 184-188
4. Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 80: 111-118
5. Humar M. 2008. Zaščita lesa kam gremo? V: Gradnja z lesom, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 104-107
6. Humar M., Petrič M. 2000. Etanolamin v zaščitenem lesu. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 61: 143-159
7. Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki za zaščito lesa. Les, 57: 57-62
8. Humar M., Bučar B., Pohleven F. 2006. Brown-rot decay of copper-impregnated wood. Int. biodeterior biodegrad., 58, 1: 9-14
9. Humar M., Pohleven F. 2006. Solution for wood preservation: no. WO 2006/031207 A1. Geneva: World intellectual property organization, 23.3.2006
10. Humar M., Pohleven F. 2008. Solution for wood preservation: EP1791682(B1). Geneva: World intellectual property organization.
11. Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 126 str.
12. Lesar B., Humar M. 2011. Trajnost lesa, zaščitenega z baker-etanolaminskim pripravkom, na morske škodljivce – preliminarni rezultati. Les, 65: 323-325
13. Lesar B., Kralj P., Žlindra D., Kancilija V., Humar M. 2008. Primerjava standardnih postopkov izpiranja biocidnih učinkovin iz impregniranega lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 86: 59-64
14. Petrič M., Kričej B., Humar M., Pavlič M., Tomažič M. 2004. Patination of cherry wood and spruce wood with ethanolamine and surface finishes. Surf. Coat. Int., Part B, Coat. Trans 87: 149-156

15. Pohleven F. 2000. Ogroženost lesnih predmetov kulturne dediščine z glivami. Les v restavraciji, RES 4: 25-30
16. Pohleven F. 2012. Zapiski s predavanj pri predmetu lesni škodljivci. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, interno gradivo
17. SIST EN 84. 2002. Zaščitna sredstva za les – pospešeno staranje zaščenega lesa pred biološkim preskušanjem – postopek izpiranja
18. SIST EN 113. 1996. Zaščitna sredstva za les – določanje meje učinkovitosti proti glivam odprtotrosnicam, 32 str.
19. SIST EN 252. 2004. Terenska preskusna metoda za ugotavljanje relativne preventivne učinkovitosti zaščitnega sredstva za les v stiku z zemljo
20. SIST EN 335 – 1. 2006. Trajnost lesa in lesnih proizvodov – definicija uporabnostnih razredov 1. Del: Splošno: 10 str.
21. SIST ENV 807. 2004. Zaščitna sredstva za les – ugotavljanje učinkovitosti zaščitnega sredstva proti glivam razkrojevalkam lesa,
22. Thaler N., Lesar B., Humar M. 2012. Vrednotenje odpornosti lesa, impregniranega z bakrovimi pripravki na prostem. Les, 64: 156-160

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Mihi Humarju za pomoč pri izdelavi diplomskega projekta. Prof. dr. Francu Pohlevnu se zahvaljujem za opravljeno recenzijo projekta.

Predvsem gre zahvala staršem, ki so me vsa leta šolanja podpirali in spodbujali, pa tudi vsem, ki so mi stali ob strani ter mi s svojo prisotnostjo pomagali.

Hvala!

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Klemen GRILJ

**ODPORNOST BOROVI NE ZAŠČITENE Z BAKER-
ETANOLAMINSKIMI PRIPRAVKI NA GLIVE
MEHKE TROHNOBE IN BAKTERIJE**

DIPLOMSKI PROJEKT

Univerzitetni študij – 1. stopnja

Ljubljana 2013

