

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Klemen ZUPANČIČ

**MOŽNOSTI ZAŠČITE SLAME Z BAKER-ETANOLAMINSKIMI
PRIPRAVKI**

DIPLOMSKI PROJEKT
Univerzitetni študij – 1. stopnja

**POSSIBILITIES OF STRAW PROTECTION
WITH COPPER-ETHANOLAMINE PREPARATIONS**

B. SC. THESIS
University studies

Ljubljana, 2013

Diplomska naloga je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva 1. stopnje. Raziskave so bile opravljene na Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

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

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

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

Klemen Zupančič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du1
DK	UDK 691.12:630*841.1
KG	biocidni proizvodi/slama/impregnacija/lesne glive/izpiranje
AV	ZUPANČIČ, 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	MOŽNOSTI ZAŠČITE SLAME Z BAKER-ETANOLAMINSKIMI PRIPRAVKI
TD	Diplomski projekt (Univerzitetni študij – 1. stopnja)
OP	IX, 27 str., 7 pregl., 20 sl., 21 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Slama je stranski proizvod kmetijske dejavnosti in se danes pogosto uporablja kot izolacijski material in strešna kritina v gradbeništvu. Tako kot na les, tudi na slamo vplivajo biotični in abiotični dejavniki, ki povzročajo različne poškodbe. V zadnjem obdobju tako prihaja do pogostejših poškodb slamnatih streh in kritin, zato smo želeli preveriti možnosti za zaščito slame. Ker se danes baker-etanolaminski pripravek Silvanolin uporablja za zaščito lesa pred biotičnimi dejavniki, smo predpostavili, da bi lahko bila to tudi ustrezna zaščita za slamo, ki je ravno tako lignocelulozni material. Slamo smo potapljali v Silvanolin pri različnih koncentracijah (0,25 % in 0,5 %) za 2 različno dolgi časovni obdobji (5 min in 60 min). Proučevali smo optimalen čas potapljanja, pri katerem smo dosegli optimalen navzem bakrovih učinkovin. Največji navzem bakra v slamo smo določili pri vzrocih, ki smo jih potapljali v pripravek višje koncentracije in tudi dlje časa. Po drugi strani se je izkazalo, da se baker-etanolaminski pripravki dobro vežejo v slamo. Izpiranje bakra je bilo največje prvi dan, potem pa se je zmanjšavalo. Ugotovili smo, da zaščita slame z bakrovimi pripravki zavira rast micelija gliv. Boljšo zaščito predstavlja 0,5 % raztopina, kjer se je ustvarila barierna cona med glivo in slamo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du1
DC UDC 691.12:630*841.1
CX biocidal products/straw/impregnation/wood decay fungi/leaching
AU ZUPANČIČ, 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 POSSIBILITIES OF STRAW PROTECTION WITH COPPER-ETHANOLAMINE PREPARATIONS
DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programmes)
NO IX, 27 p., 7 tab., 20 fig., 21 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Straw is a by-product of the agricultural industry; it is often used as an insulation and roofing material in construction. Like wood, straw is also affected by biotic and abiotic factors causing a variety of damages. Since it lately more often came to degradation of straw roofs, we examined the possibilities of straw protection. Nowadays, copper-ethanolamine preparation is used to protect wood against biological agents, therefore we assumed that this could also be the adequate protection of straw, which is also a lignocellulosic material. The straw was submerged into Silvanolin at different concentrations (0.25 % and 0.5 %) and for 2 different time periods (5 min and 60 min). We studied the optimal impregnation time to reach the optimal absorption of copper substances. The maximum absorption of copper in the straw was determined on samples that have been treated in a solution of a higher concentration, and also for a longer time. On the other hand it has been shown that the copper-ethanolamine preparations form chemical bonds with straw. Leaching of copper was the highest on the first day, but then it decreased. We came to the conclusion that the protection of straw with copper preparations affects the growth of mycelial fungi. The best protection was achieved with 0.5 % concentration of Silvanolin, where a barrier between the fungus and the straw was created.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Slovarček	IX
1 UVOD	1
1.1 CILJI	1
1.2 DELOVNE HIPOTEZE.....	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 SLAMA KOT STEŠNA KRITINA.....	2
2.2 BAKROVI BIOCIDNI PROIZVODI.....	2
2.3 DEJAVNIKI RAZKROJA	3
2.3.1 Glive	3
2.3.1.1 Pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>).....	4
2.3.1.2 Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>).....	5
2.3.1.3 Bukov ostrigar (<i>Pleurotus ostreatus</i>)	5
2.3.1.4 Bela hišna goba (<i>Fibroporia vaillantii</i>)	6
2.4 BAKTERIJE	7
3 MATERIAL IN METODE	8
3.1 MATERIALI	8
3.1.1 Slama	8
3.1.2 Silvanolin	8
3.1.3 Glive	9
3.2 METODE.....	9
3.2.1 Priprava biocidnega proizvoda	9
3.2.2 Impregnacija slame	9
3.2.2.1 Določanje vpliva časa impregnacije in koncentracije biocidnega proizvoda na navzem Cu v slamo.....	9
3.2.3 Izpiranje	11
3.2.4 Izpostavitve impregnirane slame lesnim glivam.....	11
3.2.5 XRF: rentgenska fluorescenčna spektroskopija.....	11
4 REZULTATI Z RAZPRAVO	13
4.1 VPLIV ČASA POTAPLJANJA IN KONCENTRACIJE BIOCIDNEGA PROIZVODA SILVANOLIN NA ABSORPCIJO Cu V SLAMO	13

4.2	MOKRI NAVZEM	14
4.3	IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ SLAME.....	15
4.4	VLAŽNOST SLAME PO IZPIRANJU.....	19
4.5	IZPOSTAVITEV SLAME GLIVAM	19
5	SKLEPI	25
6	VIRI	26

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1: Sestava biocidnega sredstva	8
Preglednica 2: Imena in oznake gliv.....	9
Preglednica 3: Vpliv koncentracije Silvanolina na absorpcijo pri različnih časih potapljanja	14
Preglednica 4: Povprečni navzem Cu v odvisnosti od koncentracije in časa impregnacije slame.....	15
Preglednica 5: Končna vsebnost bakra v slami pri dveh različnih koncentracijah in časih impregnacije	18
Preglednica 6: Povprečna vlažnost slame po prvem dnevu izpiranja v odvisnosti od koncentracije bakra in časa impregnacije.....	19
Preglednica 7: Vpliv impregnacije slame na rast gliv	23

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Pisana ploskocevka (foto: S. Šerod, 2013).....	4
Slika 2: Navadna tramovka (foto: M. Humar, 2008).....	5
Slika 3: Bukov ostrigar (foto: M. Humar, 2008).....	6
Slika 4: Bela hišna goba (Eisblumen ... 2013)	6
Slika 5: Impregnacija slame (levo) in tableta (desno) (foto: K. Zupančič).....	9
Slika 6: Rezalni mlin RETCH SM 100 (foto: M. Humar, 2013)	10
Slika 7: Stiskalnica Chemplex za izdelavo tablet za XRF analizo (foto: M. Humar, 2013).....	10
Slika 8: Cepljenje glive (foto: K. Zupančič).....	11
Slika 9: Oxford Instruments: XRF – X-ray fluorescence analyses explained.....	12
Slika 10: XRF spektrometer (foto: M. Humar)	12
Slika 11: Vpliv časa in koncentracije baker-etanolaminskega pripravka na absorpcije bakrovih učinkovin v slamo	13
Slika 12: Delež izpranega bakra iz slame impregnirane z 0,25 % raztopino Silvanolina v odvisnosti od časa izpiranja.....	16
Slika 13: Komulativa izpranega bakra iz slame z 0,25 % raztopino Silvanolina v odvisnosti od časa izpiranja	16
Slika 14: Delež izpranega bakra iz slame impregnirane z 0,5 % raztopino Silvanolina v odvisnosti od časa izpiranja.....	17
Slika 15: Komulativa izpranega bakra iz slame z 0,5 % raztopino Silvanolina v odvisnosti od časa izpiranja	18
Slika 16: Tri dni po inokulaciji od leve proti desni (Pv2: kontrola; 0,5 % Cu, 1 ura; 0,25 % Cu, 5 min; kontrola s plesnijo) 12.4.2013 (foto: K. Zupančič).....	20
Slika 17: Šest dni po inokulaciji od leve proti desni (Plo5 kontrola; Tv6 0,25 % Cu, 5 min; Plo5 0,25 % Cu, 1 ura; Tv6 0,5 % Cu, 5 min; Plo5 0,5 % Cu, 1 ura; Gt2 0,25 % Cu, 5 min) 15.4.2013 (foto: K. Zupančič).....	21
Slika 18: Deset dni po inokulaciji od leve proti desni (Plo5 kontrola; Pv2 0,25 % Cu, 5 min; Plo5 0,25 % Cu, 1 ura; Pv2 0,5 % Cu, 5 min; Plo5 0,5 % Cu, 1 ura; Tv6 0,25 % Cu, 5 min) 19.4.2013 (foto: K. Zupančič)	21
Slika 19: Trinajst dni po inokulaciji od leve proti desni (Tv6 kontrola; Gt2 0,25 % Cu, 5 min; Tv6 0,25 % Cu, 1 ura; Gt2 0,5 % Cu, 5 min; Tv6 0,5 % Cu, 1 ura; Plo5 0,25 % Cu, 5 min) 22.4.2013 (foto: K. Zupančič)	22
Slika 20: Enaintrideset dni po inokulaciji 10.5.2013 (foto: K. Zupančič)*	23

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Tv6 – Pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*)

Gt2 – Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

Plo5 – Bukov ostrigar (*Pleurotus ostreatus*)

Pv2 – Bela hišna goba (*Fibroporia vaillantii*)

XRF – rentgenska fluorescenčna spektroskopija

1 UVOD

Dandanes vse pogosteje prihajajo v uporabo naravni oz. biološki materiali, med katere spada tudi slama. Ta se že od nekdaj uporablja kot gradbeni material, ki je okolju prijazen. Najpogosteje se uporablja za stene, kot toplotno in zvočno izolacijsko sredstvo ter za pokrivanje streh. Priljubljenost uporabe slame se vrača tudi v Slovenijo, predvsem v Prekmurje, kjer so jo v preteklosti že uporabljali za kritino. Ravno zaradi njenih dobrih izolacijskih lastnosti ter zaradi ugodne cene v primerjavi z drugimi gradbenimi materiali, slama postaja pomemben gradbeni material v prihodnosti.

Pri uporabi slame, kot strešne kritine, se pojavlja problem njene življenjske dobe, zaradi biotičnih in abiotičnih dejavnikov, ki povzročajo njen razkroj. Najpomembnejši biotični dejavniki razkroja slame so glive, medtem ko so najpogostejši abiotični dejavniki veter, voda, oksidativni procesi in sonce. Strokovnjaki iz prakse sporočajo, da danes slamnata kritina zdrži manj časa kot včasih. Možnih razlogov za to je več: od klimatskih sprememb, tujerodnih organizmov in dejstva, da so žitarice danes drugačne od tistih, ki so jih uporabljali v preteklosti (Anonymous, 2013a).

V diplomskem projektu bomo raziskovali možnosti podaljševanja življenjske dobe slamnatim streham in zaščitite slame proti biotičnim dejavnikom z impregnacijo s Silvanolinom, ki se zelo pogosto uporablja za zaščito lesa. Silvanolin je okolju prijazen biocidni proizvod, ki se fiksira in ne izpira iz lesa. Slama je podobno kot les lignocelulozen material, le da je delež lignina v slami manjši kot pri lesu.

Ocenjujemo, da sta si slama in les po zgradbi tako podobna, da bo do vezave in zaščitnega delovanja Silvanolina prišlo tudi pri slami.

1.1 CILJI

- Določiti interakcije med slamo in baker - etanolaminskim pripravkom.
- Določiti vpliv časa potapljanja na mokri navzem, suhi navzem in kvaliteto vezave Cu v slamo.
- Določiti minimalen navzem baker - etanolaminskih pripravkov, potreben za zaščito slame pred lesnimi glivami.

1.2 DELOVNE HIPOTEZE

Baker - etanolaminski pripravki naj bi se vezali v slamo in se iz nje ne izpirali. Menimo, da suhi navzem in kvaliteta zaščite narašča s časom impregnacije slame. Z ustrezno zaščito je mogoče preprečiti glivni razkroj slame.

2 PREGLED OBJAV

2.1 SLAMA KOT STEŠNA KRITINA

Slama je stranski proizvod kmetijske proizvodnje žitaric (pšenica, rž, oves, ječmen). Uporaba slame je zelo raznovrstna. Pojavlja se kot gradbeni material (stene in kritine hiš), za izdelavo klobukov, košar, embalaže, posteljnine ter kot biogorivo. Kot strešna kritina se uporablja danes večinoma za vrtno ute, zidanice, vikende ali brunarice, najpogosteje pa pri obnavljanju arhitekturne oz. kulturne dediščine.

Pri izdelavi slamnate strehe je pomembnih več dejavnikov. Tako moramo paziti, da izberemo pravo vrsto in sorto žita ter primeren vir. Primerna so žita višje rasti, dobra struktura slame, ki mora biti odporna proti različnim vremenskim vplivom, mehkejša in čim tanjša ter čas žetve (žito mora biti dozorelo). Požeta slama mora biti popolnoma posušena, saj je vlažnost slame zelo pomembna zaradi kakovosti in življenjske dobe strehe. Ko zrnje ločimo od slame, pridemo do najpomembnejše faze in sicer čiščenja, ki poteka ročno. Iz čiste slame nastanejo škropi, ki imajo premer od 60 do 80 cm in so osnovna enota slame za kritino.

Pri pokrivanju streh s slamo imajo pomembno vlogo nakloni. Primeren naklon je od 60 do 70°, ne sme pa biti manjši od 45° ter večji od 80°. Življenjska doba slamnate strehe je danes okoli 35 let v preteklosti, pa je zdržala tudi do 50 let. Razlika v letih je nastala zaradi spremenjenih klimatskih razmer in novejših sort žit. Rešitev za ta problem morda obstaja v sodobnih biocidnih proizvodih. Poleg tega nekateri krovci slamo premazujejo, da zagotovijo daljšo barvno obstojnost ter protipožarno zaščito.

Prednost slamnatih streh je kakovost bivanja, saj zagotavlja ugodno temperaturo, primerno vlago ter dobro izolacijo, tako toplotno kot zvočno. Ker se sklada z okoljem je tudi bolj naravna in okolju prijazna (Anonymous, 2013a).

2.2 BAKROVI BIOCIDNI PROIZVODI

Bakrovi pripravki, ki še danes veljajo za ene najpomembnejših fungicidov za zaščito lesa, se uporabljajo že več kot 200 let. Začetne probleme glede izpiranja bakra iz lesa so v začetku 20. stoletja rešili in takrat je njihova poraba strmo narastla. Sredstva za zaščito, ki vsebujejo bakrove spojine ščitijo les pred glivami in algami ter preprečujejo sidranje morskih škodljivcev na podvodne dele lesnih konstrukcij. Letna poraba bakrovih biocidnih proizvodov za zaščito lesa je visoka in še narašča, saj so učinkoviti že v nizkih koncentracijah za glive, bakterije in alge, so relativno poceni ter sorazmerno varna glede na druge zaščitne pripravke. Okoljsko so bolj primerni od ostalih, vpliv pa se kaže tudi zaradi hitrega razvoja dežel tretjega sveta (Humar in Pohleven, 2005).

Zaradi boljše vezave v les, so bakrove učinkovine v preteklosti kombinirali s kromovimi solmi, danes pa so jih nadomestili amini, še posebej se je uveljavil etanolamin, ki se uporablja v številnih komercialnih bakrovih pripravkih za les.

Baker etanolaminski pripravki se slabše vežejo kot klasični zaščitni pripravki iz bakra in kroma, saj se izpere več navzetega bakra. To lahko izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom (nižje razmerje, boljša vezava), vezavo pa poslabša presežek etanolamina. Pomembna je tudi koncentracija zaščitnih pripravkov. Voda, razen barjanske, ki je bogata s huminsko kislino, nima posebnega vpliva. Imata pa jo čas in temperatura fiksacije, saj je vezava bistveno hitrejša, takoj po impregnaciji pa se izpere le majhen odstotek navzetega bakra. Najboljša vezava je po 14 dneh impregnacije, ko se iz lesa izpere najmanjši odstotek bakra. Vendar pa se po štirih tednih vezave le ta poslabša, saj se izpere približno še enkrat več bakrovih učinkovin, kot po dveh tednih. Vzrok za to naj bi bil v prostem etanolaminu. Negativno na vezavo vpliva tudi povišana temperatura, ravno zaradi etanolamina ter vlažnost lesa, ki mora biti ustrezno visoka (Humar, 2006).

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 rjaznejših pripravkov. Vendar, dokler ne bo razvita cenovno dostopna in okolju prijaznejša alternativa, bakrovi pripravki ostajajo najpomembnejša biocidna učinkovina (Grilj, 2013).

2.3 DEJAVNIKI RAZKROJA

Podobno kot na les, tudi na slamo vplivajo biotični in abiotični dejavniki. Med abiotične dejavnike razkroja spadajo vlaga, dež, veter, sneg, zrak, ogenj, sonce, kemikalije, temperatura ... Najpomembnejši biotični pa so glive, bakterije, insekti in razni škodljivci. Oboji povzročajo mehanske in fizikalne poškodbe (Kervina – Hamović, 1989).

2.3.1 Glive

Glive so heterotrofni organizmi, ki spadajo v samostojno kraljestvo živih bitij. Podobno kot bakterije, tudi glive razkrajajo odmrle organske snovi v naravi. Gliva, je sestavljena iz dveh delov: podzemnega dela podgobja oz. micelija, ki ji omogoča črpanje hrane in vode ter zunanega – gobe. Preživljajo se na več načinov: kot razkrojevalke, zajedavke in kot simbionti.

Glive se razmnožujejo na dva načina in sicer spolno ter nespolno ali vegetativno. Trosnjak je del glive, ki je namenjen razmnoževanju in v katerem nastajajo trosi s katerimi se glive razmnožujejo.

Obstaja več dejavnikov, ki vplivajo na razvoj in obstoj gliv. Najpomembnejši so hrana, vlaga, temperatura, zrak, svetloba ter pH. Lesne glive se najpogosteje prehranjujejo z celulozo in ligninom, glavni snovi, ki gradita les. Poleg hrane je izjemno pomembna tudi vlaga, saj vpliva na razmnoževanje in razvoj gliv, optimalna temperatura, količina zraka, svetloba za oblikovanje reproduktivnih struktur ter metabolizma gliv in optimalna vrednost pH (Kermina-Hamović, 1987; Podobnik in Devetak, 1997).

V nadaljevanju so opisane najpomembnejše predstavnice gliv, ki povzročajo škodo na lignoceluloznih substratih in smo jih uporabili tudi v okviru te naloge.

2.3.1.1 Pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*)

Gliva spada med najbolj razširjene vrste na svetu. Okužuje predvsem les listavcev, redko iglavcev ter poškodovana drevesa in izdelke iz lesa, ki so v stiku z zemljo. Trosnjaki, ki so različnih barv in oblik; najpogosteje so konzolaste oblike, so enoletni, tanki, kožasti, in trdi. Široki so lahko od 5 cm do 9 cm bele, rumene, rjave, rdečkaste ali sivkaste barve redkeje tudi črne barve ter izraščajo v skupinah eden v drugega. Z zgornje strani so dlakavi, himenij je bel ali rumenkast z drobnimi porami. Na spodnji strani klobuka imajo belo trosovnico, ki je sestavljena iz kratkih cevk. Odporna je proti dolgotrajni suši in visokim temperaturam. Povzroča belo trohno, ter razgrajuje lignin in celulozo, kadar pa gre za okužbo lesa z več vrstami lesnih gliv, se mora bojevati za substrat. To se odraža v neenakomernem razkroju in temnih črtah, kar imenujemo piravost. Glivo uporabljajo pri kuhanju čaja, pripisujejo pa ji tudi mnoge zdravilne učinke. Pomaga pri prehladu, virozah najbolj znan pa je njen učinek proti raku (Benko, 1987; Pohleven, 2008).



Slika 1: Pisana ploskocevka (foto: S. Šerod, 2013)

2.3.1.2 Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

Nahaja se v Evropi, Afriki, S. Ameriki, Avstraliji ter na Novi Zelandiji. Okužuje tako listavce kot iglavce in je ena najpomembnejših razkrojevalk lesa na skladiščih, vrtnem pohištvu, ograjah, ostrejših in mostovih. Te glive povzročajo rjavo trohnobo prizmatične oblike za katero je značilen sladek vonj podoben katranu. Trosnjaki so enoletni različnih oblik, temno rumene barve in jih je ponavadi več skupaj, trosi so brezbarvni in cilindrični. Klobuk je žilav, prožen in ponavadi zraste iz razpok. Na začetku je temno rumen in s starostjo potemni, občasno tudi zbledi. Trosišče je v obliki lamel, ki so razvrščene v vzdolžni smeri. V primerjavi z drugimi lesnimi gobami, tramovkam ustrezajo višje temperature med 26 in 35 °C, raste pa lahko tudi pri 40 °C. Optimalna vlažnost za njeno rast pa je med 40 in 60 %. Če so pogoji neugodni, lahko preide v latentno stanje ter ob le 12 % vlažnosti preživi kar 10 let v lesu (Benko, 1987; Humar, 2008).



Slika 2: Navadna tramovka (foto: M. Humar, 2008)

2.3.1.3 Bukov ostrigar (*Pleurotus ostreatus*)

Nahaja se v zmernem in subtropskem podnebnem pasu. Okužuje predvsem les listavcev, redkeje iglavcev in povzroča belo trohnobo. Oblika klobuka spominja na školjko ostrigarja ter lahko doseže premer od 5 do 15 cm. Ostrigarji so lahko sivorjave vse do rumenkasto rjave barve. Rastejo v šopih, beti so različnih dolžin in so nameščeni stransko poševno. Spore so cilindrične oblike in bele barve. Optimalna temperatura je 27 °C, vlaga lesa pa med 60 in 80 %. Če so ti pogoji izpolnjeni, lahko gliva zraste tudi 7,5 mm dnevno. Sušnih obdobij ne prenese, njeno rast pa lahko izzove padec temperature pod 15 °C, zaradi česar to glivo poimenujejo tudi zimski ostrigar. Zaradi okusnih plodišč, ga gojijo v prehrabene namene. Uporablja se tudi za razstrupljanje zemlje ter v medicinske namene (Humar, 2009).



Slika 3: Bukov ostrigar (foto: M. Humar, 2008)

2.3.1.4 Bela hišna goba (*Fibroporia vaillantii*)

Je dokaj razširjena v Evropi, Aziji, Avstraliji in Afriki. Razkrajata tako les v stavbah, kot tudi les na prostem. Največkrat jo najdemo v kletih, rudnikih in na vlažnem lesu iglavcev. Gliva je tipičen predstavnik rjave trohnobe. Micelij se na lesu razširja kot pozimi ledene rože na okenskih steklih, trosnjaki so kožasti in blazinasti ter obrnjeni navzgor, sprva beli kasneje pa rumenkaste ali rdečkaste barve. Vsebujejo trose različnih oblik glede na vrsto. Trosovnica vsebuje cevčice nepravilnih oblik, ki so velike od 1 do 4 mm. Med samim razkrojem močno zakisa les, saj izloča oksalno kislino. Za razvoj Bele hišne gobe sta pomembna optimalna pogoja temperatura od 26 do 27 °C in vlaga lesa med 35 in 45 %. Zelo dobro prenesejo sušno obdobje, ki lahko traja tudi do 5 let, saj lahko ponovno oživijo ter pričnejo razkrajati les pod pogojem, da ta vsebuje 40 % vlažnost. Če so pogoji optimalni, lahko dnevno zraste tudi do 12,5 cm (Benko, 1987; Humar, 2008).



Slika 4: Bela hišna goba (Eisblumen ... 2013)

2.4 BAKTERIJE

Bakterije so mikroskopsko majhni organizmi, ki živijo povsod. Večinoma so enocelični organizmi in imajo zelo preprosto celično strukturo, brez izoblikovanega jedra, zaradi katerega se imenujejo prokarionti. Razmnožujejo se s cepitvijo ali pa s prečno delitvijo. Po obliki ločimo paličaste bakterije (bacili), kroglaste (koki), zavite (spirili, spirohete) ter paličaste in zavite (vibrioni). Povzročajo vrenje, gnitje in razne bolezni. Večinoma so heterotrofne, kar pomeni da so odvisne od organskih snovi v okolju. Ločimo med gniloživkami, zajedavkami in simbionti. Bakterije imajo v naravi pomembno vlogo, saj so mnoge med njimi razkrojevalci ter sodelujejo pri kroženju snovi v naravi. Tudi v človeškem življenju igrajo pomembno vlogo (industrija, farmacija, medicina, kmetijstvo itd.) (Podobnik in Devetak, 1997).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Slama

Uporabili smo slamo rži, ki je v Evropo prišla kot plevel med takrat pomembnejšima žitoma pšenico in ječmenom. Pri nas se je uporabljala predvsem za farmacevtsko industrijo za gojenje rženega rožička. Rž ima šopast koreninski sistem, ki ima veliko črpalno moč za hranila in vodo. Barva bili in listov mlade rastline je vijolično siva, kasneje ti pobledijo, njihova prevleka postane voščena, na njej pa se razvije modrikasto siv poprh. Obliko ima podobno ostalim žitaricam. V višino doseže od 1 do 1,8 m. Danes se uporablja za pripravo raznih živil in pijač (kaša, kruh, kavni nadomestek, alkoholne pijače ...). Cvetličarji jo vse pogosteje uporabljajo pri izdelavi suhih šopkov. Želja po naravnih in tradicionalnih gradnjah ter vzdrževanju in obnavljanje tradicionalnih slamnatih streh, pri nas predvsem v Panonski kotlini, pa se veča tudi uporaba rži kot naravnega gradbenega materiala (Anonymous, 2013b).

3.1.2 Silvanolin

Silvanolin je okolju prijazen biocidni proizvod za zaščito lesa pred lesnimi glivami, insekti ter termiti, ni pa namenjen zaščiti pred abiotskimi dejavniki. Potrebno ga je uporabljati pri temperaturi med 5 in 35 °C, nanaša se ga lahko z brizganjem, oblivanjem, premazovanjem, namakanjem ali vakuumsko impregnacijo. Z njim zaščitimo strešne konstrukcije, vrtno garniture, balkonske ograje, otroška igrala itd. (Silvaprodukt, 2013).

Pripravili smo 5 litrov biocidnega proizvoda Silvanolin. Koncentracija bakra v pripravku je bila 0,25 in 0,5 %, razmerje med ostalimi sestavinami je bilo v obeh pripravkih enako. Silvanolin smo pripravili tako, da smo zmešali bakrov II sulfat pentahidrat, etanolamin, kvartarno amonijevo spojino, borovo kislino in oktanojsko kislino. Kot topilo pa smo uporabili destilirano vodo (preglednica 1).

Preglednica 1: Sestava biocidnega sredstva

	masa (g) pri koncentraciji 0,25%	masa (g) pri koncentraciji 0,5%
Cu sulfat	49,125	98,25
Etanolamin	72,0	144,0
Kvartarna amonijeve spojina	25,0	50,0
Borova kislina	28,25	56,5
Oktanojska kislina	10,0	20,0
Destilirana voda	do 5000 mL	

3.1.3 Glive

Za inokulacijo smo uporabili micelije gliv, ki so bili vzeti iz Zbirke industrijskih organizmov (ZIM) navedene v preglednici 2.

Preglednica 2: Imena in oznake gliv

Ime glive	Oznaka	ZIM klasifikacija (Raspor in sod., 1995)
Pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>)	Tv6	ZIM L057
Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)	Gt2	ZIM L018
Bukov ostrigar (<i>Pleurotus ostreatus</i>)	Plo5	ZIM L030
Bela hišna goba (<i>Fibroporia vaillantii</i>)	Pv2	ZIM L037

3.2 METODE

3.2.1 Priprava biocidnega proizvoda

Zaščitna pripravka nižje in višje koncentracije, katerih sestava je opisana v poglavju 3.1.2, smo dva dni mešali z magnetnim mešalom pri sobni temperaturi in preverili njuno koncentracijo na XRF napravi (Oxford instruments, Twin X).

3.2.2 Impregnacija slame

3.2.2.1 Določanje vpliva časa impregnacije in koncentracije biocidnega proizvoda na navzem Cu v slamo

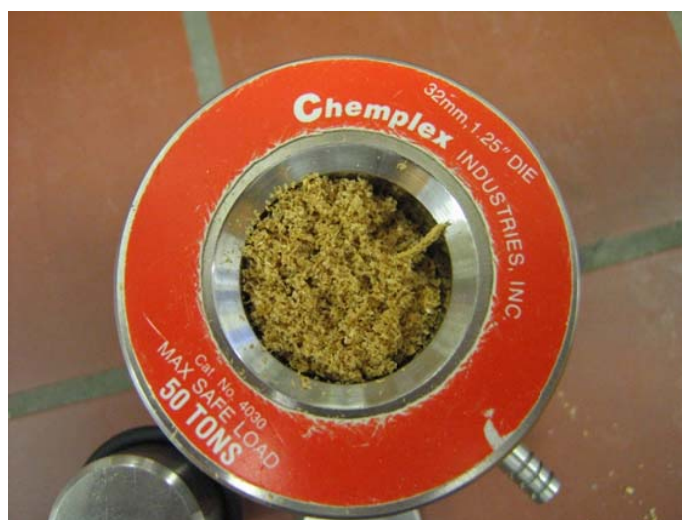
Slamo smo narezali na približno 1 cm dolge kose v rezalnem mlinu RETCH SM 100 (Slika 6) in jo zatehtali v vsak kozarec po 3 g. V kozarce smo nalili 100 mL Silvanolina in slamo namakali različno dolga časovna obdobja (Slika 5). Časi potapljanja so bili 1 minuta, 5 minut, 15 minut, 1 ura, 4 ure, 24 ur in 48 ur. Za vsako obdobje impregnacije smo izvedli tri ponovitve. Po preteklem času smo slamo prefiltrirali in prelili z 0,5 L destilirane vode ter čez noč v sušili v sušilniku pri 75 °C. Iz posušene slame smo naredili tablete v stiskalnici Chemplex (2r = 32 mm, h = 8 mm) (Slika 7) in z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo določili delež bakra v slami.



Slika 5: Impregnacija slame (levo) in tableta (desno) (foto: K. Zupančič)



Slika 6: Rezalni mlin RETSCH SM 100 (foto: M. Humar, 2013)



Slika 7: Stiskalnica Chemplex za izdelavo tablet za XRF analizo (foto: M. Humar, 2013)

Po ugotovljenem primernem času potapljanja slame smo ponovno narezali slamo na 5 cm dolge kose, jih zvezali z elastiko in naredili pakete s približno maso treh gramov. Pakete smo pripravili zato, da smo jih lahko tehtali ter določili mokri navzem in vlažnost lesa. Zatem smo namakali pakete v obeh koncentracijah Silvanolina pri petih minutah in pri eni uri, jih ponovno stehtali, določili mokri navzem in sušili v sušilniku pri 75 °C za tri dni.

3.2.3 Izpiranje

Po končanem sušenju, smo stehali pakete in jih zložili v čaše, v katere smo nalili 300 mL destilirane vode. Slamo smo potapljali 1 minuto, jo nato odcedili za 1 uro in ponovno potopili za 1 minuto. Po opisanem ciklu izpiranja smo ponovno stehali pakete, da smo določili koliko vode se navzamejo v postopku izpiranja. Ta postopek smo ponavljali pet dni zapored, nato pa še osmi in dvanajsti dan. Po končanih potapljanjih smo vsakič iz čaše prelili 50 mL destilirane vode v 50 mL centrifugirko za nadaljnjo analizo količine izpranega bakra iz slame. Po koncu izpiranja smo slamo zmleli v mlinu RETCH SM 100 in iz njih izdelali tablete za XRF analizo, kot je opisano v poglavju 3.2.2.1.

3.2.4 Izpostavitve impregnirane slame lesnim glivam

Slamo za določanje fungicidnih lastnosti smo impregnirali 5 min in 1 uro z biocidnim proizvodom Silvanolin nižje in višje koncentracije. Za kontrolo smo uporabili neimpregnirano slamo. Iz impregnirane in neimpregnirane slame smo izdelali tablete, kot je opisano v poglavju 3.2.2.1. Ker vzorci slame ne bi prenesli sterilizacije s paro, smo jih le površinsko sterilizirali s svetlobo UV. Za določanje fungicidnih lastnosti impregnirane slame smo pripravili 1,5 L hranilnega gojišča, ga sterilizirali v avtoklavu (20 min, 1,5 bar) in ga nalili v polietilenske sterilne petrijevke. Sterilna, ohlajena hranilna gojišča smo inokulirali s štirimi različnimi glivami, tako da smo na eno stran petrijevke dali micelij glive na drugo pa tableto slame (Slika 8).



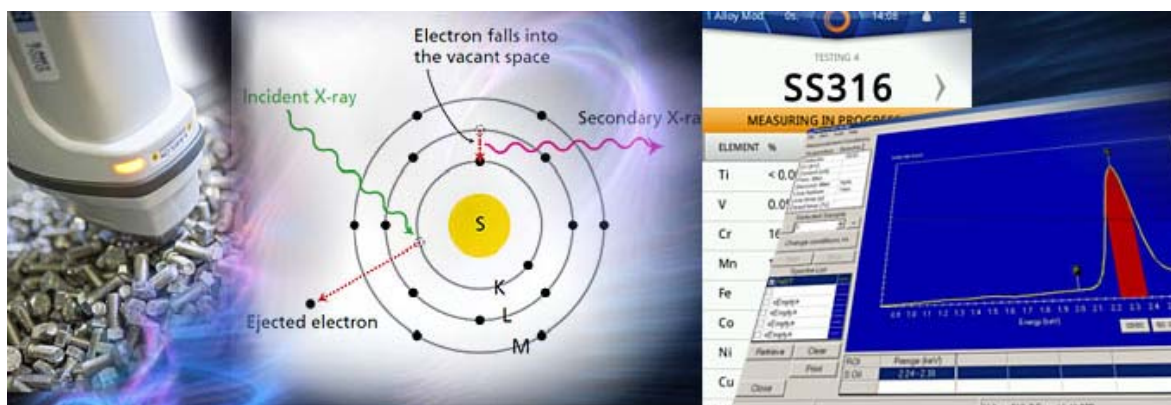
Slika 8: Cepljenje glive (foto: K. Zupančič)

Po določenih časovnih obdobjih (3 dan, 6 dan, 10 dan, in 13 dan) smo vizualno ocenili preraščanje slame z glivami in s fotoaparatom dokumentirali preraščanje. 31 dan pa smo spodnjo stran petrijevk skenirali, da bi lažje dokumentirali barierno cono.

3.2.5 XRF: rentgenska fluorescenčna spektroskopija

XRF je instrumentalna analitska tehnika za elementno analizo trdnih in tekočih vzorcev z minimalno obdelavo vzorca. X žarki so del elektromagnetnega spektra, ki se nahaja med

UV in gama žarki. Vzorec obsevamo z x žarki. Atomi v vzorcu se vzbujajo in oddajajo karakteristične x žarke. Energija ali pa valovna dolžina teh žarkov je karakteristična in je različna za vsak element. To tvori osnovo za kvantitativno analizo. Število karakterističnih x žarkov za določen element je proporcionalno njegovi koncentraciji (Slika 9).



Slika 9: Oxford Instruments: XRF – X-ray fluorescence analyses explained

XRF spektrometer (Slika 10) 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). Tablete 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.



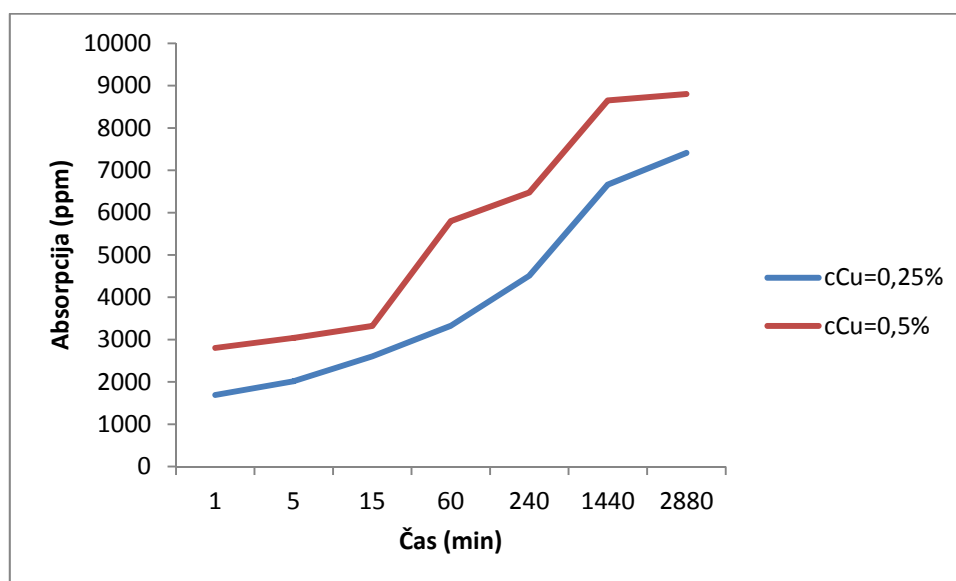
Slika 10: XRF spektrometer (foto: M. Humar)

4 REZULTATI Z RAZPRAVO

4.1 VPLIV ČASA POTAPLJANJA IN KONCENTRACIJE BIOCIDNEGA PROIZVODA SILVANOLIN NA ABSORPCIJO Cu V SLAMO

Absorpcijo baker-etanolaminskih pripravkov smo ugotavljali s spreminjanjem časa impregniranja slame v raztopini Silvanolina in s spreminjanjem koncentracije aktivnih učinkovin v baker-etanolaminskem pripravku Silvanolin.

Preizkus je bil namenjen ugotavljanju vezave bakrovih učinkovin na slamo. Iz rezultatov je razvidno, da je bila vezava bakra v slamo uspešna. Že po 1 minuti namakanja slame v raztopino Silvanolina s koncentracijo Cu 0,25 %, smo določili kar 1692 ppm Cu, pri slami, ki smo impregnirali z višjo koncentracijo ($c_{Cu} = 0,5\%$) pa 2802 ppm. Tudi pri daljših časih impregnacije, je bila absorpcija Cu v slamo izrazitejša pri slami, ki smo jo prepojili z višjo koncentracijo pripravka. Tako smo po 2880 minutah (2 dne) v slami prepojeni z nižjo koncentracijo Silvanolina določili 7410 ppm Cu, pri slami, ki je bila impregnirana z višjo koncentracijo pa 8805 ppm Cu (Preglednica 3). Absolutna razlika v koncentraciji absorbiranega bakra v slamo je pri obeh koncentracijah približno konstantna. Pri najkrajšem času impregnacije (1 min) znaša 1110 ppm, pri najdaljšem času pa 1395 ppm (Slika 11).



Slika 11: Vpliv časa in koncentracije baker-etanolaminskega pripravka na absorpcije bakrovih učinkovin v slamo

Preglednica 3: Vpliv koncentracije Silvanolina na absorpcijo pri različnih časih potapljanja

ČAS POTAPLJANJA	KONCENTRACIJA Cu V BIOCIDNEM PROIZVODU	POVPREČNA KONCENTRACIJA Cu V SLAMI (ppm)	STANDARDNI ODKLON (ppm)	KOEFICIENT VARIACIJE (%)
1 min	0,25%	1692	93	5,5
1 min	0,50%	2802	461	16,5
5 min	0,25%	2017	409	20,3
5 min	0,50%	3040	221	7,3
15 min	0,25%	2606	415	15,9
15 min	0,50%	3322	149	4,5
1 ura	0,25%	3327	371	11,2
1 ura	0,50%	5801	164	2,8
4 ure	0,25%	4511	182	4,0
4 ure	0,50%	6478	139	2,1
24 ur	0,25%	6664	175	2,6
24 ur	0,50%	8651	393	4,5
48 ur	0,25%	7410	157	2,1
48 ur	0,50%	8805	389	4,4

Glede na rezultate smo za nadaljnje raziskave izbrali dva različna časa, ki sta bila najbolj primerna za uporabo in sicer 5 minut in 1 uro. Pri časih potapljanja, ki so daljši od 24 ur, absorpcija ne narašča več tako intenzivno, kar je še bolj izrazito pri višji koncentraciji pripravka. Predpostavljamo, da je vzrok za to v nasičenosti funkcionalnih skupin slame z aktivnimi učinkovinami.

Če primerjamo absorpcijo bakra v slamo z absorpcijo bakra v les, vidimo, da je v obeh primerih absorpcija bakra večja z večjo koncentracijo pripravka in časom impregnacije. Tako kot pri slami je tudi pri lesu količina absorpcijskih mest omejena, zato po daljšem času impregnacije absorpcija bakra ne narašča več (Gričar, 2008).

4.2 MOKRI NAVZEM

Mokri navzem je podatek, ki pove, koliko biocidnega proizvoda je prodrlo v lignocelulozni substrat med postopkom impregnacije. Ta podatek nas pri slami še posebej zanima, saj je površina slame nekoliko hidrofobna.

Če primerjamo vpliv časa namakanja v odvisnosti od koncentracije biocidnega pripravka vidimo, da čas nima izrazitega velikega vpliva na mokri navzem. Ne glede na uporabljeno koncentracijo proizvoda, je mokri navzem v slamo primerljiv. Ta podatek je razumljiv, saj ima slama tanko steno in zato lahko biocidni proizvodi v relativno kratkem času prepojijo substrat.

Na navzem bakra vpliva tako čas impregnacije kot tudi koncentracija bakra. Navzem bakra je večji pri večji koncentraciji in daljšem času impregnacije (Preglednica 4).

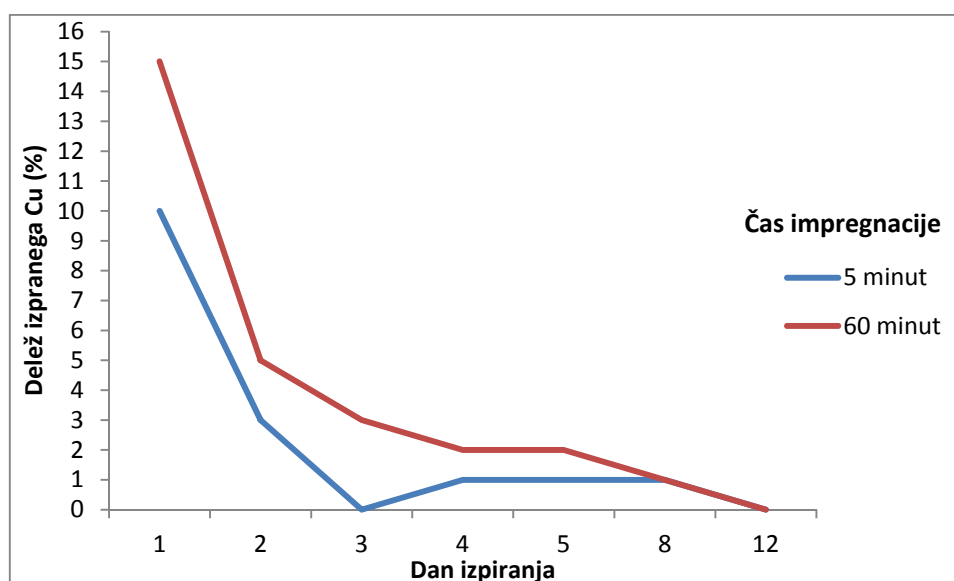
Preglednica 4: Povprečni navzem Cu v odvisnosti od koncentracije in časa impregnacije slame

KONCENTRACIJA	ČAS	POVPREČEN MOKRI NAVZEM SILVANOLINA (g)	POVPREČEN SUHI NAVZEM Cu (g)
0,25 %	5 minut	5,82	0,0070
0,25 %	60 minut	6,56	0,0088
0,5 %	5 minut	5,62	0,0130
0,5 %	60 minut	6,44	0,0172

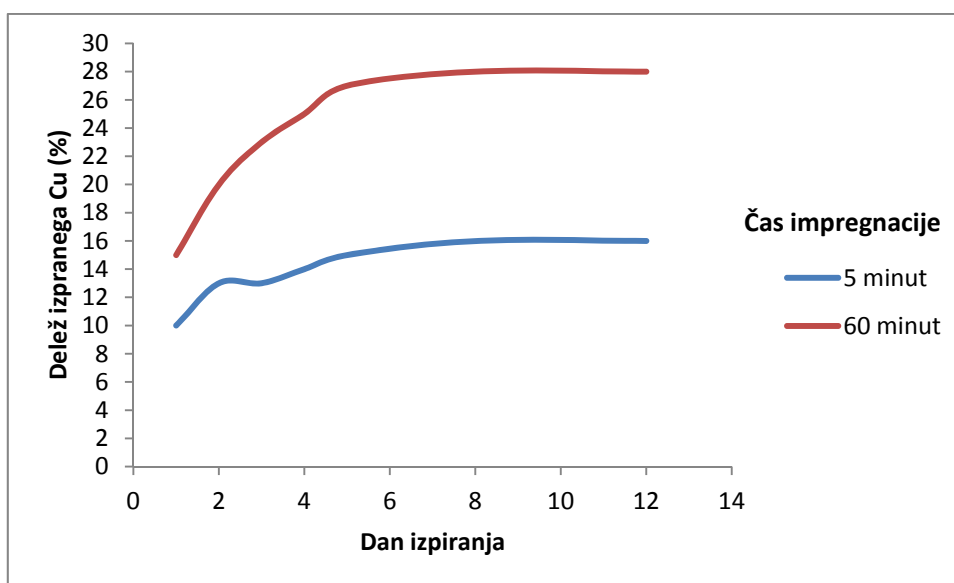
4.3 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ SLAME

Metoda, ki smo jo uporabili za izpiranje, temelji na kratkotrajnem navlaževanju. Razvita je bila za določanje emisij biocidov iz lesa v tretjem razredu uporabe. Večina slame, z izjemo vrhnih slojev, bo namreč izpostavljena le kratkotrajnim padavinam. Iz vzorcev slame impregniranih s Silvanolinom nižje koncentracije, se je prvi dan izpralo največ bakrovih učinkovin. Iz slame, ki smo jo potapljali 60 min, se je tako v povprečju izpralo kar 15%, iz slame, ki smo jo impregnirali 5 min pa 10 % navzetih bakrovih učinkovin. V naslednjih dneh se je delež izpranega bakra zmanjšal, 12. dan pa se baker praktično ni več izpiral iz slame (Sliki 12 in 13).

Razlogov za intenzivno izpiranje Cu iz slame tekom prvega izpiranja je več. Specifična površina slame je relativno velika, zato se je veliko Silvanolina po impregnaciji posušilo na površini slame. Te aktivne učinkovine se niso vezale v slamo, ampak so se na površini slame le oborile. Te učinkovine so bile zato bolj podvržene izpiranju in so se iz slame sprale že ob prvem stiku z vodo. Kasneje, ko se je nevezan Cu izpral iz slame, ni več prihajalo do izrazitega izpiranja bakrovih učinkovin, kar nakazuje na dobro vezavo Silvanolina v slamo. Zaključimo lahko, da se baker veže v slamo prve dni po impregnaciji in da fiksacija poteče že v treh dneh (Slika 12).



Slika 12: Delež izpranega bakra iz slame impregnirane z 0,25 % raztopino Silvanolina v odvisnosti od časa izpiranja



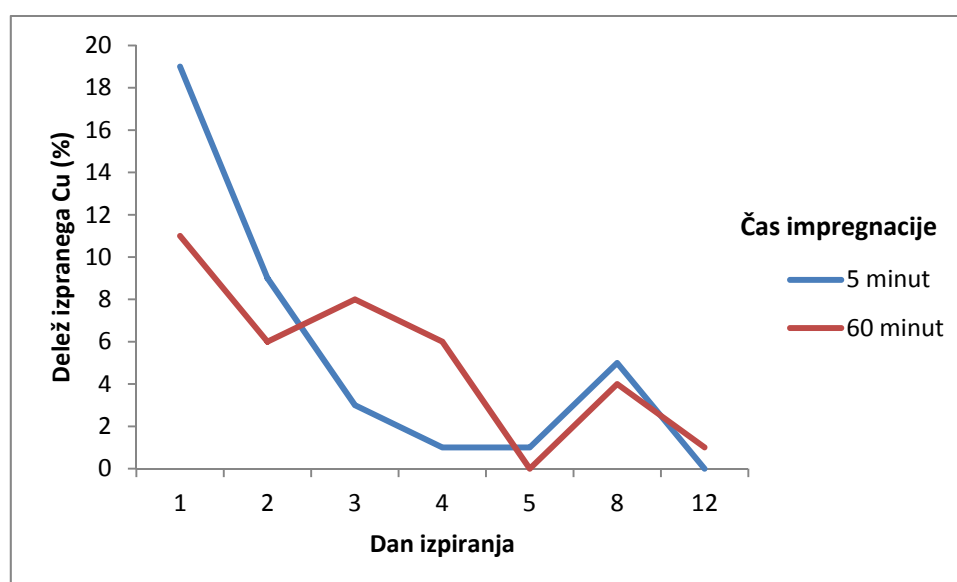
Slika 13: Komulativa izpranega bakra iz slame z 0,25 % raztopino Silvanolina v odvisnosti od časa izpiranja

Podobno, kot smo poročali pri slami impregnirani s pripravki nizke koncentracije, se je tudi pri slami, ki smo jo pet minut impregnirali s pripravkom Silvanolinom višje koncentracije, prvi dan izpralo največ bakra (19 %). Nekoliko učinkovitejša je bila 60 minutna impregnacija, saj se je iz tako pripravljene slame prvi dan izpralo le 11 % navzetih bakrovih učinkovin. V naslednjih dneh se je delež izpranega bakra zmanjševal (Sliki 14 in 15).

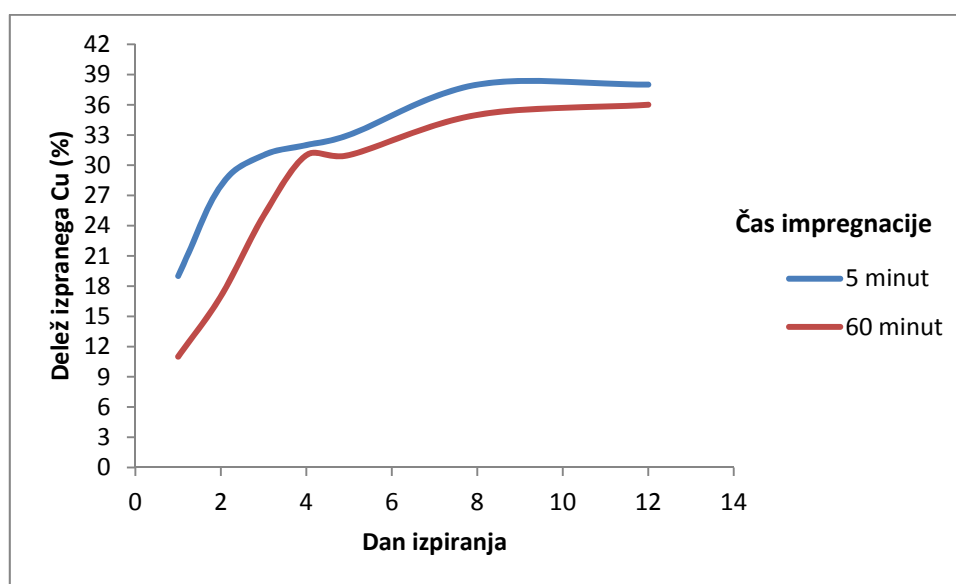
Pri višji koncentraciji raztopine in daljšem času impregnacije se prvi dan iz slame izpere manj navzetega bakra kot pri slami prepojeni z nižjo koncentracijo. Skupni delež izpranega

bakra pri slami, ki smo jo 5 minut namakali v 0,25 % raztopini je bil v povprečju 16 %, pri 60 minutni impregnaciji pa 28 %. Pri slami, ki je bila zaščiten s 0,5 % raztopino Silvanolina in krajšem času impregnacije je znašal skupen delež izpranega Cu 38 %, po daljšem času impregniranja pa 36 % (Sliki 14 in 15). Iz teh rezultatov lahko sklepamo, da je bila fiksacija bakra v slamo boljša pri pripravku ki je vseboval 0,25 % bakra, ker se je pri višji koncentraciji raztopine za impregnacijo iz slame izpral večji delež navzetega bakra. Po zadnjem ciklu izpiranju bakra, v nobenem primeru v izpirkih ni bilo mogoče več zaslediti Cu, kar pomeni, da je ostal fiksiran v slami.

Ker so rezultati ki smo jih dobili pri izpiranju bakra iz slame podobni rezultatom, ki so jih dobili pri izpiranju iz lesa, lahko sklepamo, da pri večji količini bakrovih pripravkov tudi v slami zmanjka reakcijskih mest, zato se del bakrovih učinkovin obori v celičnih lumnih, ko se slama posuši (Humar, 2006). Oborjen baker je bistveno bolj podvržen izpiranju kot baker, ki je kemično vezan v les.



Slika 14: Delež izpranega bakra iz slame impregnirane z 0,5 % raztopino Silvanolina v odvisnosti od časa izpiranja



Slika 15: Komulativa izpranega bakra iz slame z 0,5 % raztopino Silvanolina v odvisnosti od časa izpiranja

V primerjavi z lesom smo opazili, da je delež izpranega bakra v slami večji pri višji koncentraciji pripravka. Pri lesu pa se ga izpere več pri nižji koncentraciji pripravka. Razlog zato je, da se baker obori v praznih prostorih slame in se ga zato več izpere pri višji koncentraciji.

Na koncu poizkusa smo izprano slamo še zmleli in določili preostanek bakrovih učinkovin v slami. Iz razmerja med koncentracijo Cu v sveže impregnirani slami in izprani slami smo izračunali delež izpranega Cu. Dobljene vrednosti smo primerjali z rezultati predstavljenimi v slikah 12 do 15. Ne glede na uporabljeno metodologijo so rezultati primerljivi, v vseh primerih se je iz slame izpralo 20 do 60 % navzetega Cu. Delež izpranega Cu je večji pri pripravkih višje koncentracije in daljših časih impregnacije. Ta primerjava potrjuje, da je bila uporabljena metodologija pravilna ter da pri izvajanju poizkusa ni prišlo do večjih sistemskih napak (Preglednica 5).

Preglednica 5: Končna vsebnost bakra v slami pri dveh različnih koncentracijah in časih impregnacije

Čas	Koncentracija Cu v biocidnem proizvodu	Povprečna koncentracija Cu v slami (ppm)	Izračunan delež izpranega Cu (%)
5 minut	0,25 %	1576	32
1 ura	0,25 %	2354,5	19
5 minut	0,5%	2720,5	36
1 ura	0,5%	4174,5	27

4.4 VLAŽNOST SLAME PO IZPIRANJU

Vlažnost slame je podatek, ki nakazuje, kako se je slama navlažila v procesu izpiranja. Kljub temu, da je bil čas izpiranja relativno kratek, smo v vseh primerih določili relativno visoko vlažnost slame (Preglednica 6).

Preglednica 6: Povprečna vlažnost slame po prvem dnevu izpiranja v odvisnosti od koncentracije bakra in časa impregnacije

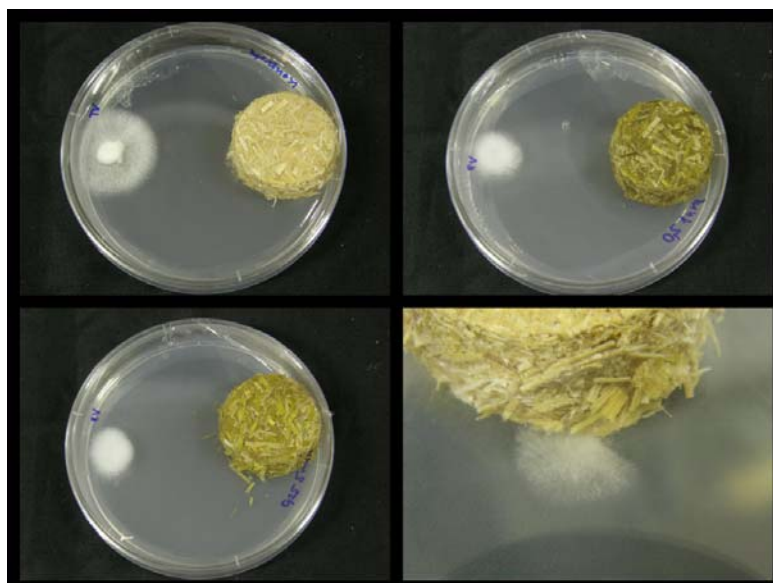
KONCENTRACIJA	ČAS	POVPREČNA VLAŽNOST
0,25 %	5 minut	121 %
0,25 %	60 minut	101 %
0,5 %	5 minut	120 %
0,5 %	60 minut	104 %

Izračunana vlažnost je bila v vseh primerih večja kot 100 %. Do odstopanj bi lahko prišlo zaradi zadrževanja vode v votlih prostorih slame. Na vlažnost pa ne vpliva koncentracija ali čas impregnacije (Preglednica 6). Če primerjamo izpiranje slame in lesa, je opaziti, da je med izpiranjem vlažnost lesa bistveno nižja kot vlažnost slame. Vlažnost lesa med kratkotrajnim izpiranjem redko preseže 25 % (Lesar, 2011). Rezultat je pričakovan, saj je celična stena biljke v slami relativno tanka in je tako že v relativno kratkem času izpiranja povsem prepojena z vodo. Po drugi strani pa ta podatek kaže na to, da se Silvanolin dobro veže tudi v slamo, saj je v njej v primerjavi z lesom zelo izpostavljen izpiranju.

4.5 IZPOSTAVITEV SLAME GLIVAM

Na slikah 16, 17, 18, 19 je prikazana časovna rast gliv pri izpostavitvi impregnirani slami. Iz inokuluma je že v treh dneh vzklik micelij. To nakazuje, da je bila gliva vitalna in se je lepo razraščala. Ker so bile aktivne učinkovine dobro vezane v slamo, le te niso difundirale v hranilno gojišče in zaustavile rasti gliv.

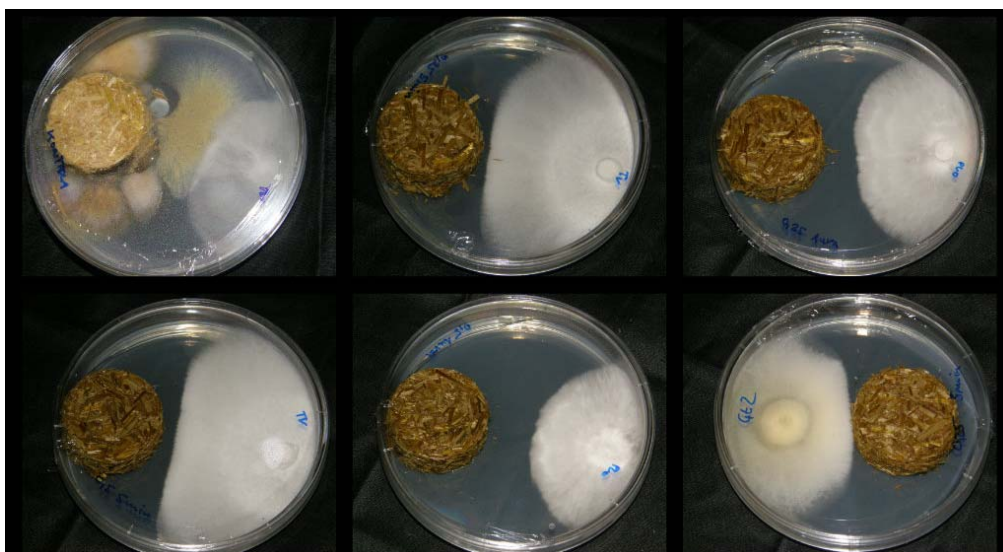
Tretji dan po inokulaciji vidimo, da je gliva začela rasti in da še ni dosegla slame. Pri kontroli se vidi, da je gliva zrastle dlje kot pri slami impregnirani z nižjo in višjo koncentracijo Silvanolina (Slika 16).



Slika 16: Tri dni po inokulaciji od leve proti desni (Pv2: kontrola; 0,5 % Cu, 1 ura; 0,25 % Cu, 5 min; kontrola s plesnijo) 12.4.2013 (foto: K. Zupančič)

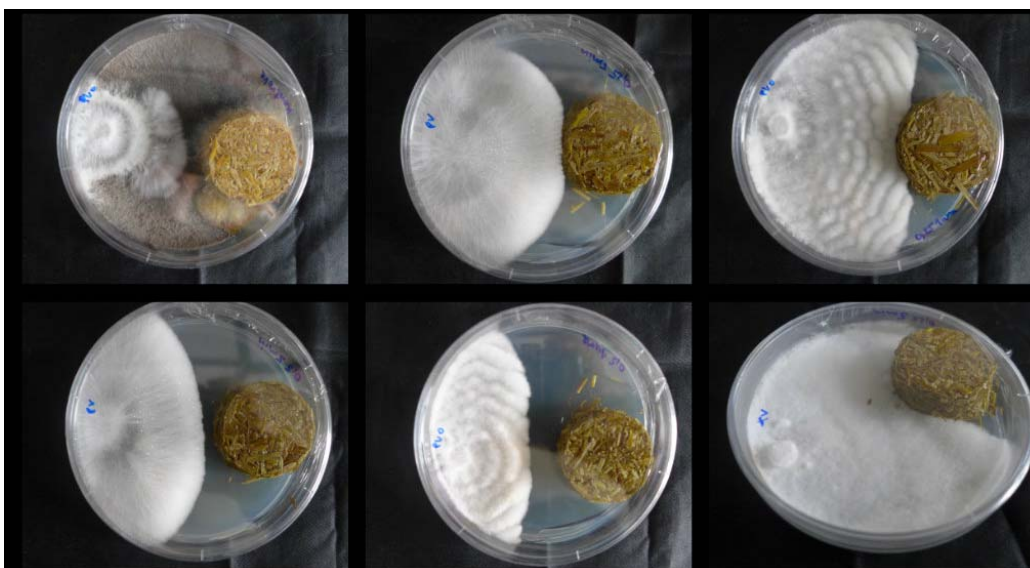
Šesti dan po inokulaciji je bila kontrola povsem okužena s plesnimi. Razlog za to je pričakovan, saj peletov slame nismo sterilizirali. Zato so iz slame zrastle glive, ki so v slami naravno prisotne.

Ker so aktivne učinkovine Silvanolina dobri fungicidi, so le te zavrle tudi rast gliv v plesni, zato v petrijevkah, kjer so bili izpostavljeni peleti iz impregnirane slame nismo opazili znakov okužb z glivami. Pri nižji koncentraciji Silvanolina gliva še ni dosegla slame, vendar je pri daljšem času impregnacije slame počasnejša rast glive. Pri višji koncentraciji Silvanolina je pri krajšem času impregnacije rast glive hitrejša zato se je blizu slame že vzpostavila barierna cona (Slika 17). Barierna cona je posledica difuzije aktivnih učinkovin iz slame v hranilno gojišče. Pri vseh testiranih vzorcih so se uporabljene glive obnašale primerljivo. Ne glede na toleranco ali tip trohnobe pri interakciji med impregnirano slamo in lesnimi glivami nismo opzali razlik.



Slika 17: Šest dni po inokulaciji od leve proti desni (Plo5 kontrola; Tv6 0,25 % Cu, 5 min; Plo5 0,25 % Cu, 1 ura; Tv6 0,5 % Cu, 5 min; Plo5 0,5 % Cu, 1 ura; Gt2 0,25 % Cu, 5 min) 15.4.2013 (foto: K. Zupančič)

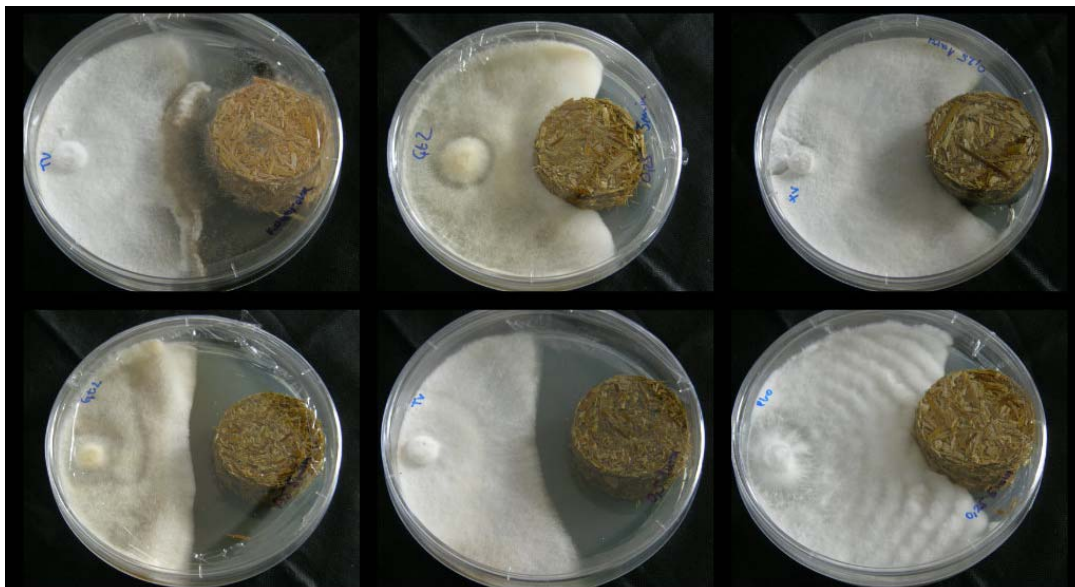
Deseti dan po inokulaciji je bila kontrola povsem preraščena, slamo impregnirano z nižjo koncentracijo Silvanolina, pri obeh časih impregnacije, pa je gliva dosegla, vendar je ni prerastla. Pri slami impregnirani z višjo koncentracijo Silvanolina pa se je v vseh primerih vzpostavila barierna cona, ki se je pojavila približno 1 cm od peleta slame (Slika 18). Med uporabljenimi glivami ni opaziti večjih razlik v vplivu impregnirane slame na rast gliv.



Slika 18: Deset dni po inokulaciji od leve proti desni (Plo5 kontrola; Pv2 0,25 % Cu, 5 min; Plo5 0,25 % Cu, 1 ura; Pv2 0,5 % Cu, 5 min; Plo5 0,5 % Cu, 1 ura; Tv6 0,25 % Cu, 5 min) 19.4.2013 (foto: K. Zupančič)

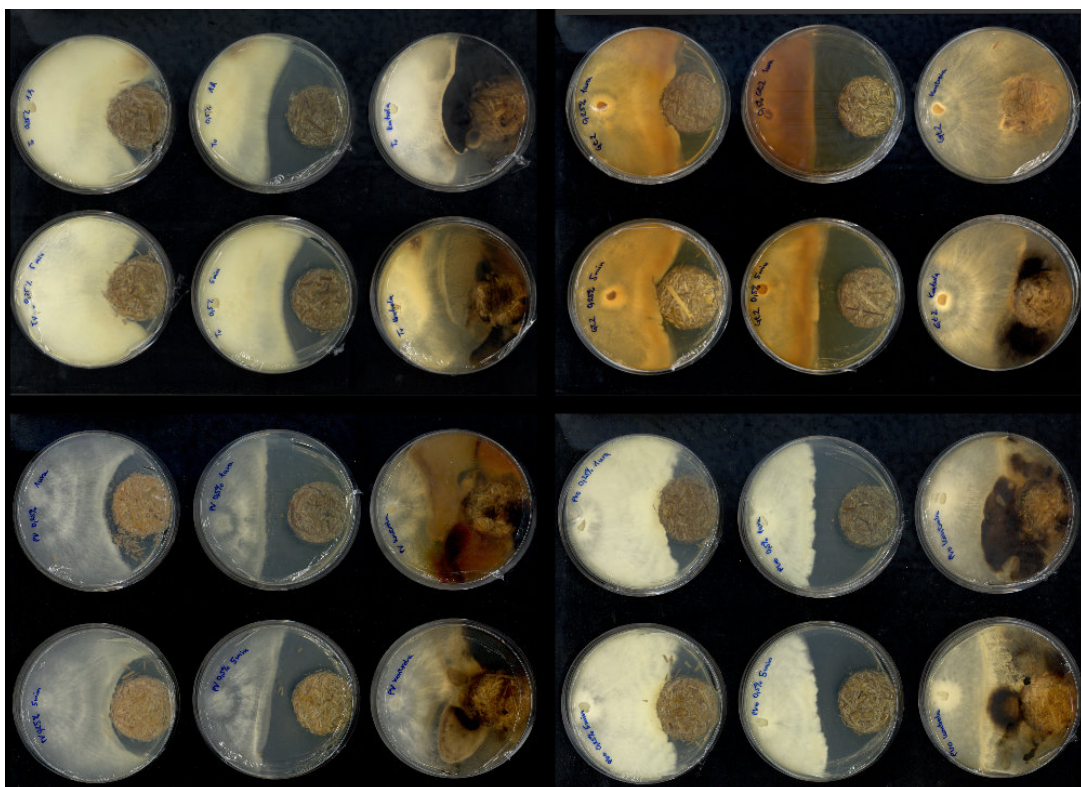
Trinajsti dan po inokulaciji nismo opazili sprememb. Tako je pri nižji koncentraciji gliva dosegla slamo, vendar je ni prerastla. Pri višji koncentraciji pa se je vzpostavila barierna cona med glivo in impregnirano slamo (Slika 19). Testirane glive so se na prisotnost

impregnirane slame odzvale primerljivo. To nakazuje, da je Silvanolin sistemski bioscidni proizvod, ki ščiti les in tudi druge lignocelulozne substrate pred lesnimi glivami.



Slika 19: Trinajst dni po inokulaciji od leve proti desni (Tv6 kontrola; Gt2 0,25 % Cu, 5 min; Tv6 0,25 % Cu, 1 ura; Gt2 0,5 % Cu, 5 min; Tv6 0,5 % Cu, 1 ura; Plo5 0,25 % Cu, 5 min) 22.4.2013 (foto: K. Zupančič)

Na sliki 20 so prikazane skenirane spodnje strani petrijevk inokuliranih z različnimi glivami, ki jim je bila izpostavljena slama, impregnirana z dvema koncentracijama dveh različnih obdobj. Na spodnjem delu petrijevk se jasneje kot na zgornjem delu vidijo barierne cone. Iz slike je jasno razvidno, da je micelij testiranih gliv zrasel do impregnirane slame, ki je bila impregnirana z nižjo koncentracijo Silvanolina, vendar je ni prerasel. Po drugi strani pa se je med slamo prepojeno z višjo koncentracijo Silvanolina in testiranimi lesnimi glivami pojavila stabilna barierna cona, ki je preprečila, da bi se micelij gliv približal lignoceluloznemu substratu.



Slika 20: Enaintrideset dni po inokulaciji 10.5.2013 (foto: K. Zupančič)*

*Legenda za sliko 20:

Pisana ploskocevka	0,25 % 1 ura	0,5 % 1 ura	Kontrola	Navadna tramovka	0,25 % 1 ura	0,5 % 1 ura	Kontrola
	0,25 % 5 minut	0,5 % 5 minut	Kontrola		0,25 % 5 minut	0,5 % 5 minut	Kontrola
Bela hišna goba	0,25 % 1 ura	0,5 % 1 ura	Kontrola	Bukov ostrigar	0,25 % 1 ura	0,5 % 1 ura	Kontrola
	0,25 % 5 minut	0,5 % 5 minut	Kontrola		0,25 % 5 minut	0,5 % 5 minut	Kontrola

Zaradi preglednosti smo vizualne rezultate povzeli v preglednici 7, kjer smo ocenili interakcije med impregnirano slamo in lesnimi glivami. Pri vseh vzorcih, kjer je bila slama impregnirana s Silvanolinom nižje koncentracije in pri obeh časih impregnacije, so glive zrastle do slame, vendar je niso prerastle. Pri slami impregnirani z višjo koncentracijo Silvanolina, ne glede na čas impregnacije, pa je med glivami in slamo nastala barierna cona. Razlogov za nastalo barierno cono je več. Slama prepojena z višjo koncentracijo biocidnega proizvoda, vsebuje več aktivnih učinkovin, ki so difundirale iz slame v hranilno gojišče in preprečile nadaljno rast gliv. V slami z manjšim deležem učinkovin je le teh premalo, zato je zaviralni vpliv na rast manj izrazit. Vsi kontrolni vzorci so bili okuženi z glivami in plesnijo, ki je zrastle zaradi neučinkovite sterilizacije (UV- svetloba).

Preglednica 7: Vpliv impregnacije slame na rast gliv

GLIVA	KONCENTRACIJA	ČAS	0	1	2
Navadna tramovka	Kontrola	/	X		
	0,25%	5 minut		X	
	0,25%	60 minut		X	
	0,5%	5 minut			X
	0,5%	60 minut			X
Bukov ostrigar	Kontrola	/	X		
	0,25%	5 minut		X	
	0,25%	60 minut		X	
	0,5%	5 minut			X
	0,5%	60 minut			X
Pisana ploskocevka	Kontrola	/	X		
	0,25%	5 minut		X	
	0,25%	60 minut		X	
	0,5%	5 minut			X
	0,5%	60 minut			X
Bela hišna goba	Kontrola	/	X		
	0,25%	5 minut		X	
	0,25%	60 minut		X	
	0,5%	5 minut			X
	0,5%	60 minut			X

Legenda:

0 – Ni zaviralnega učinka

1 – Glive so zrastle do slame, vendar je niso prerastle

2 – Nastala je barierna cona, glive so se ustavile pred slamo

5 SKLEPI

Z raziskavo smo na osnovi raziskovalnega dela prišli do naslednjih sklepov.

- Absorpcija baker-etanolaminskih biocidnih proizvodov v slamo je učinkovita.
- Do prve absorpcije baker-etanolaminskega pripravka pride že po eni minuti impregnacije.
- Na absorpcijo baker-etanolaminskih pripravkov v slamo vplivata tako čas kot tudi koncentracija aktivnih učinkovin v biocidnem proizvodu. Z naraščanjem koncentracije in časa impregnacije narašča tudi koncentracija Cu v impregnirani slami.
- Med izpiranjem se je največ bakra (ne glede na čas in koncentracijo aktivnih učinkovin v baker-etanolaminskem pripravku) izpralo prvi dan. V naslednjih dneh pa se ga izpira vedno manj in se po treh dneh praktično ustavi.
- Po sedmih ciklih izpiranja se iz slame izpere med 16 in 38 % navzetih bakrovih učinkovin.
- Vlažnost slame med izpiranjem je višja od 100 %, koncentracija bakra na vlažnost slame med izpiranjem ni imela vpliva.
- Dokazali smo, da zaščita slame z bakrovimi pripravki vpliva na rast gliv. Pri 0,25 % raztopini in obeh časih impregniranja glive niso prerastle slame, ampak so jo samo obdale. V nasprotju z 0,5 % raztopino in obeh časih impregnacije, kjer se je naredila barierna cona in micelij glive ni dosegel slame. Obe koncentraciji zavirata rast micelija gliv, vendar bi za samo uporabo predlagali 0,5 % raztopino bakrovih učinkovin.

6 VIRI

- (Anonymus a) SLONEP : Gradnja in montažne hiše. Slamnata streha.
<http://www.slonep.net/gradnja/streha/slamnata-streha> (24. jul. 2013)
- (Anonymus b) RŽ:
http://www.bf.uni-lj.si/fileadmin/users/1/agronomija/Katedra/POZABLJENE_POLJ%C5%A0%C4%8CIN_E_rz.pdf (29. jul. 2013)
- Benko R., Kervina – Hamović L., Gruden M. 1987. Patologija lesa: lesna fitopatologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 122 str.
- Eisblumen-myzel.
<http://www.holz-schimmel.de/fungimag/antrodia-0222.jpg> (1. avg. 2013)
- Gričar G. 2008. Vpliv časa potapljanja na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 50 str.
- Grilj K. 2013. Odpornost borovine zaščitene z baker-etanolaminskimi pripravki na glive mehke trohnobe in bakterije : diplomski projekt. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 32 str.
- Guče B. Slamnata streha.
<http://www.gradim.si/strehe/slamnata-streha.html> (24. jul. 2013)
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57: 57
- Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 80: 112-115
- Humar M. 2008. Bukov ostrigar – užitna goba, ki jo lahko gojimo tudi doma. Les, 60, 9: 353
- Humar M. 2008. Bela hišna goba; gliva, ki razkraja tudi zaščiten les. Les, 60, 2: 77
- Humar M. 2008. Tramovka; najbolj kozmopolitanska lesna gliva. Les, 60, 4: 159
- Kellner R., Merment J., Otto M., Widmer H. 1998. Analytical chemistry. Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim: 465 str.
- Kervina – Hamović L. 1989. Patologija lesa: lesna entomologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 173 str.
- Lesar B. 2011. Interakcije borovih spojin in emulzij voskov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 198 str.
http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dd_lesar_bostjan.pdf

Podobnik A., Devetak D. 1997. Biologija 4 in 5: raznolikost živih bitij 1 in 2. Ljubljana, DZS: 256 str.

Pohleven F. 2008. Pisana ploskocevka: najbolj pogosta lesna goba. Les, 60, 3: 115

Raspor P., Smole-Možina S., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F. V., Rogelj I., Hacin J. 1995. ZIM: zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Katedra za biotehnologijo: 98 str.

Silvaproduct: Silvanolin: dva dni se fiksira in se ne izpira.

http://www.silvaproduct.si/default.asp?page_id=01KKJATZdR03ZWO2UPZ6936387/201 (28. jul. 2013)

Šerod S. Pisana ploskocevka.

<http://www.gobe.si/Slike/TrametesVersicolor> (1. avg. 2013)

XRF - X-ray Fluorescence analysis explained

<http://www.oxford-instruments.com/businesses/industrial-products/industrial-analysis/xrf>

ZAHVALA

Rad bi se zahvalil mentorju prof. dr. Mihi Humarju za pomoč pri svetovanju, koristnih napotkih ter vodenju pri izdelavi diplomskega projekta. Zahvala gre tudi recenzentu prof. dr. Francu Pohlevnu za recenzijo diplomskega projekta in mlademu raziskovalcu Nejcju Thalerju za pomoč pri laboratorijskem delu.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Klemen ZUPANČIČ

**MOŽNOSTI ZAŠČITE SLAME Z
BAKER-ETANOLAMINSKIMI PRIPRAVKI**

DIPLOMSKI PROJEKT

Univerzitetni študij – 1. stopnja

Ljubljana, 2013