

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Daša KRAPEŽ

**VPLIV IZPOSTAVITVE LESA NA PROSTEM NA VSEBNOST
EKSTRAKTIVOV IN TLAČNO TRDNOST**

MAGISTRSKA NALOGA
Magistrski študij – 2. stopnja

**THE EFFECT OF AN OUTDOOR EXPOSURE ON A CONTENT OF
EXTRACTIVES AND COMPRESSIVE STRENGTH**

M. Sc. THESIS
Master Study Programmes

Ljubljana, 2014

Magistrska naloga je zaključek magistrskega študija lesarstva – 2. stopnja na Biotehniški fakulteti v Ljubljani. Opravljena je bila v Laboratoriju za gozdno ekologijo Gozdarskega inštituta Slovenije, v laboratorijih Delovne skupine za patologijo in zaščito lesa ter laboratorijih Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin, na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je dne 10.1.2013 odobril naslov magistrske naloge in za mentorja imenoval prof. dr. Miho Humarja, za somentorico doc. dr. Ido Poljanšek ter za recenzenta izbral prof. dr. Primoža Ovna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisana se strinjam z objavo svoje magistrske naloge na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddala v tiskani verziji, identična elektronski obliki.

Daša Krapež

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du2
DK	UDK 630*841.4
KG	naravna odpornost/baker-etanolaminski pripravki/celokupni fenoli/topni organski ogljik/tlačna trdnost/
AV	KRAPEŽ, Daša
SA	HUMAR, Miha (mentor)/POLJANŠEK, Ida (somentorica)/OVEN, Primož (recenzent)
KZ	1000 – Ljubljana, Rožna Dolina, Cesta VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2014
IN	VPLIV IZPOSTAVITVE LESA NA PROSTEM NA VSEBNOST EKSTRAKTIVOV IN TLAČNO TRDNOST
TD	Magistrska naloga (Magistrski študij – 2. stopnja)
OP	IX, 63 str., 6 pregl., 37 slik, 61 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Namen raziskave je bil preučiti vsebnost celokupnih fenolov ter organskega ogljika v izpirkih treh različnih lesov: domači kostanj (<i>Castanea sativa</i> Mill.), navadna bukev (<i>Fagus sylvatica</i> L.), nezaščiten navadna smreka (<i>Picea abies</i> L.) in navadna smreka zaščiten z baker-etanolaminskim pripravkom Silvanolin®. Prav tako nas je zanimala sprememba tlačne trdnosti vzorcev. Ti so bili izpostavljeni 3. razredu izpostavitve v obdobjih med 4 in 30 mesecev. Topni organski ogljik v izpirkih smo določili s TOC analizo, delež celokupnih fenolov pa z UV-VIS spektrofotometrijo. Meritve tlačne trdnosti smo opravili s strojem Zwick-Roell na zračno suhih vzorcih. Ugotovili smo, da se ob daljšem času izpostavitve vzorcev delež ekstraktivov poveča, kar se odraža v večjem deležu topnega organskega ogljika in/ali celokupnih fenolov. Razlog za povečan delež ekstraktivov je predvsem biotska razgradnja lesa. Pri določanju tlačne trdnosti smo pri vseh lesnih vrstah ugotovili, da je ta obratno sorazmerna s časom izpostavitve vremenskim vplivom.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du2
DC UDC 630*841.4
CX natural durability/copper-ethanolamine preservatives/total phenols/soluble organic carbon/compressive strength

AU KRAPEŽ, Daša
AA HUMAR, Miha (supervisor)/POLJANŠEK, Ida (co-supervisor)/OVEN, Primož (reviewer)
PP 1000 – Ljubljana, Rožna Dolina, Cesta VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2014
TI THE EFFECT OF AN OUTDOOR EXPOSURE ON A CONTENT OF EXTRACTIVES AND COMPRESSIVE STRENGTH
DT M. Sc. Thesis
NO IX, 63 p., 6 tab., 37 fig., 61 ref.
LA sl
AL sl/en
AB The purpose of this thesis was to examine the total content of phenols and total organic carbon in the eluate of three different wood species: sweet chestnut (*Castanea sativa* Mill.), European beech (*Fagus sylvatica* L.), Norway spruce (*Picea abies* L.) and Norway spruce protected by a copper-ethanolamine preservative Silvanolin[®]. The research also explores the change of the compressive strength of the samples. They were exposed to third class exposure in periods between 4 and 30 months. Soluble organic carbon in the eluates was determined by TOC analysis, whereas the proportion of total phenols by UV-VIS spectrophotometry. Furthermore, measurements of compressive strength were performed with the machine Zwick-Roell on air-dried samples. The results show that longer exposure time increases the share of extractives, which is reflected in the greater proportion of soluble organic carbon and / or total phenols. The increased proportion of extractives is mainly caused by bio-degradation of wood. Finally, the study reveals that compressive strength in all wood species is inversely proportional to the time of exposure to weather conditions.

KAZALO VSEBINE

str.

Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII

1	UVOD	1
1.1	OPREDELITEV PROBLEMA.....	1
1.2	CILJ RAZISKOVANJA	2
1.3	DELOVNA HIPOTEZA.....	2
2	PREGLED OBJAV	3
2.1	NARAVNA ODPORNOST LESA.....	3
2.1.1	Razvrstitev lesa po naravni odpornosti	4
2.1.2	Razredi izpostavitve	5
2.2	DEJAVNIKI RAZKROJA LESA.....	7
2.2.1	Vremenski vplivi	8
2.3	OJEDRITEV IN EKSTRAKTIVNE SNOVI	8
2.3.1	Fenolni ekstraktivi	9
2.4	BAKROVE UČINKOVINE	11
2.4.1	Vezava bakra s pomočjo aminov	12
2.5	BUKOVINA (<i>Fagus sylvatica</i> L.).....	15
2.5.1	Opis lesa	15
2.5.2	Lastnosti lesa	15
2.5.3	Uporaba bukovine	15
2.6	KOSTANJEVINA (<i>Castanea sativa</i> Mill.)	16
2.6.1	Opis lesa	16
2.6.2	Lastnosti lesa	17
2.6.3	Uporaba kostanjevine	17
2.6.4	Naravna odpornost kostanjevine	17
2.7	SMREKOVINA (<i>Picea abies</i> L.)	18
2.7.1	Opis lesa	18
2.7.2	Lastnosti lesa	18
2.7.3	Uporaba	19
2.8	TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD.....	19
2.8.1	Določanje tlačne trdnosti	19
2.8.2	UV/VIS spektrofotometrija	20
3	MATERIAL IN METODE	22
3.1	MATERIALI.....	22
3.1.1	Vzorci	22
3.1.2	Kemikalije	23
3.2	METODE	24
3.2.1	Mletje vzorcev	24

3.2.2	Določanje topnega ogljika v izpirkih – TOC analiza	26
3.2.3	Postopek določanja celokupnih fenolov	26
3.2.3.1	Priprava raztopine Folin – Ciocalteau reagenta (FC reagent)	27
3.2.3.2	Priprava raztopine natrijevega karbonata (Na_2CO_3).....	27
3.2.3.3	Priprava raztopine galne kisline	27
3.2.3.4	Priprava zmesi reagentov in lesnega ekstrakta	28
3.2.3.5	Določitev celokupnih fenolov	28
3.2.3.6	Merjenje absorbanc	29
3.2.3.7	Določitev umeritvene krivulje za standardne raztopine galne kisline	29
3.2.3.8	Izračun koncentracij celokupnih fenolov v ekstraktih lesa	30
3.2.4	Določanje tlačne trdnosti	31
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	34
4.1	TOC ANALIZA.....	34
4.1.1	Vsebnost topnega organskega ogljika v kostanjevini	35
4.1.2	Vsebnost topnega organskega ogljika v bukovini	36
4.1.3	Vsebnost topnega organskega ogljika v smrekovini	37
4.1.4	Vsebnost topnega organskega ogljika v smrekovini zaščiteni z CuE	38
4.1.5	Vsebnost topnega organskega ogljika	39
4.2	VSEBNOST CELOKUPNIH FENOLOV	41
4.2.1	Vsebnost celokupnih fenolov v kostanjevini	42
4.2.2	Vsebnost celokupnih fenolov v bukovini	43
4.2.3	Vsebnost celokupnih fenolov v smrekovini	44
4.2.4	Vsebnost celokupnih fenolov v zaščiteni smrekovini	45
4.2.5	Povprečna vsebnost celokupnih fenolov	46
4.3	POVEZAVA MED TOPNIM ORGANSKIM OGLJIKOM IN CELOKUPNIMI FENOLI	47
4.4	TLAČNA TRDNOST PROUČEVANIH LESNIH VRST	48
4.4.1	Tlačna trdnost vzorcev kostanjevine	49
4.4.2	Tlačna trdnost vzorcev bukovine	50
4.4.3	Tlačna trdnost vzorcev smrekovine	51
4.4.4	Tlačna trdnost vzorcev zaščitene smrekovine	52
4.4.5	Povprečna tlačna trdnost vzorcev	53
5	SKLEPI	55
6	POVZETEK.....	56
7	VIRI	57

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1: Razvrstitev drevesnih vrst v 5 odpornostnih razredov. Podatki veljajo za jedrovino. Beljava vseh lesnih vrst je razvrščena v 5. razred odpornost.	4
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335 – 1/2, 2006)	6
Preglednica 3: Delitev ekstraktivov – nestrukturnih spojin lesa (Oven, 2011)	9
Preglednica 4: Uporabljene kemikalije	23
Preglednica 5: Koncentracije standardnih raztopin galne kisline (mg/L)	27
Preglednica 6: Povprečje in standardna deviacija TOC na maso lesa [mg TOC/g lesa]. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, C vzorce po 8-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve. V oklepajih so zapisane vrednosti standardne deviacije	34
Preglednica 7: Povprečje vsebnosti celokupnih fenolov (v miligramih na gram vzorca) po različnih obdobjih izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.	41
Preglednica 8: Povprečne tlačne trdnosti [N/mm ²] štirih lesov v štirih obdobjih izpostavitve. V oklepajih so navedene vrednosti standardne deviacije za posamezno lesno vrsto in obdobje. Okrajšava t ₀ označuje kontrolne vzorce, ki niso bili izpostavljeni.	48

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Dejavniki razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990).	7
Slika 2: Galna kislina kot primer enostavnega fenola	10
Slika 3: Primer flavonoida; robinetin	10
Slika 4: Vzorci smrekovine (<i>Picea abies</i> L.)	22
Slika 5: Vzorci kostanjevine (<i>Castanea sativa</i> Mill.)	23
Slika 6: Vzorci bukovine (<i>Fagus sylvatica</i> L.)	23
Slika 7: Mlin za mletje Retsch SM 2000	24
Slika 8: Vzorci pred mletjem Slika 9: Delci po mletju	24
Slika 10: Prahovke z žaganjem	25
Slika 11: Filtriranje izpirka	25
Slika 12: Izpirki v centrifugirkah	26
Slika 13: Ekstrakti proučevanih drevesnih vrst	27
Slika 14: Odvzemanje vzorca s pipeto	28
Slika 15: Vzorci po dodatku natrijevega karbonata	29
Slika 16: UV-VIS spektrofotometer	29
Slika 17: Umeritvena krivulja	30
Slika 18 in Slika 19: Testirni stroj Zwick Z100 za določanje tlačne trdnosti vzorcev	32
Slika 20: Vzorec pred testiranjem tlačne trdnosti	33
Slika 21: Vzorec po testiranju tlačne trdnosti	33
Slika 22: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v ekstraktih kostanjevine za 6 obdobj izpostavitve.	35
Slika 23: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v ekstraktih bukovine za 6 obdobj izpostavitve.	36
Slika 24: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v ekstraktih smrekovine za 6 obdobj izpostavitve.	37
Slika 25: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v ekstraktih smrekovine zaščitene z baker-etanolaminskim pripravkom za 6 obdobj izpostavitve.	38
Slika 26: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika v miligramih na maso lesa v gramih v ekstraktih štirih lesov za 6 obdobj izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, C vzorce po 8-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.	39
Slika 27: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram kostanjevine v 6-ih različnih obdobjih izpostavitve.	42
Slika 28: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram bukovine v 6-ih različnih obdobjih izpostavitve.	43
Slika 29: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram smrekovine v 6-ih različnih obdobjih izpostavitve.	44
Slika 30: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram zaščitene smrekovine v 6-ih različnih obdobjih izpostavitve.	45
Slika 31: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram lesa v izpirkih (ekstraktih) štirih lesov za 6 obdobj izpostavitve. Oznaka A predstavlja	

kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, C vzorce po 8-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.	46
Slika 32: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (lihi stolpci) in vsebnost celokupnih fenolov (sodi stolpci) v miligramih na gram lesa v izpirkih (ekstraktih) štirih lesov za 6 obdobj izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, C vzorce po 8-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.	47
Slika 33: Povprečna tlačna trdnost (N/mm^2) vzorcev kostanjevine	49
Slika 34: Povprečna tlačna trdnost (N/mm^2) vzorcev bukovine.....	50
Slika 35: Povprečna tlačna trdnost (N/mm^2) vzorcev smrekovine.....	51
Slika 36: Povprečna tlačna trdnost (N/mm^2) vzorcev zaščitene smrekovine	52
Slika 37: Povprečna tlačna trdnost vzorcev (N/mm^2) po različnih obdobjih izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.	53

1 UVOD

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

V svetu se je v zadnjem času močno povečalo zanimanje za materiale in izdelke, ki med pridobivanjem, obdelavo in predelavo v najmanjši možni meri obremenjujejo okolje. Les velja za okolju prijazen material, zato postaja uporaba strupenih kemikalij v biocidnih proizvodih za les vedno bolj sporna. Naravna odpornost lesa je čedalje bolj cenjena lastnost, saj je ključnega pomena za dolgo uporabo lesa na prostem.

Odpornost proti različnim vrstam organizmov, ki razkrajajo les je naravna lastnost lesa, ki se nanaša na pričakovano življenjsko dobo lesnih izdelkov. Odvisna je od vrste lesa, vsebnosti ekstraktivov, absorpcije vode in nekaterih drugih dejavnikov. Drugi načini za doseganje ustrezne trajnosti vključujejo uporabo biocidov in procese modifikacije lesa (Råberg s sod., 2007).

Pomen odpornih vrst lesa v Evropi v zadnjih desetletjih narašča predvsem zaradi vse večje okoljske ozaveščenosti. Evropski uporabniki se zaradi krčenja tropskih pragozdov izogibajo tropskim vrstam lesa, zaščiten les pa uporabljajo le, če ni na voljo odpornih lesnih vrst. Evropski standard SIST EN 350-2 (1995) uvršča med odporne le tri evropske komercialne lesne vrste in sicer; les robinije (*Robinia pseudoaccacia* L.), hrastovino (*Quercus spp.*) in les pravega kostanja (*Castanea sativa* Mill.).

Najpomembnejši vzrok za dobro naravno odpornost so ekstraktivi, organske spojine, ki jih je mogoče iz lesa ekstrahirati z organskimi topili in vodo. Mednje spadajo tudi fenoli, zato bomo raziskali njihovo vsebnost v izpirkih treh različnih lesnih vrst in lesa zaščenega z baker-etanolaminom.

Baker-etanolaminski pripravki so danes ena izmed najpomembnejših skupin zaščitnih sredstev za zaščito lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve.

1.2 CILJ RAZISKOVANJA

Namen raziskave je bil preučiti vsebnost celokupnih fenolov ter organskega ogljika v izpirkih treh različnih lesov: domači kostanj (*Castanea sativa* Mill.), navadna bukev (*Fagus sylvatica* L.), nezaščiten navadna smreka (*Picea abies* L.) in navadna smreka zaščiten z baker-etanolaminskim pripravkom Silvanolin. Prav tako so nas zanimale razlike v izbranih mehanskih lastnostih vzorcev. Ti so bili izpostavljeni 3. razredu izpostavitve v obdobjih med 4 in 30 mesecev.

Cilj našega raziskovanja je bil določiti sestavo izpirka; celokupne fenole in količino topnega organskega ogljika ter izmeriti tlačno trdnost vzorcev. Preko teh podatkov želimo osvetliti stopnjo razkroja zaradi delovanja biotskih faktorjev razgradnje.

1.3 DELOVNA HIPOTEZA

V okviru te naloge nas zanima, kakšna je vsebnost ogljika in celokupnih fenolov v izpirkih iz lesa pravega kostanja (*Castanea sativa* Mill.), bukovine (*Fagus sylvatica* L.), smrekovine (*Picea abies* L.) ter smrekovine zaščitene z baker-etanolaminskim pripravkom, ki so bili v 3. razredu izpostavitve 0, 4, 8, 12, 18 ali 30 mesecev. Tem vzorcem smo izmerili tudi tlačno trdnost pravokotno na vlakna za ovrednotenje spremembe mehanskih lastnosti.

Predvidevamo, da se s časom izpostavitve povečuje vsebnost celokupnih fenolov in ogljika v izpirkih lesa. Vzporedno se tem vzorcem zaradi delovanja biotskih in abiotskih dejavnikov razkroja zniža tudi tlačna trdnost vzorcev.

Največje vrednosti topnega organskega ogljika in celokupnih fenolov pričakujemo v izpirkih kostanjevine, ki vsebuje največ ekstraktivov. Najmanjše spremembe mehanskih lastnosti z daljšanjem izpostavitve vremenskim vplivom pa so predvidene za kostanjevino in zaščiten smrekovino.

2 PREGLED OBJAV

2.1 NARAVNA ODPORNOST LESA

Naravna odpornost lesa je lastnost, ki jo ima les v naravnem zdravem stanju in označuje dovzetnost na škodljivce. Odvisna je od anatomske zgradbe lesa ter kemijske sestave lesa (Pečenko, 1987; Humar, 2010). Trajnost lesa je obdobje, v katerem les ohrani vse svoje naravne lastnosti. Odvisna je od naravne odpornosti lesa ter mesta in načina uporabe (Humar, 2010).

Odpornost je odvisna tudi od ojedritve. Znano je, da je beljava manj odporna kot jedrovina. Med lastnosti, ki določajo naravno odpornost lesa spada kemijska sestava. Največji vpliv na naravno odpornost lesa imajo esencialne snovi kot so: proteini, škrob, tanini, voski, smole... To so snovi, ki jih je mogoče izprati iz lesa s topili. Škrob in proteini zmanjšajo odpornost lesa, nekatere izmed naštetih snovi pa so naravna zaščitna sredstva in do neke mere ščitijo les pred različnimi škodljivci. Te snovi, imenovane jedrovinske snovi, nastajajo v procesu ojedritve v parenhimskih celicah, kasneje pa difundirajo v druge celice. Njihov namen je zaščita mehanskih lastnosti (Pečenko, 1987).

Pri vrstah, ki tvorijo diskoloriran les nastajajo visokopolimerne enote, ki ne morejo penetrirati v celično steno in ne vplivajo na povečano naravno odpornost lesa (Torelli, 2003; Čufar, 2006).

Jedrovina odpornejših drevesnih vrst lahko ostane nepoškodovana tudi po več desetletjih v stiku z zemljo (Pečenko, 1987).

Na naravno odpornost lesa proti glivam odločilno vpliva tudi zgradba celične stene. Celične stene lesa sestavljajo veliki kompleksi netopnih polimerov z visoko molekulsko maso. Te spojine morajo mikroorganizmi s svojimi encimi spremeniti (depolimerizirati) v enostavnejše produkte, ki jih kasneje lahko presnovijo. Lignifikacija celične stene fizično preprečuje dostop encimom do polisaharidov (celuloze, hemiceluloze). Poleg tega je

delovanje glivnih encimov v glavnem omejeno le na nekristalinične (amorfne) dele celuloze (Panshin in de Zeeuw, 1980).

2.1.1 Razvrstitev lesa po naravni odpornosti

Omenili smo že, da je variabilnost naravne odpornosti lesa zelo velika, poleg tega pa na trajnost lesa vplivajo še drugi dejavniki. Zato so strokovnjaki razvili številne metode testiranja naravne odpornosti, s pomočjo katerih razdelimo les v odpornostne razrede, na primer po standardu SIST EN 350-2 (1995). V praksi se uporabljajo laboratorijski testi (SIST EN 113) in terensko testiranje. Laboratorijski testi so dobri kot presejalni testi, s katerimi hitro dobimo prve rezultate o novi lesni vrsti ali zaščitnem postopku oziroma sredstvu (Råberg in sod., 2005). Bolj zanesljivi pa so terenski testi (Rapp in sod., 2006), saj so prilagojeni posameznim razredom izpostavitve in z njihovo pomočjo dobimo bolj natančne podatke o naravni trajnosti posamezne drevesne vrste. Največ terenskih testov je namenjenih testiranju lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve. V zadnjem času se še posebej narašča število testov za tretji razred izpostavitve, saj les v četrtem razredu izpostavitve zamenjujejo drugi materiali.

Glede na naravno odpornost razvrstimo lesne vrste v 5 razredov (Eaton in Hale, 1993; SIST EN 350-2, 1995) (Preglednica 1).

Preglednica 1: Razvrstitev drevesnih vrst v 5 odpornostnih razredov. Podatki veljajo za jedrovino. Beljava vseh lesnih vrst je razvrščena v 5. razred odpornost.

RAZRED ODPORNOSTI	TRAJNOST LESA (LETA) *	IZGUBA MASE (%) **	DREVESNA VRSTA
zelo odporne 1	20+	<1	robinja (1-2), iroko, tik
odporne 2	15-20	1-5	kostanj, dob, tisa
zmerno odporne 3	10-15	5-10	oreh, macesen, bor (3-4)
neodporne 4	5-10	10-30	smreka, jelka, brest
zelo občutljive 5	<5	>30	javor, breza, bukev, topol

* Trajnost lesa velja za les v stiku z zemljo.

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

Na odpornost lesa lahko vplivamo z izbiro drevesne vrste in lokacijo rasti drevesa ter časom sečnje. Menijo, da je najbolj odporen les, ki je posekan pozimi (Pohleven, 2008).

2.1.2 Razredi izpostavitve

Naravna odpornost lesa iste vrste se spreminja tako v drevesu kot tudi med posameznimi drevesi. Posledica velike variabilnosti naravne odpornosti lesa so razlike v njegovi trajnosti, ki pa je odvisna tudi od mesta vgradnje in načina uporabe. Trajnost lesa je za uporabnika lesa pomembnejša od same naravne odpornosti, saj nam pove, kako dolgo bo les ohranil svoje relevantne lastnosti.

Za lažjo odločitev o primernem postopku zaščite, so evropski strokovnjaki lesene izdelke razvrstili v pet različnih razredov uporabe glede na njihovo ogroženost.

Tako glede na mesto uporabe ločimo pet evropskih razredov izpostavitve (SIST EN 335 – 1/2, 2006) (Preglednica 2).

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

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

Les v prvem razredu izpostavitve ogrožajo le insekti in potencialno termiti, medtem ko ga v višjih razredih vedno bolj ogrožajo tudi glive (SIST EN 335 – 1/2, 2006), z izjemo petega razreda, kjer je izpostavljen delovanju morskih škodljivcev.

2.2 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les kot organski material zaradi delovanja biotskih in abiotskih dejavnikov razpada v anorgansko snov. Ti dejavniki so v naravi nujno potrebni, saj se bi v primeru njihove odsotnosti organska snov kopičila in preprečevala rast rastlinam, ki za svoj obstoj potrebujejo prostor in hranila.

Delitev dejavnikov razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990; Jecl, 2005) (Slika 1):

- abiotski (visoke in nizke temperature, veter, voda, vlaga, UV - žarki, kemikalije, plini) so dejavniki nežive narave in delujejo na mehanske in fizikalne lastnosti lesa relativno počasi. Med največje uničevalce lesa spada ogenj, ki pri nas in v svetu še vedno uniči velike količine lesa.
- biotski (dejavniki žive narave) prištevamo bakterije, glive, insekte, morske škodljivce in človeka; med najpomembnejše biotske škodljivce v našem podnebnem pasu uvrščamo glive. Razkroj lesa z lesnimi škodljivci je zapleten biološki proces, zato je za učinkovito zaščito nujno potrebno poznavanje posameznih lesnih škodljivcev, biokemijskih procesov razkroja in sprememb, ki pri tem nastajajo.



Slika 1: Dejavniki razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990).

Najpomembnejši biotski dejavniki, ki ogrožajo les so glive, insekti in bakterije. V našem podnebnem pasu glive povzročajo bistveno več škode kot insekti oziroma bakterije. Navadno je delovanje gliv bistveno hitrejše kot delovanje insektov. Glive še posebej pogosto razkrajajo les na prostem, poškodbe insektov pa so pogostejše v pokritih prostorih.

Do bistveno večjega učinka razgradnje lesa pride ob sočasnem delovanju več dejavnikov.

2.2.1 Vremenski vplivi

Do poškodb zaradi vremenskih vplivov pride, ko so te posledica vpliva UV svetlobe, padavin in temperaturnih razlik. Poškodbe so najbolj očitne na lesu, ki se uporablja na zgradbah in je konstantno izpostavljen delovanju vseh teh vplivov. Stopnja poškodovanosti lesa je odvisna od več dejavnikov in sicer od trajanja izpostavitve, od vrste vremenskega vpliva in od klimatskih razmer, ki jim je les izpostavljen. Abiotskim dejavnikom, je še posebej izpostavljena lesena streha (Pečenko, 1987).

2.3 OJEDRITEV IN EKSTRAKTIVNE SNOVI

Ojedritev je starostni, genetsko programiran pojav, ki slej ko prej nastopi pri večini drevesnih vrst. Pri nekaterih se pojavi že v prvih desetletjih življenja, pri drugih pa se beljava ne pretvori v jedrovino tudi po 100 in več letih. V procesu ojedritve začnejo žive parenhimske celice odmirati, ob čemer se običajne biokemijske poti presnove spremenijo in nastajati začnejo predhodniki jedrovinskih snovi ali ekstraktivov. Ekstraktivi se začnejo kopičiti že v živih celicah v prehodni coni. Nizkomolekularne jedrovinske snovi lahko penetrirajo v celično steno.

Odpornost jedrovine v primerjavi z beljavo iste drevesne vrste je višja predvsem zaradi vsebnosti ekstraktivov. Ti se nahajajo v stenah ali lumnih celic in zavzemajo zelo širok spekter kemičnih spojin, ki v drevesu delujejo fungistatično in bakteriostatično. Najpomembnejši so polifenoli, ki zajemajo tanine, antocianine, flavone, katehine, lignane itd. Pogosto se pojavljajo še maščobe, maščobne kisline, voski in hlapljivi ogljikovodiki (Čufar, 2006). Toksične substance so najpogostejše polifenoli (Dinwoodie, 2000), pri hrastu

je to na primer elagitanin (Guilley in sod., 2004), pri tiku sta to tektokinon in deoksilapahol (Haupt in sod., 2003), pri macesnu pa taksifolin (Gerlinger in sod., 2004).

Nekateri avtorji poročajo, da je vsebnost ekstraktivov v lesu najpomembnejši dejavnik, ki vpliva na njegovo odpornost proti glivam (Aloui in sod., 2004; Guilley in sod., 2004).

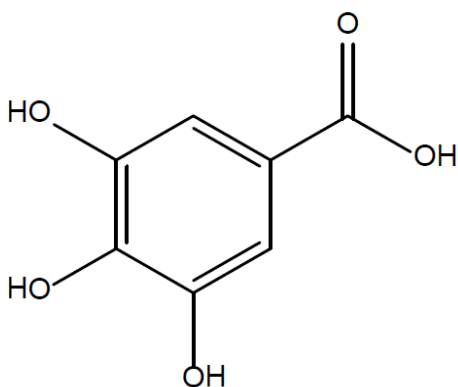
Preglednica 3: Delitev ekstraktivov – nestrukturnih spojin lesa (Oven, 2011)

Lipofilni ekstraktivi	Hidrofilni ekstraktivi
Terpenoidi	Enostavni fenoli
Maščobe in olja	Stilbeni
Voski	Lignani
Maščobne kisline	Flavonoidi
Smolne kisline	Tanini
Maščobni alkoholi	Monosaharidi in oligosaharidi
	Karboksilne kisline
	Inositoli

Eno izmed skupin ekstraktivov predstavljajo fenolne spojine kot so na primer tanini, flavonoidi, lignani in stilbeni (Preglednica 3) (Oven, 2011).

2.3.1 Fenolni ekstraktivi

Fenolni ekstraktivi so snovi, katerih osnovna enota je fenolna enota. Enostavni fenoli iz listavcev so verjetno razgradnji produkti spojin, ki hidrolizirajo med ekstrakcijo ali parno destilacijo (odkriti v lesovih *Populus*, *Salix*, *Betula*, *Quercus*) (Slika 2).

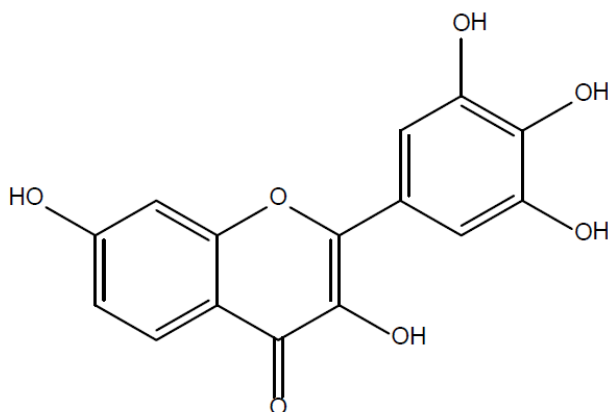


Slika 2: Galna kislina kot primer enostavnega fenola

Ena pomembnejših skupin fenolnih ekstraktivov so lignani.

Sestavljeni so iz dveh fenilpropanoidnih enot, ki običajno izgledata kot dimerne strukture, ki jih najdemo v ligninu (Oven, 2011).

Flavonoidi so sestavljeni iz treh obročev (so C6-C3-C6 strukture), pri čemer struktura srednjega obroča določa razred flavonoida. Med flavonoide uvrščamo: flavone, flavane, flavanone, izoflavanone, halkone, aurone. V lesu se flavonoidi nahajajo tudi kot glikozidi v polimernih in oligomernih oblikah (Slika 3).



Slika 3: Primer flavonoida; robinetin

2.4 BAKROVE UČINKOVINE

Kljub dvestoletni uporabi bakra, njegovo delovanje na glive še ni popolnoma raziskano (Richardson, 1997). Baker v višji koncentraciji deluje fungicidno (Gupta, 1979). Da je potencial izkoriščen, mora biti aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju. Neraztopljene spojine bakra namreč delujejo kot rezervoar, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološko aktivni obliki (Humar in Pohleven, 2005).

Zaščitna sredstva na osnovi bakra ščitijo les pred glivami in morskimi škodljivci. Zelo učinkovito preprečujejo školkam usidranje na podvodne dele ladij in na lesene konstrukcije. Poraba zaščitnih sredstev na osnovi bakra je narasla na več kot 100.000 ton letno (Hughes, 1999; Preston, 2000). Količina porabe bakrovih učinkovin za zaščito lesa še vedno raste. Zato obstaja več razlogov: bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah učinkoviti za glive, alge in bakterije, na višje rastline ne vplivajo, v nizkih koncentracijah so celo potrebni za njihov razvoj (Gupta, 1979). Drugi razlog tiči v relativno nizki ceni in sorazmerno varni uporabi v primerjavi z drugimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997). Na priljubljenost bakrovih pripravkov pa ima vpliv tudi prepoved, oziroma strožji nadzor nad nekaterimi klasičnimi organskimi biocidi za les, zaradi strupenosti ter njihove okoljske in zdravstvene neprimernosti (pentaklorofenol, DDT, Lindan, kreozotno olje) (Pohleven, 1998) ter hiter razvoj dežel tretjega sveta (Kitajska, Indija, Brazilija) in z njim povezane vse večje potrebe po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

Bakrove spojine so edini preostali klasični biocidi, ki so še danes v uporabi za zaščito lesa. Bakrovih učinkovin ne uporabljamo samostojno, saj se iz lesa izpirajo (edina izjema so nanobakrovi pripravki). V preteklosti so jih zato kombinirali s kromovimi spojinami, danes pa vezavo zagotovimo z amini, najpogosteje z etanolaminom. Glede na zakonodajo, ki velja v EU in ZDA, so baker-etanolaminski pripravki najprimernejša rešitev za zaščito lesa na prostem (Humar, 2008).

Les, ki je zaščiten s temi pripravki, se obarva na značilno zeleno barvo, katere ton je odvisen od navzema zaščitnega sredstva. Višji kot je navzem, temnejše barve je les. Kakorkoli, zelena barva sčasoma izzveni in po nekaj letih je impregniran les težko ločiti od

neimpregniranega. Ker je baker težka kovina, bodo bakrovi zaščitni pripravki verjetno umaknjeni iz uporabe. V zadnjih letih se, predvsem v ZDA, vedno bolj uveljavlja tudi baker v nano obliki. Prednost teh pripravkov je, da jih je mogoče suspendirati v vodi ter da se tudi brez uporabe fiksativov po impregnaciji ne izpirajo iz lesa. Zato so nano-bakrovi pripravki cenejši, vendar so zaradi velikosti delcev primerni le za dobro impregnabilne lesne vrste kot sta bukev in bor, med tem ko na smrekovini niso dosegli zadovoljivih rezultatov.

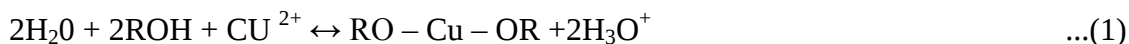
Slabost bakrovih učinkovin je njihova izpirljivost iz lesa. Prav tako baker ni insekticid in termicid ter obstajajo nanj prilagojeni sevi gliv. Značilnost teh gliv je, da izločajo velike količine oksalne kisline, ki z bakrovimi biocidi tvori netopne in zato zanje nestrupene komplekse bakrovega oksalata (Tsunoda in sod., 1997; Humar in Pohleven, 2005). Bakrov oksalat je v vodi netopen, zato na glive ne deluje. V novejših raziskavah so dokazali, da je toleranca na baker močno povezana z vrednostjo pH okolja. Ker je baker težka kovina, lahko pride do bioakumulacije. Zaradi opisanih slabosti, se baker nikoli ne uporablja samostojno, temveč vedno v kombinaciji z drugimi učinkovinami kot so: borove spojine, azoli, kvarterne amonijeve spojine...

Pri večini zastrupitev se najprej poškoduje membrana. Ko membrana ni več selektivno prepustna, lahko v celico vdrejo druge snovi in posledično motijo delovanje celice (Cooney in sod., 1989). Posredno baker povzroča tudi nastanek prostih radikalov, ki sprožijo verižno reakcijo depolimerizacije makromolekul (Greco in sod., 1990). V manjši količini so ti radikali nemoteči, saj jih celica z encimi (antioksidanti) nevtralizira, baker pa povzroči, da je teh oksidantov več, kot jih lahko antioksidanti izničijo.

2.4.1 Vezava bakra s pomočjo aminov

Baker najpogosteje uporabljamo kot bakrov(II) sulfat ali bakrov(II) oksid, zadnjem času pa ju izpodriva bakrov hidroksid/karbonat. Klub dobremu fungicidnemu delovanju je vezava v les problematična. Oba se namreč zelo hitro izpirata iz lesa, ker z njim ne reagirata. To negativno lastnost so pred časom odpravljali z dodajanjem kroma, vendar je ta z okoljevarstvenega vidika manj primeren. Tako so ga nadomestili z amini in/ali amonijakom (Häger in sod., 2001). Slednji se zaradi dražечеčega učinka na oči in sluznice ter neprijetnega vonja ni uveljavil. Delo z amoniakom je bilo neugodno tako z vidika zaposlenih, kot tudi z

vidika okoliškega prebivalstva. Amini povzročijo začetek reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa (Hughes, 1999). Pri tem lahko poteče reakcija, navedena v spodnji enačbi (1).



Posledica te reakcije je znižanje pH vrednosti raztopine, oziroma njeno zakisanje med postopkom impregnacije (Hughes, 1999). Pri manjši količini bakra v lesu, je vrednost pH bližja nevtralni vrednosti, raztopina postane manj kislja in del bakra se med impregnacijo ne absorbira, temveč obori v obliki bakrovega hidroksida. Tu ima pomembno vlogo tudi les, ki je rahlo kisel in ima veliko pufersko kapaciteto (Albert in sod., 1999).

V literaturi navajajo naslednje možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov:

- izmenjava ionov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloz, pri tem pa se sprostijo ena ali več molekul amina (Thomason in Pasek, 1997),
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971, Walker in sod., 1993),
- nastanek v vodi netopnih kompleksov v lesu zaradi spremembe vrednosti pH (Humar in sod., 2007; Humar, 2008),
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972; Humar, 2006).

V lesu impregniranem s pripravki na osnovi etanolamina, ves etanolamin iz lesa ne izpari, temveč ga del reagira tudi z lesom, del pa ostane koordiniran na baker (Humar in Petrič, 2000). Vezan etanolamin se med uporabo počasi izpira iz lesa.

Vezavo bakrovih spojin lahko občutno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Na splošno velja, da nižja kot so razmerja, boljša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih molsko razmerje med bakrom in etanolaminom znaša med 1:2,5 do 1:6 (Zhang in Kamdem, 2000). To razmerje je odvisno od vira bakra in dodanih kobiocidov ter

drugih aditivov. Proizvajalci težijo k čim nižji koncentraciji etanolamina tudi iz ekonomskih vzrokov. Etanolamin je drag, zato se ga uporablja tako malo, kot je mogoče.

Presežek etanolamina bistveno poslabša vezavo baker-etanolaminskih kompleksov v les, kajti med reakcijo etanolamina z lesom nastanejo prosti radikali, ki depolimerizirajo predvsem lignin (Petrič s sod., 2004). Med fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov del aktivnih učinkovin reagira tudi z depolimeriziranimi lesnimi fragmenti, ki jih med izpiranjem izlužimo iz lesa (Humar s sod., 2007). Mehanizem depolimerizacije ligninskih makromolekul z etanolaminom še ni v celoti pojasnjen. Znano pa je, da lignin cepi predvsem β -aril eterske vezi (Wallis, 1976; Claus s sod., 2004).

Dejavniki, ki vplivajo na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa so čas in temperatura med fiksacijo, drevesna vrsta, postopek zaščite ter koncentracija in pH baker-etanolaminskih pripravkov.

Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les se sčasoma poslabšuje, kar predstavlja težavo pri uporabi zaščitenega lesa v praksi, saj ni znano, koliko časa poteka proces depolimerizacije lignina oziroma kdaj se konča (Humar in Pohleven, 2007).

Z uporabo amina se v les vnese dušik, ki je nujno potreben za rast gliv, kar pomeni da lahko z uporabo etanolamina celo negativno vplivamo na odpornost impregniranega lesa. Na srečo se je v praksi izkazalo, da etanolamin bistveno ne pospešuje rasti gliv, temveč jo v določenih primerih zaradi alkalnih vrednosti celo zavira.

V nadaljevanju so opisane lesne vrste, ki smo jih uporabili v tej raziskavi. Predstavljene so njihove najpomembnejše značilnosti in možnosti njihove uporabe.

2.5 BUKOVINA (FAGUS SYLVATICA L.)

2.5.1 Opis lesa

Les je rdečkastobel, navadno brez obarvane jedrovine. Pri starejših drevesih se na prečnem prerezu pogosto pojavlja nepravilno oblikovan, rdečerjav diskoloriran les imenovan »rdeče srce«. Zanj so značilne močno otiljene traheje, ki med drugim otežujejo impregnacijo lesa. Branike so razločne. Kasni les z manj trahejami je nekoliko temnejši od ranega. Majhne difuzno razporejene traheje so brez lupe v prerezih komaj vidne. Zelo značilni so številni široki trakovi, ki so na tangencialni površini vidni kot rdečkasta vretenca, na radialni pa kot očitna, do več milimetrov visoka zrcala, ki zelo vplivajo na videz lesa. Plamenast (tangencialna površina) in progast (radialna površina) videz nista tako izrazita kot pri iglavcih (Čufar, 2006).

2.5.2 Lastnosti lesa

Les bukve ima visoko gostoto, je trd in se zelo krči in nabreka. Stabilnost je neugodna, trdnosti so glede na gostoto nadpovprečno visoke (npr. dobra upogibna trdnost), elastičnost je nižja. Les je zelo žilav, malo elastičen in zelo trden. Dobro se cepi in se predvsem po parjenju dobro upogiba. Nezaščiten bukovina je podvržena okužbi z glivami in insekti in je le zmerno trajna, zato je potrebna hitra in pravilna manipulacija po poseku. S kreozotnimi olji impregnirana bukovina ima posebno dolgo življenjsko dobo. Impregnirani bukovi železniški pragovi dosegajo srednjo življenjsko dobo najmanj 40 let. Delež juvenilnega lesa je zanemarljiv. Možen je obilnejši pojav tenzijskega lesa. Notranje napetosti so lahko znatne, kar ima za posledico zvijanje in pokanje lesa (Čufar, 2006).

Les je trd in gost, njegova srednja gostota je 680 kg/m^3 .

2.5.3 Uporaba bukovine

Na trgu se ločeno prodaja parjena in neparjena bukovina, sicer pa so na razpolago hlodovina, žagan les, furnirji, vezan les in razni polizdelki (grobo oblikovani kosi – surovci,

prešana bukovina itd.). Uporaba lesa je zelo raznovrstna kot npr. za gradbeno mizarstvo, stopnice, opaže, parket, pohištvo, pri čemer se uporablja masiven, krivljen ali vezan les. Najbolj znana uporaba bukovine je bila za znane kavarniške stole, ki so jih izdelovali tudi v Stolu Kamnik.

Bukovina je izhodiščni material za proizvodnjo oplemenitenih lesnih tvoriv, kot zgoščen masiven les, laminati, uporabljajo ga za furnirske, mizarske plošče in za proizvodnjo ivernih plošč. Skupaj z drugimi lesnimi vrstami se uporablja tudi za pridobivanje celuloze. V preteklosti so bukovino uporabljali predvsem za kurjavo (drva in oglje). Uporaba v ta namen zaradi presežka na trgu zopet narašča (Čufar, 2006).

Bukev je zaradi pogostosti in velikih dimenzij ob smreki naša gospodarsko najpomembnejša drevesna vrsta. Les je trd, težek, elastičen in na prostem slabše obstojen. Uporaben je za izdelavo pohištva, zlasti upognjenega, parketa, vezanih plošč in za železniške pragove, slabši les porabijo za pridobivanje celuloze. Ima veliko ogrevalno moč, iz njega pridobivajo kakovostno oglje (Brus, 2011). V zadnjem obdobju potekajo številne raziskave, ki bi omogočile intenzivnejšo rabo lesa bukovine. Možnosti je več od nove generacije lesnih kompozitov, do kemikalij iz lesa (nanoceluloza, ogljikove cevke...).

2.6 KOSTANJEVINA (*CASTANEA SATIVA* MILL.)

2.6.1 Opis lesa

Kostanjevina ima obarvano jedrovino, ki je v svežem stanju sivorumena, kasneje potemni do svetlo- oz. temno rjave barve. Beljava je ozka, umazano bela do rumenkasta. Kostanjevina je tipična venčastoporozna vrsta. Branike se ostro ločijo, traheje ranega lesa so grobe in zatiljene. Na radialni površini je progast, na tangencialni pa ima plamenast videz. Traheje kasnega lesa so bistveno manjše in tvorijo radialno usmerjena polja (plamenast videz na prečnem prerezu). Trakovi so zelo ozki in nerazločni. Les je podoben lesu doba in gradna vendar se od njiju loči po zelo ozkih trakovih. Spada med dokaj trde in goste lesove (gostota $\rho_0 = 530 \dots 590 \text{ kg/m}^3$) (Čufar, 2006).

2.6.2 Lastnosti lesa

Kostanjevina je dokaj trd in gost les (gostota $\rho_0 = 530 \dots 590 \text{ kg/m}^3$). Kakorkoli, gostota kostanjevine je nižja od gostote gradna ali doba. Žagan les je potrebno pazljivo zlagati ob uporabi svežih letev. Jedrovina je dokaj odporna proti glivam, ne pa proti insektom. Les ni odporen proti atmosferilijam. V sladki vodi je trajen, medtem ko v morski vodi relativno hitro propade. Ob stiku s kovinami in vodo lahko pride do obarvanja. Les je biološko aktiven in lahko povzroča dermatitis (Čufar, 2006).

2.6.3 Uporaba kostanjevine

Na trgu je na razpolago v glavnem kot žagan les in furnir. Dobro se žaga, skoblja, reže v furnir, vrta, rezka in brusi. Suši se dobro, a počasi in je le malo nagnjen k zvijanju. Omogoča dobro lepljenje in površinsko obdelavo (Čufar, 2006).

Les pravega kostanja največ uporabljamo v splošnem mizarstvu, okvirjih (okna, vrata), za železniške pragove, drogove, jambore, vodne konstrukcije, v ladjedelništvu, za pode, opaže, stopnice, parket, vagone, karoserije, sode, pohištvo, furnirje – predvsem za rezani furnir, kot les za rezljanje in struženje, za pridobivanje tanina. Pri nas se uporablja tudi kot gradbeni les, predvsem kot nadomestna vrsta za hrastovino. V Sloveniji ga največ porabimo za telekomunikacijske drogove, za izdelavo parketa in pridobivanje tanina. Manj primeren je za pridobivanje celuloze in papirja (Čufar, 2006).

Kostanjev les je zelo naravno odporen in kakovosten, podoben hrastovemu in široko uporaben, na primer v gradbeništvu, sodarstvu, za električne drogove, vinogradniške kole in kurjavo. Les in skorja vsebujeta kar do 15 % ekstraktivov. Ti ekstraktivi so uporabni tako v prehranski industriji, medicini, kot tudi za strojenje kož za podplate čevljev. Nekateri rastlinski deli so uporabni v zdravilstvu (Brus, 2011).

2.6.4 Naravna odpornost kostanjevine

Poskusi naravne odpornosti na italijanski kostanjevini z glivami bele, rjave in mehke trohnobe so pokazali, da je jedrovina pravega kostanja lahko razvrščena po EN 350 v razred

odpornosti 2, torej kot »odporna« vrsta. Vendar pa se lahko odpornost med drevesi močno razlikuje. Najvišja naravna odpornost je bil razred 1 (zelo odporna), medtem ko so bili nekateri drugi vzorci razvrščeni tudi kot zelo občutljive vrste (razred 5). V pogojih, kjer so aktivne glive mehke trohnobe, so bile variacije razredov odpornosti med testiranimi vzorci manjše, povprečno pa so dosegli razred 3 (zmerno odporne) (Militz in sod., 2003).

Življenjska doba lesa v 3. razredu uporabe je med 15 in 20 let.

2.7 SMREKOVINA (*PICEA ABIES* L.)

2.7.1 Opis lesa

Smrekovina ima neobarvano jedrovino, zato se beljava in jedrovina barvno ne ločita. Les je večinoma rumenkastobel, v starosti rumenkastorjav. Branike so ozke do zelo široke, razločne. Prehod iz svetlega, belkastega ranega lesa do rdečkastorumenega kasnega lesa je večinoma postopen. Poskobljane površine imajo svilnat lesk (Čufar, 2006).

Smrekovina je mehek, elastičen in v Sloveniji daleč najpogostejši les, uporabljan res povsod: predvsem v gradbeništvu, nekoliko manj pa v pohištveni industriji, papirni industriji. Najbolj zanimiva z ekonomskega vidika pa je uporaba smrekovine pri izdelavi glasbil (Brus, 2011).

2.7.2 Lastnosti lesa

Aksialni elementi potekajo premo, jedrovina je neobarvana, branike so razločne. Gostota je nizka do srednja, krčenje je zmerno. Je elastična in trdna, suši se brez težav, lahko se cepi in lepo se lušči. Les je le malo nagnjen k zvijanju in pokanju in se z lahkoto obdeluje z ročnimi orodji ali strojno. Brez težav se površinsko obdeluje z vsemi komercialnimi premazi. Lepi se dobro. Dobro se tudi žeblija in vijači.

Zaradi nizke vsebnosti ekstraktivov je les komajda kemično aktiven. Ob stiku z vodo, kislinami, bazami, alkoholom, maščobami, olji, bakrom ali medenino ne pride do obarvanja. Nezaščiten les je odporen proti atmosferilijam in neodporen proti insektom in glivam. Pri uporabi na prostem mora biti zato smrekovina pravilno vgrajena ali zaščitena (Čufar, 2006).

2.7.3 Uporaba

Smrekovina je naprodaj kot hlodovina, žagan les in furnir. Njena uporaba je zelo raznovrstna in množična. Poseben pomen ima kot gradben in konstrukcijski les za visoke in nizke gradnje ter za notranjo opremo. Uporablja se za ostrešja in konstrukcije stavb, za mostovne, rudniške in ogrodne konstrukcije, skeletne konstrukcije, stene, stropne, stopnice, okna, fasade, vrata, tla, balkone, pergole, vhodna vrata in ograje, za betonske opaže, drogeve, zaboje, palete, košare iz oblancev in škatle, lesno volno, igrače, talne kocke itd. Primerna je tudi za proizvodnjo lesnih tvoriv (luščen furnir za vezane plošče, sredice mizarskih plošč, okvirje vrat, iverne in vlaknene plošče ter plošče iz lesne volne) kot tudi za proizvodnjo celuloze in papirja. Včasih se uporablja za pohištvo. Resonančni les smreke se uporablja za glasbene instrumente (Čufar, 2006).

2.8 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD

2.8.1 Določanje tlačne trdnosti

Mehanske lastnosti so mera za odpor lesa proti zunanji sili, ki ga poskuša deformirati. Les ima v različnih smereh (prečni, radialni, tangencialni) različne mehanske lastnosti v nasprotju z bolj homogenimi materiali (npr. kovine).

Tlačna trdnost je ena pomembnejših lastnosti lesa. Podobno kot ostale mehanske lastnosti se zaradi anizotropije lesa razlikuje v različnih smereh. Največja je v aksialni smeri, kjer ima tudi najpomembnejšo uporabno vrednost. Njen pomen je opazen zlasti lesenih gradbenih konstrukcijah, kot so ostrešja; za pilote, podpore v rudniških rovih, lesenih nogah pri stolih in mizah in podobno. Pogosto zasledimo tudi tlačno obremenitev v prečni smeri glede na potek vlaken, ki se uporablja za trdnostne izračune pri železniških pragovih, stiskanju lesa v stiskalnicah. V preteklih raziskavah se je izkazalo, da je tlačna trdnost v prečni smeri zelo indikativna metoda za določanje zgodnjih stopenj razkroja, kar smo želeli preveriti tudi v tej nalogi.

Določanje tlačnih trdnosti lesa ima pomembno vlogo pri uporabi lesa kot konstrukcijskega materiala. Tlačne napetosti pri vzdolžni obremenitvi niso enakomerno razporejene po

prerezu lesa zaradi menjavajočih se pasov ranega in kasnega lesa. Pri večjih obremenitvah se poveča plastično obnašanje lesa, lom pa nastopi pri relativno veliki specifični deformaciji ($\epsilon \sim 7\%$). Pri dolgotrajnih obremenitvah se trdnost zmanjša od 55 % do 60 % trenutne, medtem ko je pri dinamičnih obremenitvah zmanjšanje trdnosti manj občutno (Gorišek, 2004).

Največjo napetost, ki jo material se lahko zdrži, imenujemo zrušilna ali porušitvena napetost oziroma trdnost in jo predstavlja najvišja točka napetostno deformacijske krivulje. Porušitev je lahko hipna, ali pa je postopna, ko material še kljubuje obremenitvi, zrušilno območje pa je širše, kar je izredno pomemben kriterij varnosti.

Hipne porušitve ima les s krajšimi vlakni (juvenilni les, kompresijski les), razkrojen les, les podvržen ostrejšim hidrotermičnim postopkom ipd. (Gorišek, 2008).

Osnovne značilnosti, ki določajo trdnost, so gostota, smer obremenjevanja, potek vlaken, vlažnost, temperatura ter hitrost, način in trajanje obremenitve. Ne smemo pa zanemariti anomalnih rasti, ki tudi pomembno vplivajo na trdnosti: grče, odkloni vlaken (spiralni, diagonalni potek), reakcijski les, smolni in lateksni kanali, rastne anomalije ter razpoke. Zaradi velike heterogenosti lesa in velikega števila vplivnih dejavnikov so tudi posamezne trdnostne lastnosti zelo variabilne (Gorišek, 2008).

Tlačna trdnost pravokotno na vlakna je relativno nizka. Do meje proporcionalnosti se les obnaša elastično, sledi območje gnetenja oziroma rušenja celičnih sten v lumne, nato pa sledi ponovno linearno območje z manjšim naklonom (manjši elastični modul). V prečni smeri se večinoma pojavijo zgnečenine in ne prihaja do pravih porušitev (Gorišek, 2004).

2.8.2 UV/VIS spektrofotometrija

Povzeto po Lobnik (2010). Spektralna fotometrija se uporablja za določevanje koncentracij v raztopinah, temelji pa na absorpciji svetlobe (UV, vidne) v raztopini. Če vemo, kateri del spektra absorbirajo iskani elementi oz. spojine, lahko iz količine absorbirane svetlobe (merjenje intenzivnosti svetlobe, ki je prodrla skozi vzorec) ugotovimo njihovo koncentracijo v raztopini.

UV/VIS spektroskopija temelji na absorpciji ultravijolične in vidne svetlobe. Absorpcija je proces, pri katerem kemijske substance v za svetlobo prepustnem mediju selektivno sprejmejo točno določene frekvence elektromagnetnega sevanja.

Absorbanca A je definirana z enačbo 2 kot:

$$A = \log_{10} T = \log \frac{I_0}{I} \quad \dots(2)$$

I_0 = začetna intenziteta sevanja,

I = izhodna intenziteta sevanja,

T = transmisija,

A = absorbanca.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci

Za raziskavo smo uporabili vzorce kostanjevine (*Castanea sativa* Mill.), bukovine (*Fagus sylvatica* L.), smrekovine (*Picea abies* L.) in zaščitene smrekovine z biocidnim proizvodom Silvanolin® na osnovi bakrovih učinkovin in etanolamina.

Vzorci so bili izpostavljeni zunanjim vplivom 4, 8, 12, 18 in 30 mesecev. Za vsak čas izpostavitve smo imeli za posamezno drevesno vrsto tri paralelke vzorcev (Slika 4, Slika 5 in Slika 6).

Kontrolni vzorci niso bili izpostavljeni. Po izpostavitvi so bili vzorci natančno preučeni. Na vzporednih vzorcih sta bila določena upogibna trdnost in delež ekstraktivov. Naša raziskava je del večjega projekta, zato smo bili omejeni s številom in dimenzijami vzorcev.

Del vzorcev smo zmleli, drugi del obdržali na velikosti 40 mm x 20 mm x 20 mm. Slednjih vzorcev je bilo 15 iz istega obdobja za vsako drevesno vrsto.



Slika 4: Vzorci smrekovine (*Picea abies* L.)



Slika 5: Vzorci kostanjevine (*Castanea sativa* Mill.)



Slika 6: Vzorci bukovine (*Fagus sylvatica* L.)

3.1.2 Kemikalije

V Preglednici 4 so našteje kemikalije, ki smo jih uporabili tekom eksperimenta in njihove osnovne značilnosti.

Preglednica 4: Uporabljene kemikalije

Vrsta kemikalije	Formula	Proizvajalec	Vrsta topila	Molska masa [g/mol]	Tališče [°C]	Vrelišče [°C]
miliQ voda	H ₂ O	/	polarno	18,02	0	100
Monohidrat galne kisline	C ₇ H ₆ O ₅	Fluka	/	188,13	/	/
Reagent Folin-Ciocalteu (FC)	/	Sigma	/	/	/	/
Natrijev karbonat	Na ₂ CO ₃	Riedel-deHaen	/	105,99	851	1600

3.2 METODE

3.2.1 Mletje vzorcev

Vzorci smo razžagali na majhni tračni žagi in še dodatno zmanjšali z dletom in kladivom. Sledilo je mletje vzorcev, ki smo ga opravili z mlinom Retsch SM 2000 (Slika 7, Slika 8 in Slika 9). Po vsakem mletju smo mlin očistili, da bi preprečili kontaminacijo vzorcev.



Slika 7: Mlin za mletje Retsch SM 2000



Slika 8: Vzorci pred mletjem



Slika 9: Delci po mletju

Lesni prah smo shranili v označene prahovke (Slika 10).



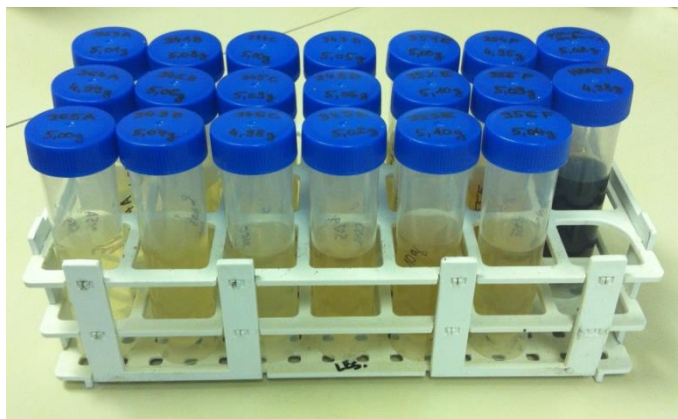
Slika 10: Prahovke z žaganjem

Iz prahovke smo zatehtali 5 g žaganja v 50 mL centrifugirko in dolili 50 mL destilirane miliQ vode. Centrifugirke zložene v stojalo smo postavili na stresalnik za 24 ur. Naslednji dan, smo centrifugirke iz stresalnika postavili v centrifugo (hlajena centrifuga Eppendorf 5430R) za 7 minut, po prednastavljenem programu (7 minut, 10 °C, 7830 obratov min⁻¹). Za ločitev zgornje od spodnje faze smo jih s filtrirnim papirjem in lijem precedili v nove, prej označene 50 mL centrifugirke (Slika 11).



Slika 11: Filtriranje izpirka

Žaganje smo zavrgli, izpirke pa shranili v zamrzovalni skrinji (-20 °C) (Slika 12).



Slika 12: Izpirki v centrifugirkah

3.2.2 Določanje topnega ogljika v izpirkih – TOC analiza

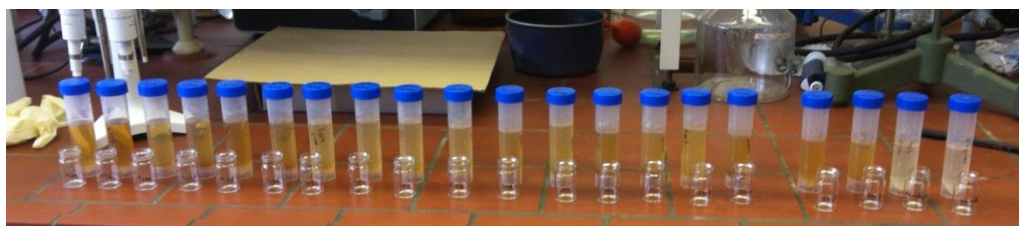
Za izvedbo analize ogljika smo uporabili 5 mL izpirka iz 5 g mletih vzorcev lesa pravega kostanja, bukovine, smrekovine in smrekovine zaščitene s Cu-EA pripravkom.

S TOC analizo smo v izpirkih določili količino topnega organskega ogljika. Meritve so potekale na Gozdarskem inštitutu Slovenije v Laboratoriju za gozdno ekologijo z analizatorjem Shimadzu TOC 5000 A. Ekstrakte lesov smo redčili, da so bili rezultati v območju meritev instrumenta.

Pri obdelavi rezultatov, smo podatke pridobljene z metodo TOC pomnožili s faktorjem redčenja in dobili koncentracijo ogljika v ekstraktu.

3.2.3 Postopek določanja celokupnih fenolov

Delež celokupnih fenolov smo določili spektrofotometrično z UV-VIS spektrofotometrijo po protokolu, ki ga navaja Vek (2009). Uporabili smo raztopino Folin-Ciocalteau (FC) reagenta, raztopino natrijevega karbonata (Na_2CO_3), monohidrat galne kisline in ekstrakte proučevanih lesnih vrst (Vek, 2009), (Slika 13).



Slika 13: Ekstrakti proučevanih drevesnih vrst

3.2.3.1 Priprava raztopine Folin – Ciocalteau reagenta (FC reagent)

Za UV spektrofotometrično analizo celokupnih fenolov morajo biti vse raztopine sveže pripravljene. Zmešali smo 10 mL FC reagenta in 90 mL destilirane vode (1:9 (v/v)).

3.2.3.2 Priprava raztopine natrijevega karbonata (Na_2CO_3)

Za raztopino natrijevega karbonata smo zatehtali 7,5 g Na_2CO_3 , stresli v 100 mL bučko in razredčili do oznake, dobro premešali in tako dobili raztopino s koncentracijo 75 g/L.

3.2.3.3 Priprava raztopine galne kisline

Za standardno raztopino smo uporabili monohidrat galne kisline.

V 500 mL merilno bučko smo zatehtali 0,2765 g galne kisline, dodali 5 mL 99,9 % metanola in do oznake na 500 mL bučki dolili destilirano vodo. Za pripravo standardnih raztopin galne kisline v koncentracijah (250; 125; 100; 50; 25; 12,5 mg/L) smo uporabili založno (osnovno) raztopino galne kisline (Preglednica 5).

Preglednica 5: Koncentracije standardnih raztopin galne kisline (mg/L)

Koncentracija standardnih raztopin galne kisline (mg/L)						
0	12,5	25	50	100	125	250
miliQ voda	5 mL/25 mL osnovne raztopine galne kisline + 5 mL vode	5 mL osnovne raztopine galne kisline + 95 mL vode	5 mL osnovne raztopine galne kisline + 45 mL vode	5 mL osnovne raztopine galne kisline + 20 mL vode	5 mL osnovne raztopine galne kisline + 15 mL vode	5 mL osnovne raztopine galne kisline + 5 mL vode

Za slepi vzorec smo uporabili miliQ vodo, ki smo jo uporabljali kot topilo. Umeritveno krivuljo smo določili s pomočjo različnih koncentracij monohidrata galne kisline in slepega vzorca.

3.2.3.4 Priprava zmesi reagentov in lesnega ekstrakta

Za izvedbo spektrofotometričnih meritev smo pripravili ustrezne zmesi lesnega ekstrakta, reagentov in standardnih raztopin galne kisline.

3.2.3.5 Določitev celokupnih fenolov

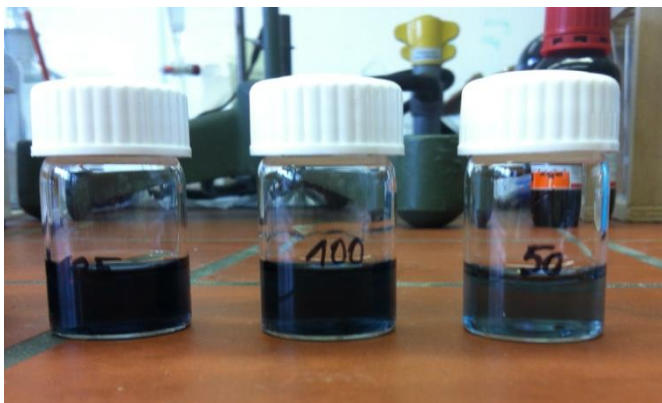
Na enak način smo pripravili tudi mešanice standardnih raztopin galne kisline s Folin – Ciocalteau reagentom in natrijevim karbonatom, ki smo jih uporabili za določitev umeritvene krivulje.

V 15 mL stekleničko smo odpipetirali 0,5 mL ekstrakta (Slika 14), dodali 2,5 mL raztopine FC reagenta in nato prilili še 2,0 mL raztopine natrijevega karbonata (Slika 15).



Slika 14: Odvzemanje vzorca s pipeto

Pripravili smo slepi vzorec, ki je potreben za spektrofotometrično analizo standardne raztopine galne kisline in fenolnih spojin v ekstraktih lesa.

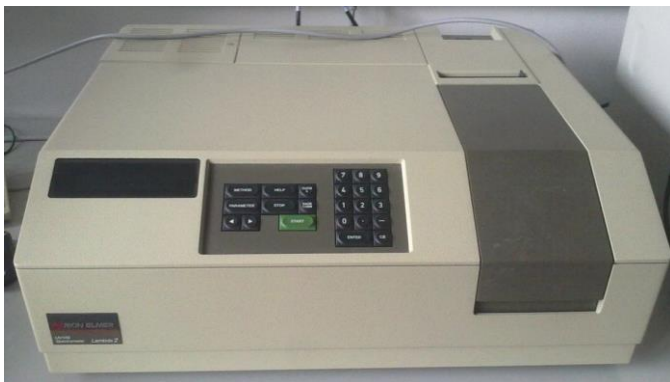


Slika 15: Vzorci po dodatku natrijevega karbonata

Vzorci smo nato za 2 uri inkubirali pri sobni temperaturi. Čas tvorjenja kompleksa polifenolov s FC reagentom je odvisen od temperature, pri višji temperaturi inkubacije je hitrost tvorjenja kompleksa višja.

3.2.3.6 Merjenje absorbanc

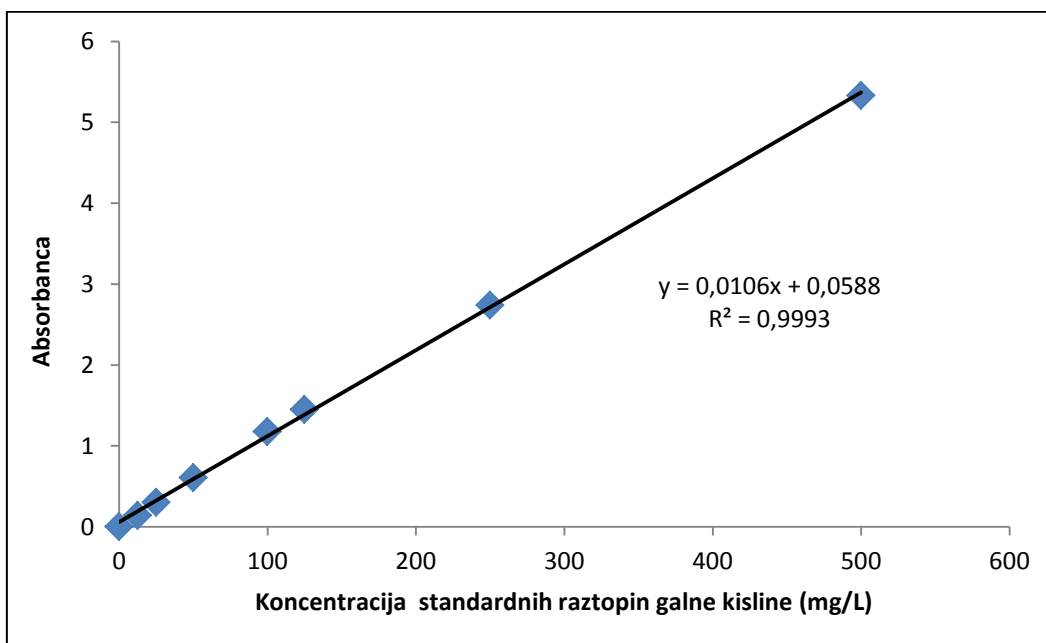
Po končani inkubaciji smo z UV-VIS spektrofotometrom Perkin-Elmer Lambda 2 (Slika 16) določili absorbance vzorcev. Pri tem smo uporabili kvarčne kivete z 10 mm optične poti. Za slepi vzorec smo uporabili miliQ vodo.



Slika 16: UV-VIS spektrofotometer

3.2.3.7 Določitev umeritvene krivulje za standardne raztopine galne kisline

Umeritveno krivuljo standardnih raztopin galne kisline smo določili na osnovi koncentracij standardnih raztopin galne kisline in ustreznih reagentov ter njihovih pripadajočih absorbanc, ki smo jih izmerili z UV-Vis spektrofotometrom pri valovni dolžni 765 nm.



Slika 17: Umeritvena krivulja

Graf (Slika 17) prikazuje linearno zvezo med masno koncentracijo (mg/L) in absorbancami vzorcev.

3.2.3.8 Izračun koncentracij celokupnih fenolov v ekstraktih lesa

Masno koncentracijo smo izrazili z enačbo premice (enačbi 3 in 4):

$$y = 0,0106 \cdot g + 0,0588 \quad \dots(3)$$

y ... absorbanca A_{765} pri 765 nm

$$g = \frac{y - 0,0588}{0,0106} \text{ [mg/L]} \quad \dots(4)$$

g ... masna koncentracija [mg/L]

Masno koncentracijo smo nato pomnožili s količino topila (0,05 L) in delili z maso vzorca ter tako dobili vsebnost fenolov na gram lesa (enačba 5).

$$F = \frac{g \cdot 0,05}{m} [mg/g]$$

...(5)

F ... vsebnost fenolov [mg/g lesa]

m ... masa vzorca [g]

3.2.4 Določanje tlačne trdnosti

Tlačna trdnost je največja napetost, ki jo je material še sposoben prenesti pred porušitvijo. Odvisna je od smeri obremenjevanja. Vzporedno z vlakni je les za 5 do 8 krat odpornejši proti pritiskom, kot je prečno na vlakna (Lesarski priročnik, 2008).

Spremembe v strukturi lesa zaradi izgube mase, reprezentativno vplivajo na mehanske lastnosti. Da bi ugotovili stopnjo razkroja vzorcev smo testirali njihovo tlačno trdnost.

Metoda je sicer primernejša za testiranje stopnje razkroja lignina (kot posledica rjave trohnobe), saj je ta v večji meri odgovoren za tlačno trdnost lesa.

Ta del eksperimenta smo opravili na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani z napravo za določanje mehanskih lastnosti materialov Zwick-Roell (Sliki 18 in 19) na zračno suhih vzorcih.



Slika 18 in Slika 19: Testirni stroj Zwick Z100 za določanje tlačne trdnosti vzorcev

Za določanje tlačne trdnosti vzporedno in pravokotno na vlakna mora imeti preizkušane enakomeren prerez po celi dolžini, končni obremenjevalni ploskvi pa morata biti vzporedni. Obremenjevanje poteka z rahlo zaokroženo površino, tako da je onemogočeno upogibanje. Povečevanje sile poteka s konstantno hitrostjo (0,01 mm/s), tako da je dosežena porušitev v 180 do 420 sekundah (300 ± 120 s). Tlak se vrši na kvadratno površino, velikosti 20 mm x 20 mm pri EN standardih in 50 mm x 50 mm pri ameriških. Rezultati tlačne trdnosti so manjši pri večjih dimenzijah (Gorišek, 2004).

Vzorci smo postavili na predhodno označeno pozicijo na sredini spodnje plošče, zgornja plošča pa se je s konstantno hitrostjo približevala vzorcu. Med testiranjem je bil stroj povezan s programom na računalniku, ki je izračunal tlačno trdnost prečno na vlakna, maksimalno silo in delo, ki je bilo potrebno za porušitev materiala.



Slika 20: Vzorec pred testiranjem tlačne trdnosti



Slika 21: Vzorec po testiranju tlačne trdnosti

Pred meritvami tlačne trdnosti (Slika 20) smo vsem vzorcem izmerili dimenzije z natančnostjo 0,01 mm. Vzorce smo nato v preizkusu obremenjevali do porušitve materiala (Slika 21). Računalniški program je glede na površino vzorca in maksimalno silo izračunal tlačna trdnost lesa.

Enačba tlačne trdnosti vzporedno z vlakni (Enačba 6):

$$\sigma = \frac{F_{max}}{b \times t} \quad [\text{N/mm}^2] \quad \dots (6)$$

σ ... tlačna trdnost
 F_{max} ... sila porušitve
 b ... širina vzorca
 t ... dolžina vzorca

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 TOC ANALIZA

Za določevanje vsebnosti ogljika v vzorcih, ki so bili različno dolgo izpostavljeni naravnemu staranju smo uporabili 5,0 mL ekstrakta iz cca. 5,0 g zmletega lesnega tkiva.

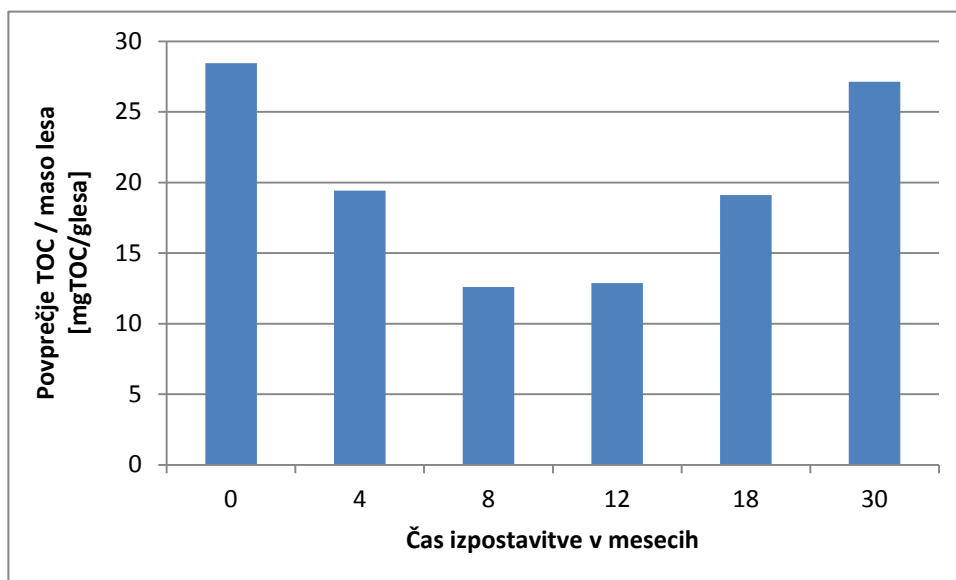
Rezultati TOC analize so predstavljeni v Preglednici 6, kjer so podane povprečne vrednosti ogljika v miligramih na gram lesa po posameznih mesecih izpostavitve.

Preglednica 6: Povprečje in standardna deviacija TOC na maso lesa [mg TOC/g lesa]. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, C vzorce po 8-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve. V oklepajih so zapisane vrednosti standardne deviacije.

	A	B	C	D	E	F
Kostanj	28,44 (9,76)	19,42 (1,17)	12,60 (2,29)	12,87(1,01)	19,10 (3,48)	27,14 (5,09)
Bukev	2,36 (0,24)	2,38 (0,83)	1,86 (0,08)	2,63 (0,66)	2,85 (0,49)	4,91 (1,98)
Smreka	2,58 (0,64)	1,78 (0,27)	2,34 (0,72)	1,75 (0,10)	5,95 (6,43)	14,03 (3,81)
CuE smreka	3,89 (0,39)	7,19 (0,86)	5,46 (0,53)	4,54 (0,78)	6,82 (0,67)	7,39 (0,69)

Les je večinoma sestavljen iz ogljika, kisika in vodika. V smrekovem lesu je med 43 % in 53 % ogljika in od 5 % do 10 % vodika (Hughes, 1999).

4.1.1 Vsebnost topnega organskega ogljika v kostanjevini

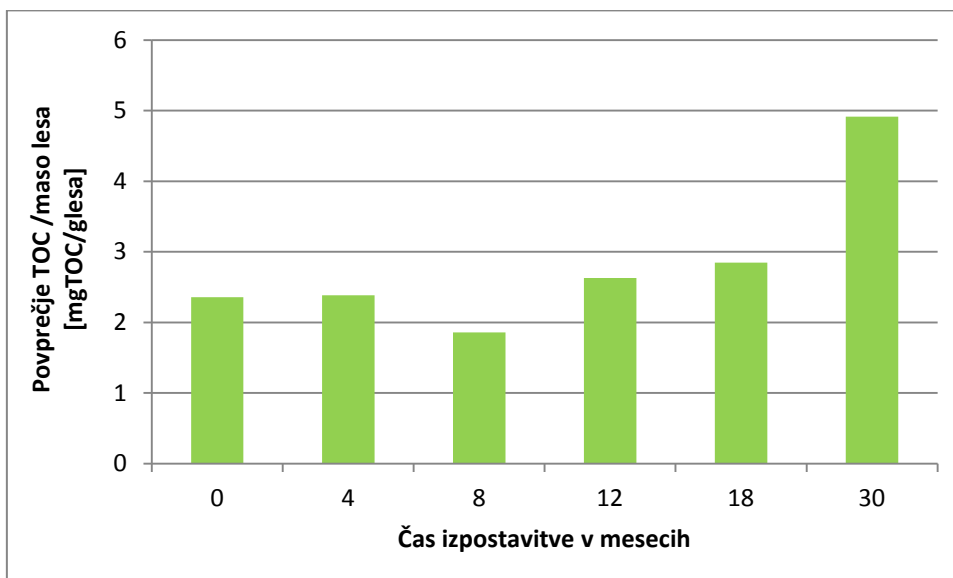


Slika 22: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v ekstraktih kostanjevine za 6 obdobij izpostavitve.

Iz slike 22 lahko razberemo, da povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v izpirkih kostanjevine pada do izpostavitve 8 mesecev, kjer doseže najnižjo vrednost (12,60 mg TOC/g lesa). Po 12-ih mesecih je le malenkost višja (12,87 mg TOC/g lesa), nato pa spet naraste za obdobji izpostavitve 18 in 30 mesecev. Najvišjo vsebnost topnega organskega ogljika imajo kontrolni vzorci (28,44 mg TOC/g lesa). Razlogov za nihanje vrednosti je lahko več. Verjetno ima velik vpliv naravna variabilnost materiala. Kakorkoli, zanimivo dejstvo je, da se tudi po 30-ih mesecih izpostavitve večina topnega ogljika ni izprala iz lesa, temveč je ostala v lesu. Ena od slabosti analize TOC je, da ne vemo v kakšni obliki je izpran ogljik. Tako je mogoče, da so se v prvih mesecih izpirali ekstraktivi, kasneje pa je prišlo do šibke razgradnje, kar se odraža v ponovnem dvigu deleža topnega organskega ogljika.

Kakorkoli, kot je razvidno iz nadaljnjih rezultatov, ima kostanjevina največ ekstraktivov, zato so vrednosti izpranega topnega organskega ogljika višje v primerjavi z bukovino in smrekovino.

4.1.2 Vsebnost topnega organskega ogljika v bukovini

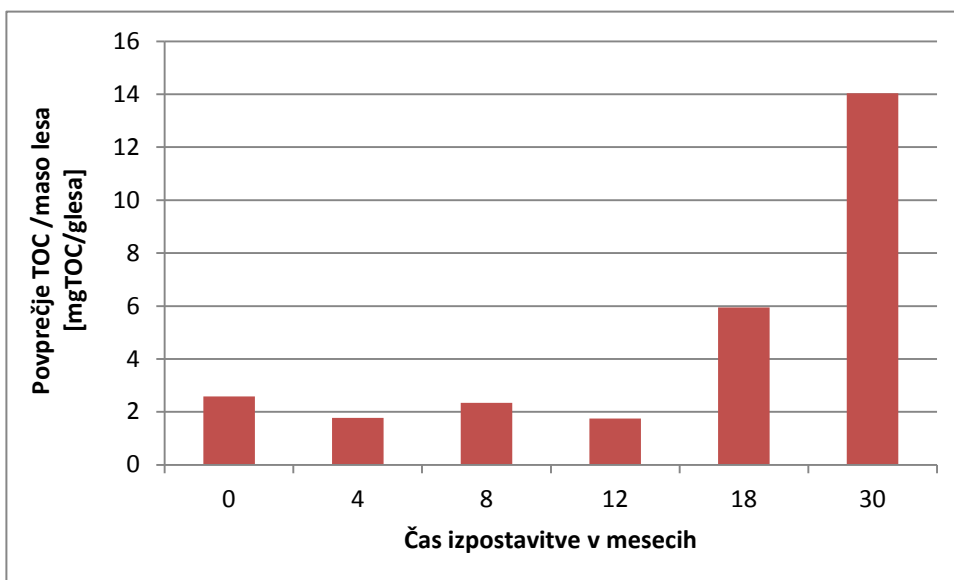


Slika 23: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v ekstraktih bukovine za 6 obdobj izpostavitve.

Slika 23 prikazuje povprečno vsebnost topnega organskega ogljika v izpirkih bukovine za 6 različnih obdobj izpostavitve. Vsebnost TOC v izpirkih je do 18-ih mesecev izpostavitve primerljiva, v zadnjem obdobju pa močno naraste (2,36 mg/g) in je več kot dvakrat višja kot pri kontrolnih vzorcih bukovine (4,91 mg/g).

Ta graf relativno dobro sovпада s pojavom razkroja (Thaler in Humar, 2013). V prvih mesecih izpostavitve še ni bilo opaziti intenzivnih znakov razkroja, kasneje pa so se pojavili. Z intenzivnim razkrojem se je pojavil tudi presežek hlapnih delno razkrojenih organskih snovi, ki smo jih lahko izprali iz lesa. Glive namreč ne morejo sproti asimilirati vseh razgradnih produktov.

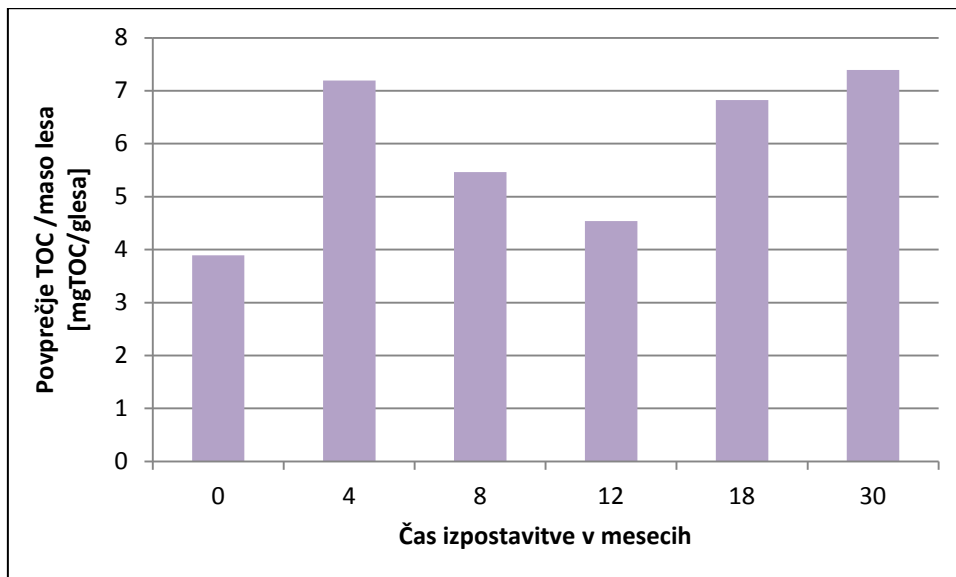
4.1.3 Vsebnost topnega organskega ogljika v smrekovini



Slika 24: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v ekstraktih smrekovine za 6 obdobij izpostavitve.

Podobno kot pri bukovini (Slika 23), se je tudi pri smrekovini (Slika 24) s časom močno povečala vsebnosti topnega organskega ogljika v izpirkih. Vsebnost TOC po 30-ih mesecih izpostavitve (14,02 mg/g) je skoraj 6-krat večja kot pri kontrolnih vzorcih (2,58 mg/g). Ta porast je bistveno večji, kot pri lesu bukve. Do razlik verjetno pride zaradi različnega delovanja gliv rjave in bele trohnobe. Pri bukovini so pogostejše glive bele, pri smrekovini pa glive rjave trohnobe.

4.1.4 Vsebnost topnega organskega ogljika v smrekovini zaščiteni z CuE



Slika 25: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (mg TOC/g lesa) v ekstraktih smrekovine zaščitene z baker-etanolaminskim pripravkom za 6 obdobj izpostavitve.

Pri smrekovini zaščiteni z baker-etanolaminskim pripravkom delež izpranega TOC s časom ostaja primerljiv (Slika 25). Razlogov za nekoliko višji delež TOC v primerjavi s smrekovino je več. Eden je povezan z aktivnimi učinkovinami in etanolaminom v Silvanolinu. Iz impregniranega lesa se je v prvih stopnjah izpiral etanolamin in kvarтерна amonijeva spojina. Kasneje pa je prišlo tudi do depolimerizacije, ki jo povzroča etanolamin in s tem povezanega povečanega izpiranja ogljikovih spojin iz lesa.

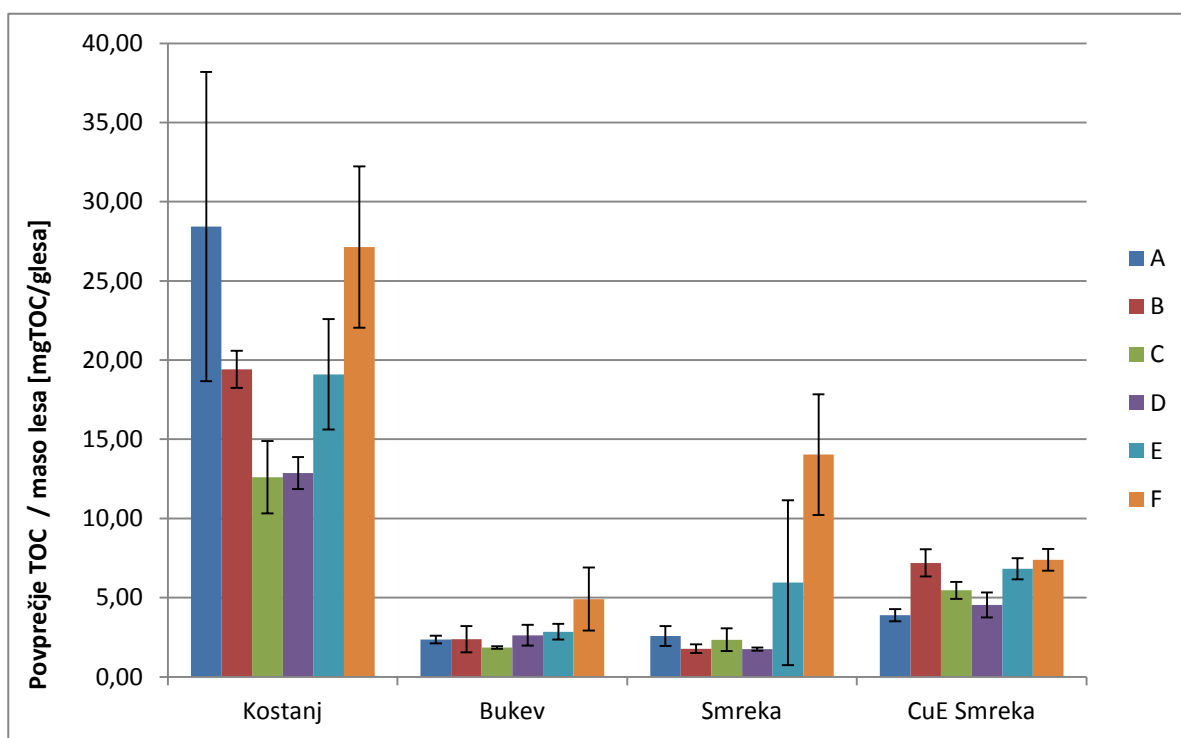
V predhodnih raziskavah (Kirar, 2007) je bilo dokazano, da med impregnacijo lesa s pripravki, ki vsebujejo etanolamin prihaja do nastanka prostih radikalov, ki povzročajo depolimerizacijo lignina. Do le-te prihaja tudi med izpiranjem impregniranega lesa. Bolj kot je intenzivna depolimerizacija, več bakrovih pripravkov se izpere iz lesa.

Po navedbah avtorja (Kirar, 2007), je bila v večini izpirkov lesa impregniranega z baker-etanolaminskimi pripravki, zaznana večja raven organskega ogljika, kot pri izpirkih lesa impregniranega le z etanolaminom. Sledi torej, da baker v impregniranem lesu pripomore k depolimerizaciji lignina.

Pri vzorcih, kjer je bilo v izpirkih več bakra, so določili več topnega organskega ogljika. Glavni vir tega ogljika naj bi bil depolimeriziran les, ki je bil izpran iz lesa, kar ponovno potrjuje domnevo o povezavi med izpranim bakrom in depolimerizacijo lignina.

V skladu z dosedanjimi raziskavami (Claus in sod., 2004; Kirar, 2007) torej predpostavljamo, da je lignin depolimeriziral ter da so delci izpranega depolimeriziranega lignina pomemben pokazatelj ogljika v izpirkih.

4.1.5 Vsebnost topnega organskega ogljika



Slika 26: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika v miligramih na maso lesa v gramih v ekstraktih štirih lesov za 6 obdobj izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, C vzorce po 8-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.

Vsebnost topnega organskega ogljika na maso lesa nam pove, koliko ogljika se je izpralo na gram lesa.

Iz slike 26 je razvidno, da se ob daljšem času izpostavitve v vzorcih ekstraktivi vedno bolj izpirajo, zato so vrednosti topnega organskega ogljika višje. To je tudi dokaz, da se kemijska sestava lesa spreminja.

Kostanjevina vsebuje največ ekstraktivov, zato ima v izpirkih največ TOC.

Pri bukovini in smrekovini s časom izpostavitve narašča vsebnost TOC v izpirkih.

Količina izpranega organskega ogljika pri zaščiteni smrekovini je z izjemo 30-ih mesecev izpostavitve vedno večja kot pri nezaščiteni smrekovini. Predvidevamo lahko, da je vzrok za porast ogljika tako etanolamin, kot tudi depolimerizacija komponent lesa.

Naša ugotovitev je, da TOC metoda ni primerna za zaznavanje prvih stopenj razkroja, temveč v večji meri za ugotavljanje nadaljnjih stopenj razkroja.

4.2 VSEBNOST CELOKUPNIH FENOLOV

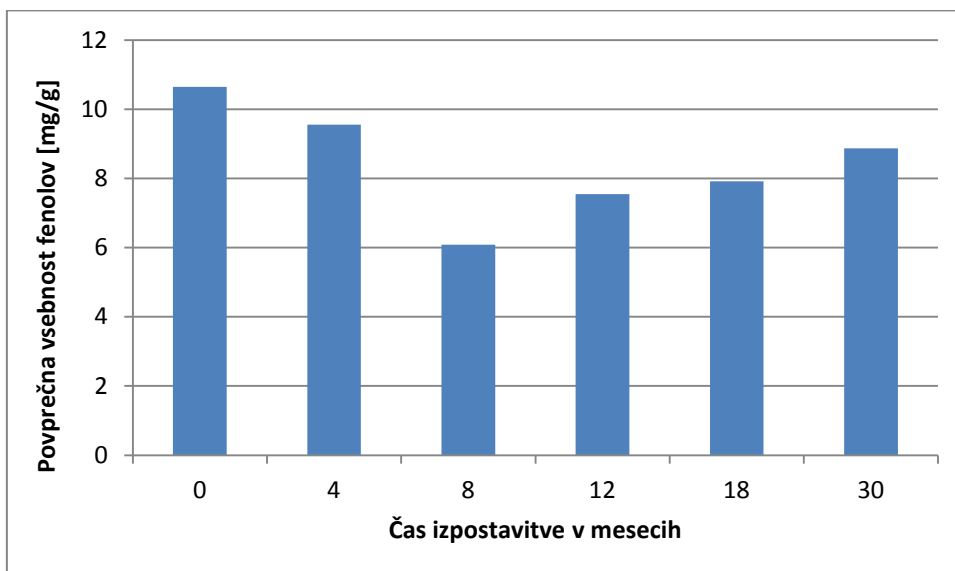
Fenolni ekstraktivi zajemajo lignane, stilbenoide, flavonoide (Oven, 2011). Fenolne snovi imajo zaščitno funkcijo in označujejo vse tiste spojine, ki imajo najmanj en aromatski obroč in eno ali več – OH skupin direktno vezanih na aromatski obroč. Enostavni fenoli so klasificirani kot hidrofilni ekstraktivi, ki se topijo v polarnih topilih (voda, metanol, etanol, aceton).

Vsebnost celokupnih fenolov je prikazana v Preglednici 7, kjer so podane povprečne vsebnosti celokupnih fenolov v miligramih na gram lesa, po posameznih mesecih izpostavitve.

Preglednica 7: Povprečje vsebnosti celokupnih fenolov (v miligramih na gram vzorca) po različnih obdobjih izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.

	A	B	C	D	E	F
Kostanj	10,65	9,55	6,08	7,54	7,91	8,87
Bukev	0,76	0,74	0,65	0,70	0,74	0,80
Smreka	0,98	0,46	0,85	0,43	1,06	3,07
CuE smreka	0,77	0,74	0,64	0,68	0,76	0,83

4.2.1 Vsebnost celokupnih fenolov v kostanjevini



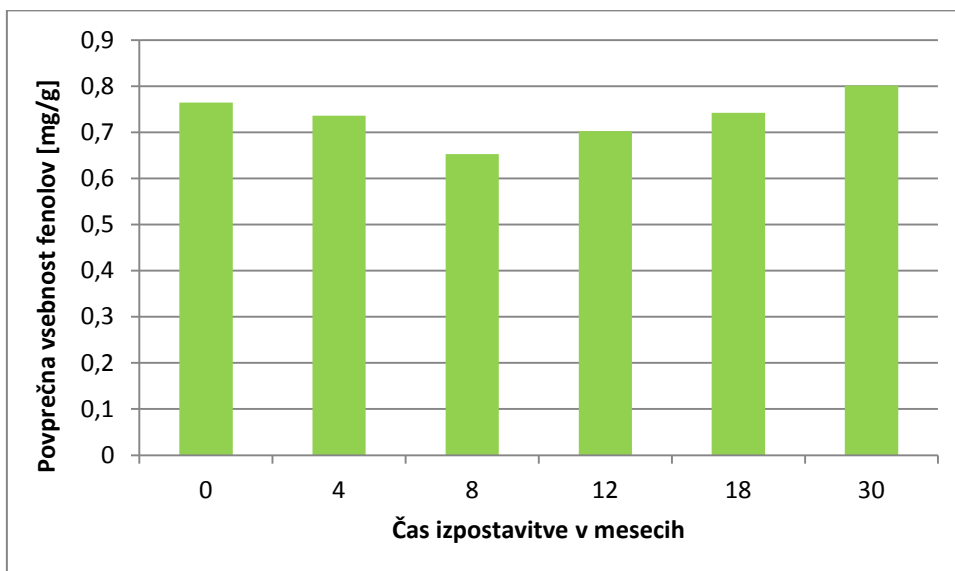
Slika 27: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram kostanjevine v 6-ih različnih obdobjih izpostavitve.

Kostanjevina kot dobro odporna lesna vrsta vsebuje veliko ekstraktivov in s tem fenolnih snovi, ki imajo v lesu zaščitno funkcijo.

V obdobjih izpostavitve do 8 mesecev povprečna vsebnost celokupnih fenolov pada, iz česar sklepamo, da so se do takrat izpirali v vodi topni ekstraktivi. V vzorcih, ki so bili izpostavljeni 8 mesecev, so se tako izprali vsi v vodi topni ekstraktivi in je vsebnost celokupnih fenolov najnižja (6,08 mg/g lesa). Po 12-ih mesecih izpostavitve se zaradi izpranih ekstraktivov razkroj pospeši, kar opazimo kot višanje celokupnih fenolov v izpirkih kostanjevine (Slika 27).

Najvišjo vsebnost fenolov (10,65 mg/g lesa) so imeli po pričakovanjih kontrolni vzorci, ki niso bili izpostavljeni. Kljub vsemu je bila koncentracija celokupnih fenolov tudi v lesu po 30 mesecih izpostavitve še vedno relativno visoka. To nakazuje, da se večina fenolov v dobrih treh letih ni izprala iz lesa. Tako je les ohranil dobre fungicidne lastnosti in do glivnega razkroja na lesu, kljub ugodnim pogojem, ni prišlo.

4.2.2 Vsebnost celokupnih fenolov v bukovini

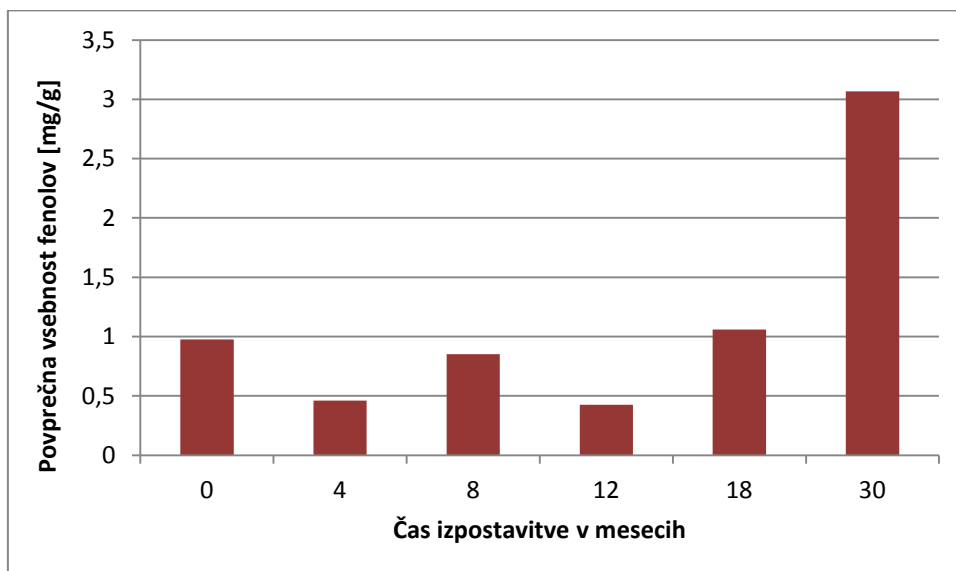


Slika 28: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram bukovine v 6-ih različnih obdobjih izpostavitve.

Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v bukovini je nizka in konstantna. Bela trohnoba razkraja fenole, zato se niso izprali, saj so bili porabljeni (fenolni obroč je že cepljen). Ta podatek nakazuje, da ta metoda ni primerna za vrednotenje razkrojenost lesa z glivami bele trohnobe (Slika 28).

V predhodnih raziskavah je bilo potrjeno, da se vsebnost celokupnih fenolov spreminja tako med drevesi te lesne vrste, kot tudi znotraj istega drevesa (različna vsebnost celokupnih fenolov v preučevanih tkivih) (Vek in sod., 2010).

4.2.3 Vsebnost celokupnih fenolov v smrekovini

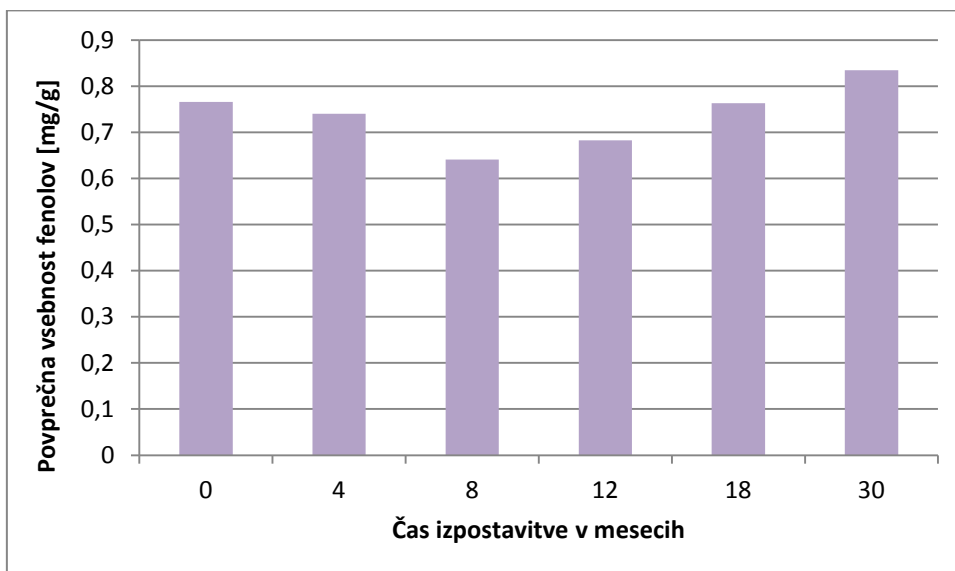


Slika 29: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram smrekovine v 6-ih različnih obdobjih izpostavitve.

Vsebnost fenolov v smrekovini je nizka do 18ih mesecev izpostavitve, po 30ih mesecih je vrednost najvišja (3,07 mg/g lesa), (Slika 29). Najnižja vrednost (0,43 mg/g lesa) je v vzorcih po 18-ih mesecih izpostavitve. Ti podatki so dobro povezani s koncentracijo topnega ogljika (Slika 24).

Zaradi razkrajanja celuloze pri rjavi trohnobi vsebnost fenolov narašča s časom izpostavitve. Ker glive rjave trohnobe ne razkrajajo fenolnih obročev, so ti ostali v lesu in smo jih lahko z uporabljenim metodo zaznali. Ta podatek kaže na različno delovanje gliv rjave trohnobe, saj pri bukovini, ki jo v prvi vrsti razkrajajo glive bele trohnobe, fenolov ni bilo moč zaznati (Sliki 29 in 30).

4.2.4 Vsebnost celokupnih fenolov v zaščiteni smrekovini



Slika 30: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram zaščiteni smrekovine v 6-ih različnih obdobjih izpostavitve.

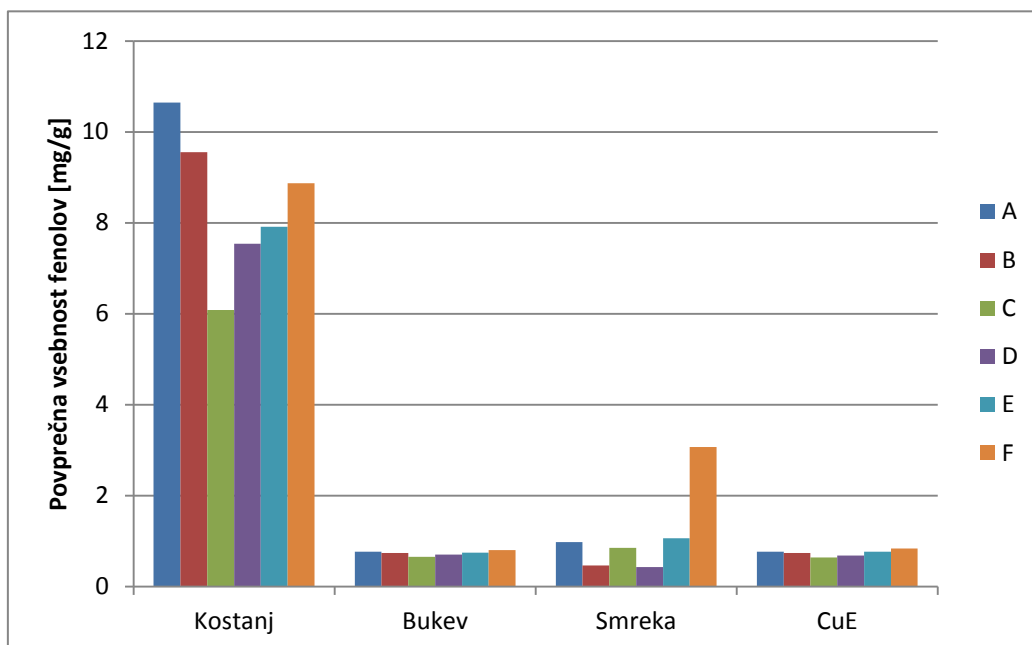
Vsebnost celokupnih fenolov v smrekovini zaščiteni z baker-etanolaminskim pripravkom je nizka in s časom izpostavitve le malo variira (Slika 30).

V baker-etanolaminskem pripravku - Silvanolinu - ni fenolov, najverjetneje se glavni vzrok za njihovo povečano izpiranje skriva v prostem etanolaminu. Prosti etanolamin povzroča nastanek prostih radikalov v lesu, ki sčasoma poslabšujejo vezavo bakrovih pripravkov v les in povzročijo depolimerizacijo lignina.

Načeloma velja, da so glive bele trohnobe so bolj občutljive na bakrove aktivne učinkovine, kot glive rjave trohnobe (Humar, 2004). Smrekovino pa, kot je znano, v glavnini okužujejo glive rjave trohnobe.

Starček (2012) poroča, da se iz smrekovine zaščiteni s Silvanolinom[®] izpere več ekstraktivov kot iz nezaščiteni smrekovine. Ta ugotovitev skozi obdobja izpostavitve v povprečju drži tudi za izpiranje celokupnih fenolov v naši raziskavi.

4.2.5 Povprečna vsebnost celokupnih fenolov



Slika 31: Povprečna vsebnost celokupnih fenolov v miligramih na gram lesa v izpirkih (ekstraktih) štirih lesov za 6 obdobj izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, C vzorce po 8-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.

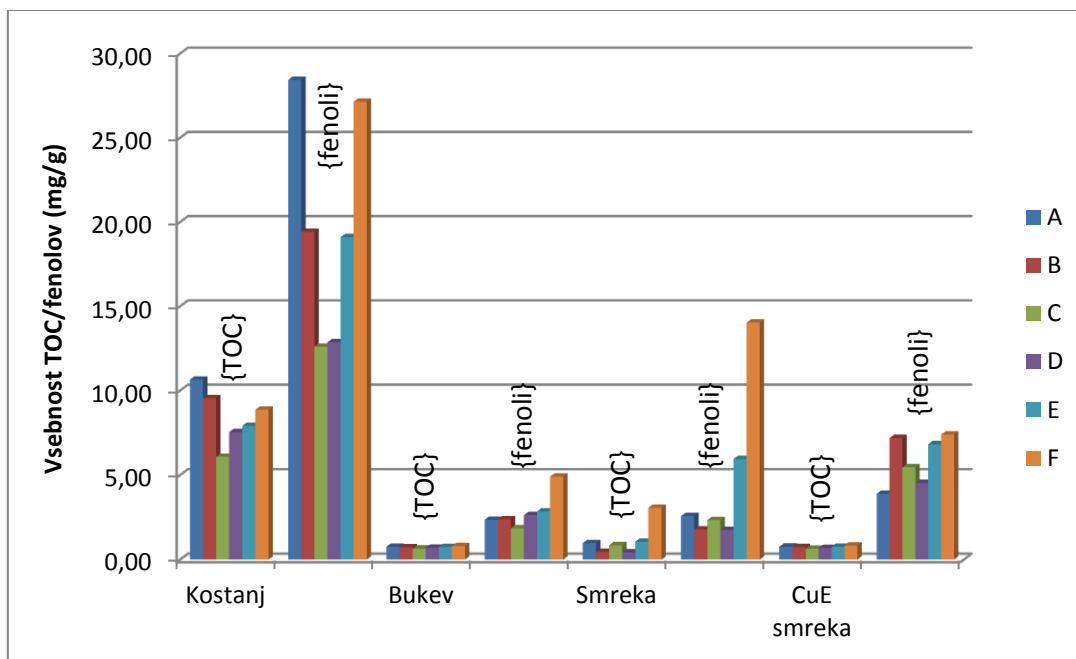
Slika 31 prikazuje povprečno vsebnost celokupnih fenolov po obdobjih izpostavitve za štiri lesove.

Povprečna vrednost celokupnih fenolov pri bukovini in z baker-etanolaminskim pripravkom zaščiteni smrekovini je bila nizka in konstantna.

Vzorci kostanjevine in nezaščiteni smrekovine izkazujejo večjo mero variabilnosti v vsebnosti celokupnih fenolov. Delež celokupnih fenolov v kostanju ni upadel niti po 30-ih mesecih izpostavitve.

V vzorcih smrekovine je načeloma z daljšanjem časa izpostavitve naraščala vsebnost fenolov, ki nastajajo pri rjavi trohnobi. Pri tej vrsti trohnobe gliva razgrajuje celulozo in hemiceluloze v oleseneli celicni steni, lignin pa ostane modificiran, vendar večinoma nerazgrajen. Del tega depolimeriziranega lignina se izpere in ga tako zaznamo z omenjeno metodo.

4.3 POVEZAVA MED TOPNIM ORGANSKIM OGLJIKOM IN CELOKUPNIMI FENOLI



Slika 32: Povprečna vsebnost topnega organskega ogljika (lihi stolpci) in vsebnost celokupnih fenolov (sodi stolpci) v miligramih na gram lesa v izpirkih (ekstraktih) štirih lesov za 6 obdobj izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, C vzorce po 8-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.

Iz slike 32 je razvidno, da obstaja povezanost med vsebnostjo topnega organskega ogljika in vsebnostjo celokupnih fenolov v izpirkih štirih lesov. Ta povezanost je bolj izrazita pri lesu kostanja in smreke. Pri lesu impregniranem s Silvanolinom je prišlo do večje koncentracije ogljika v izpirku, zaradi same impregnacije. V lesu bukve ni zaznati povečane koncentracije fenolov, saj so jih glive trohnobe pred tem že vsaj delno razkrojile. Tako je v izpirkih iz bukovine moč zaznati le povišano koncentracijo topnega ogljika.

4.4 TLAČNA TRDNOST PROUČEVANIH LESNIH VRST

Tlačna trdnost lesa je odvisna od drevesne vrste, gostote, vlažnosti lesa in smeri delovanja tlačne sile na smer poteka aksialnih elementov. Tlačne napetosti v prečni smeri so pomembne za izračune; na primer pri železniških pragovih, v aksialni smeri pa pri pilotih in stebrih.

Pri prečnih tlačnih napetostih se pojavi sprememba prečnih dimenzij celic, zmanjšajo se celični lumni, z naraščanjem obremenitve pa se deformacije iz površine postopno pomikajo v notranjost preizkušanca.

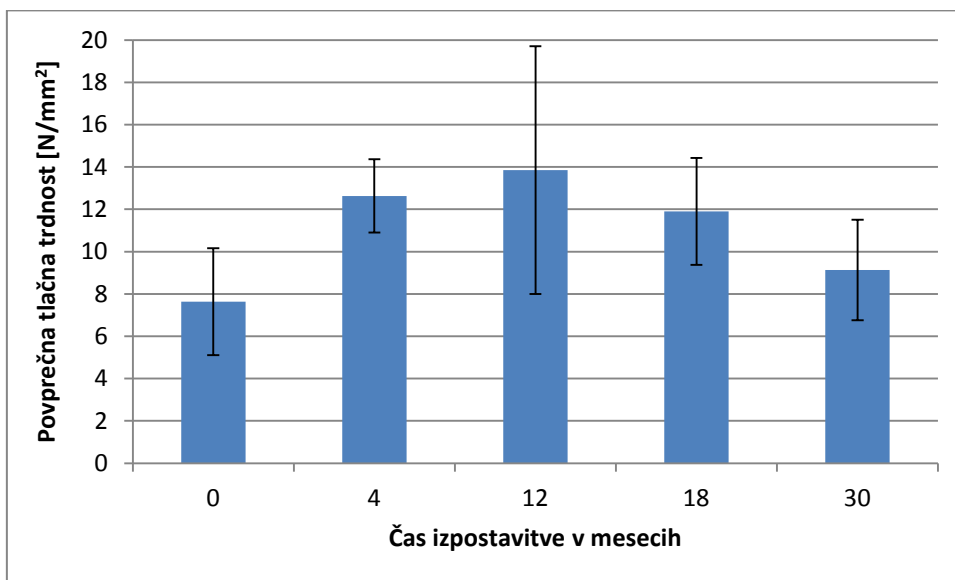
Z meritvami tlačne trdnosti kontrolnih in izpostavljenih vzorcev smo želeli preveriti mehanske spremembe lesa. Mehanske lastnosti pogosto hitreje nakažejo na spremembe v strukturi lesa zaradi delovanja gliv, kot jih je mogoče zaznati z izgubo mase ali z vizualno oceno. Zato se mehanska testiranja uporabljajo predvsem za vrednotenje začetnih stopenj razkrojenosti lesa (Unger in sod., 2011). Kakorkoli, naši podatki kažejo na to, da mehanske metode niso tako indikativne, kot je zabeleženo v strokovni literaturi (Preglednica 8).

Preglednica 8: Povprečne tlačne trdnosti [N/mm^2] štirih lesov v štirih obdobjih izpostavitve. V oklepajih so navedene vrednosti standardne deviacije za posamezno lesno vrsto in obdobje. Okrajšava t_0 označuje kontrolne vzorce, ki niso bili izpostavljeni.

	t_0 (A)	4 meseci (B)	12 mesecev (D)	18 mesecev (E)	30 mesecev (F)
Kostanj	7,63 (2,53)	12,63 (1,73)	13,85 (5,85)	11,90 (2,53)	9,13 (2,37)
Bukev	9,60 (0,93)	11,49 (3,20)	8,85 (0,50)	7,91 (1,43)	7,36 (2,03)
Smreka	2,55 (0,31)	3,20 (0,87)	3,28 (0,89)	2,98 (1,03)	0,84 (0,40)
CuE smreka	2,75 (0,11)	3,68 (0,91)	3,29 (0,47)	3,14 (0,46)	2,60 (0,69)

Število vzporednih vzorcev pri vsaki lesni vrsti je bilo 15. $N = 15$

4.4.1 Tlačna trdnost vzorcev kostanjevine

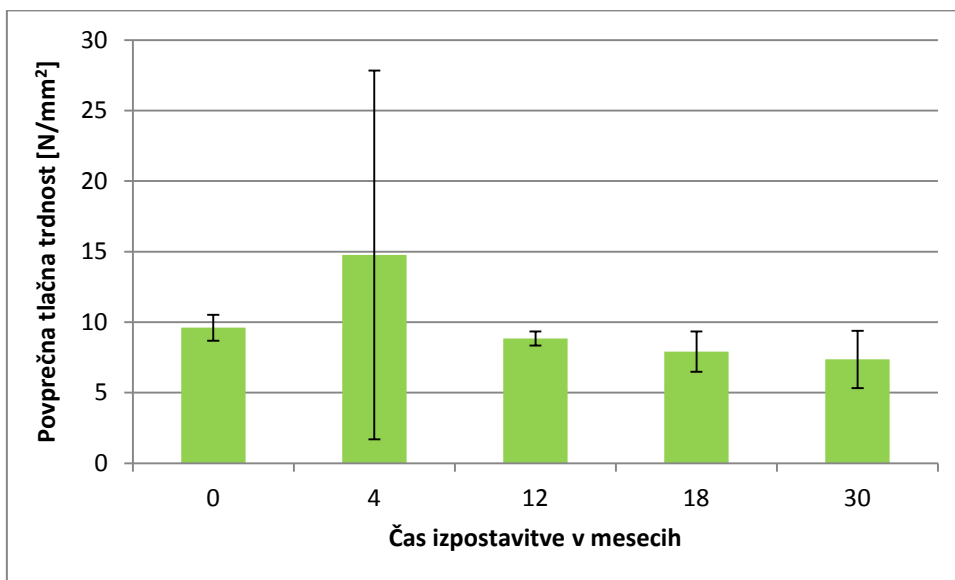


Slika 33: Povprečna tlačna trdnost (N/mm²) vzorcev kostanjevine

Povprečna tlačna trdnost vzorcev kostanjevine je bila največja po 12-ih mesecih izpostavitve (13,85 N/mm²), nekoliko nižja pri vzorcih izpostavljenih 4 mesece (12,63 N/mm²), najnižja pa pri kontrolnih vzorcih, ki niso bili izpostavljeni (7,63 N/mm²) (Slika 33).

Standardna deviacija je bila velika, predvsem v primerjavi z ostalimi lesnimi vrstami. Vzrok gre iskati v veliki variabilnosti materiala pri mehanskih lastnostih. Kostanjevina je bila tudi edina venčasto porozna uporabljena lesna vrsta, zastopanost ranega in kasnega lesa ter širina branik pa so bili med vzorci različni.

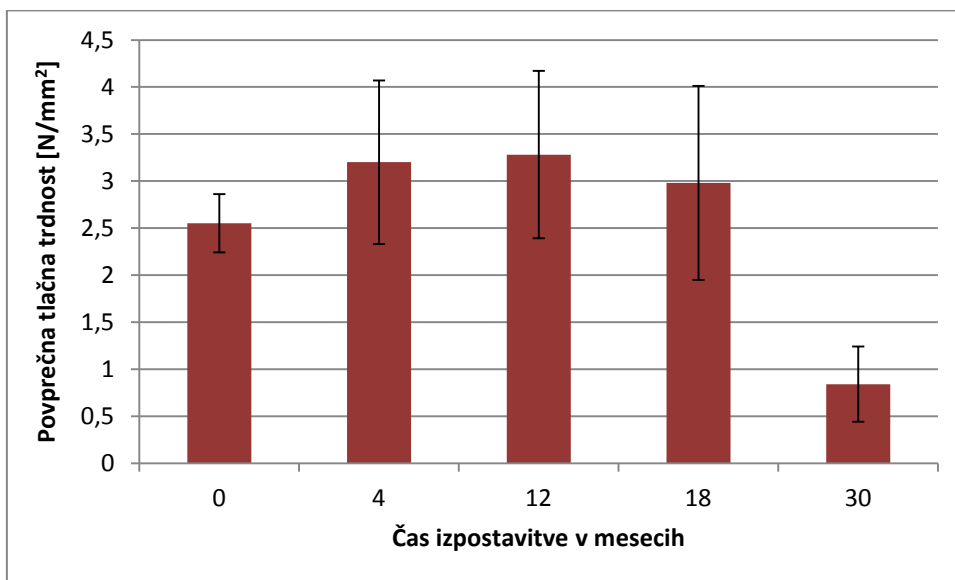
4.4.2 Tlačna trdnost vzorcev bukovine



Slika 34: Povprečna tlačna trdnost (N/mm²) vzorcev bukovine

Iz slike 34 je razvidno, da je bila povprečna tlačna trdnost vzorcev bukovine največja po 4-ih mesecih (11,49 N/mm²), sledijo jim kontrolni vzorci (9,60 N/mm²), vzorci izpostavljeni 12 mesecev ali več, pa imajo primerljive vrednosti (med 8,85 N/mm² in 7,36 N/mm²). Standardna deviacija je, z izjemo vzorcev po 4-ih mesecih, nizka.

4.4.3 Tlačna trdnost vzorcev smrekovine



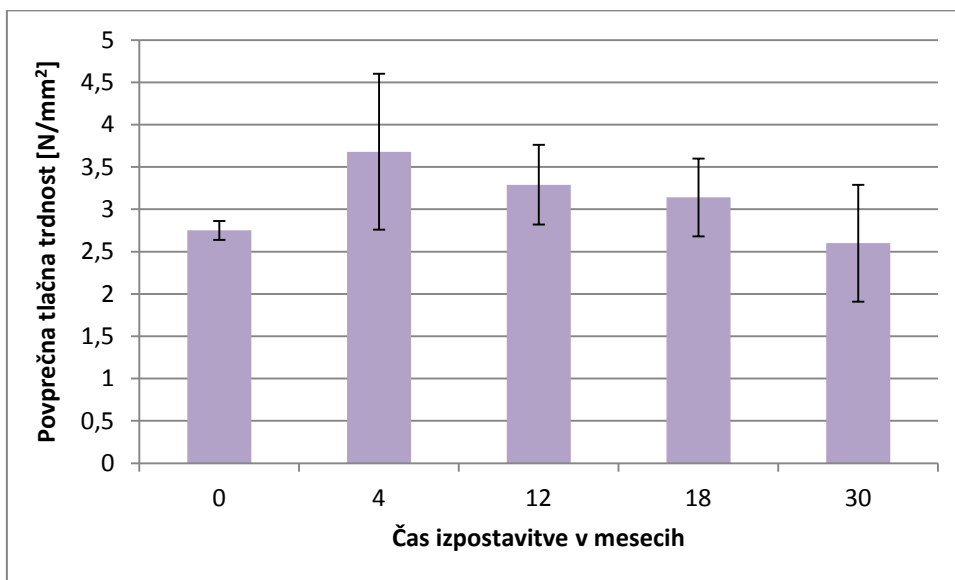
Slika 35: Povprečna tlačna trdnost (N/mm²) vzorcev smrekovine

Povprečna tlačna trdnost vzorcev smrekovine je bila najvišja pri vzorcih izpostavljenih 12 mesecev (3,28 N/mm²), najnižja, kar štirikrat nižja, pa pri vzorcih ki so bili izpostavljeni 30 mesecev (0,84 N/mm²), (Slika 35). Omeniti pa velja, da razlike v prvih 18 mesecih niso izrazite. Resen odmik od teh vrednosti je razviden po izrazitem razkroju v 30 mesecu.

Meritve tlačne trdnosti po 12-ih mesecih so pokazale, da glive ne razgradijo strukturnih komponent lesa in s tem ne poslabšajo njegove trdnosti. Nasprotno pa imajo vzorci nezaščitene smrekovine večji padec vrednosti po 30-ih mesecih izpostavitve, in sicer je tlačna trdnost v primerjavi s prejšnjim obdobjem nižja za 66 %. Ti rezultati kažejo, da je rjava trohnoba že znižala mehanske lastnosti nezaščitene smrekovine.

Izmerjene tlačne trdnosti so primerljive s podatki iz literature, ki za smrekovino navajajo vrednost 3,6 N/mm² (Berbom Dahl, 2009).

4.4.4 Tlačna trdnost vzorcev zaščitene smrekovine



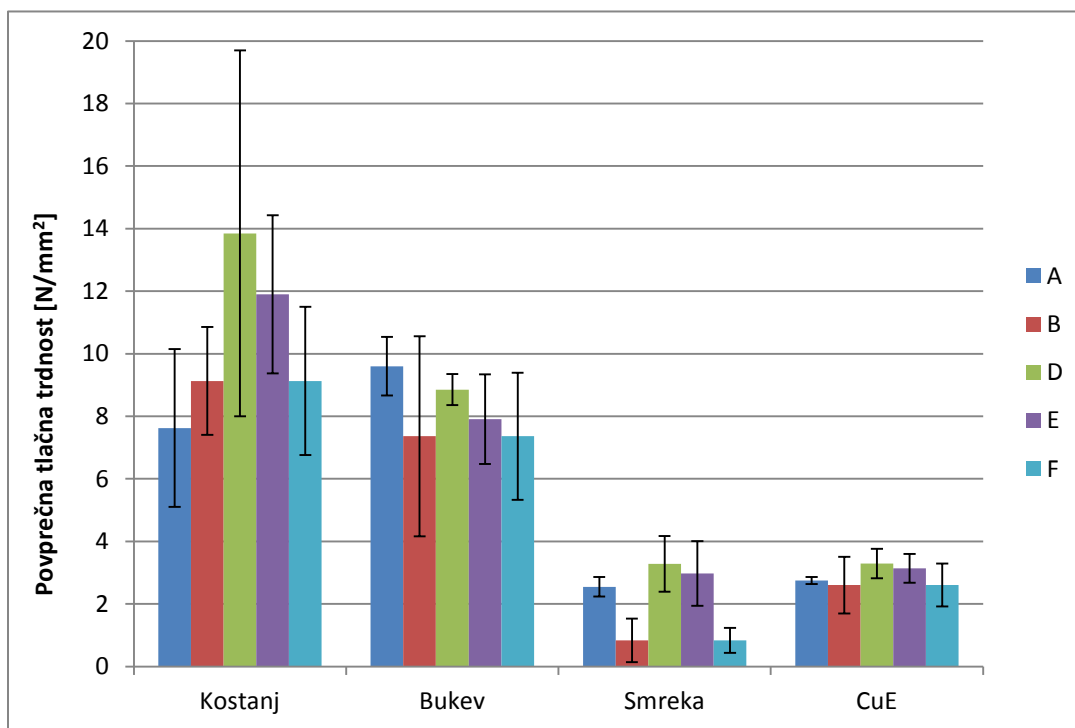
Slika 36: Povprečna tlačna trdnost (N/mm²) vzorcev zaščitene smrekovine

Tlačna trdnost vzorcev smrekovine zaščitene z baker-etanolaminskim pripravkom se med obdobji izpostavitve ni bistveno spremenila (Slika 36).

Najvišja je bila pri vzorcih izpostavljenih 4 mesece (3,68 N/mm²), najnižja pa pri vzorcih, ki so bili izpostavljeni 30 mesecev (2,60 N/mm²). Vzrok za nižjo vrednost gre po vsej verjetnosti iskati v cepitvi β -aril eterske vezi, ki je razlog za poslabšanje mehanskih lastnosti lesa, impregniranega na osnovi bakra in etanolamina (Humar, 2006).

Rezultati vzorcev zaščitene in nezaščitene smrekovine so dokaj enakovredni, z izjemo 30-ih mesecev izpostavitve, ko je povprečna tlačna trdnost zaščitene smrekovine več kot trikrat višja.

4.4.5 Povprečna tlačna trdnost vzorcev



Slika 37: Povprečna tlačna trdnost vzorcev (N/mm^2) po različnih obdobjih izpostavitve. Oznaka A predstavlja kontrolne vzorce, B vzorce po 4-ih mesecih izpostavitve, D vzorce po 12-ih mesecih izpostavitve, E vzorce po 18-ih mesecih izpostavitve in F vzorce po 30-ih mesecih izpostavitve.

Po vseh obdobjih izpostavitve je bila povprečna tlačna trdnost najvišja pri vzorcih kostanjevine, nekoliko nižja pri vzorcih bukovine, približno 4-krat nižja pri vzorcih smrekovine zaščitene z baker-etanolaminskim sredstvom in najnižja pri vzorcih nezaščitene smrekovine (Slika 37). Razlike med listavci in iglavci so pričakovane in skladne z literaturnimi podatki.

Padec tlačne trdnosti je načeloma večji pri kostanjevini in bukovini, ki ju napadajo glive bele trohnobe, saj se razkroj lignina v večji meri odraža pri spremembi tlačne trdnosti kot razkroj celuloze.

Vrednosti tlačne trdnosti vzorcev kostanjevine izrazito nihajo. Najvišje vrednosti dosegaajo po 12-ih in 18-ih mesecih izpostavitve. Vzorci, ki so bili vremenskim vplivom izpostavljeni eno leto, z najnižjo vsebnostjo topnega organskega ogljika in celokupnih fenolov, imajo najvišjo tlačno trdnost. Ta podatek kaže na veliko variabilnost vzorcev lesa.

Tlačna trdnost vzorcev bukovine ne izkazuje strmega padanja vrednosti, čeravno imajo vzorci po najdaljšem obdobju izpostavitve 23 % nižje vrednosti kot kontrolni vzorci (Slika 37). Tako se je izkazalo, da tudi ta metoda ni primerna za vrednotenje začetnih stopenj razkroja, temveč za vrednotenje napredujočih, s prostim očesom vidnih sprememb.

Tlačna trdnost nakazuje predvsem spremembe v zgradbi lignina. Zaradi lastnosti lesa je nekoliko manj indikativna, kot upogibna trdnost in bolj podvržena variabilnosti rezultatov. Največja variabilnost je bila zaznana pri kostanjevini, saj je bila izmerjena tlačna trdnost kontrolnih vzorcev $7,63 \text{ N/mm}^2$, po enem letu $13,85 \text{ N/mm}^2$ (najvišja vrednost) in po 30ih mesecih $9,13 \text{ N/mm}^2$ (Slika 37).

Manjše spremembe so bile opazne pri bukovini in zaščiteni smrekovini. Ugotavljamo, da je zaščitno sredstvo Silvanolin[®] učinkovito, saj se mehanske lastnosti po 30-ih mesecih niso bistveno spremenile. Poleg tega je iz tega podatka razvidno, da sama impregnacija s Silvanolinom ne vpliva na mehanske lastnosti lesa.

Načeloma drži teza, da dlje kot je les izpostavljen, večja je standardna deviacija, čemur botruje neenakomeren razkroj po vzorcu. Vzorci kostanjevine nakazujejo izrazito variabilnost materiala v mehanskih lastnostih, saj so standardne deviacije pri tej lesni vrsti največje.

Pri določanju tlačne trdnosti smo ugotovili, da je ta obratno sorazmerna s časom izpostavitve vremenskim vplivom. Ob primerjavi rezultatov treh testiranih metod pa je razvidno, da je tlačna trdnost obratno sorazmerna z vsebnostjo celokupnih fenolov in topnega organskega ogljika v izpirkih.

5 SKLEPI

Potrdili smo hipotezo, da se ob daljšem času izpostavitve delež ekstraktivov pri manj odpornih lesnih vrstah poveča. To se odraža v večjem deležu topnega organskega ogljika in/ali celokupnih fenolov. Razlog za povečan delež ekstraktivov je predvsem biotska razgradnja lesa.

V izpirkih kostanjevine smo zaznali največ topnega organskega ogljika in celokupnih fenolov, zaradi najvišje vsebnosti ekstraktivov. Delež le teh ni bistveno upadel s časom izpostavitve.

Po drugi strani pri bukovini in smrekovini s časom izpostavitve narašča vsebnost TOC v izpirkih. Vzrok za to leži v glivni razgradnji lesa. Glive ne morejo uporabiti vseh razgradnih produktov, zato jih zaznamo v izpirkih.

Količina izpranega organskega ogljika pri zaščiteni smrekovini je z izjemo najdaljšega obdobja izpostavitve vedno večja kot pri nezaščiteni smrekovini.

Naša ugotovitev je, da TOC metoda ni primerna za ugotavljanje prvih stopenj razkroja, temveč v večji meri za zaznavanje nadaljnjih znakov delovanja gliv.

Povprečna vrednost celokupnih fenolov pri bukovini in z baker-etanolaminskim pripravkom zaščiteni smrekovini je bila nizka in konstantna. Vzrok za to se skriva v dejstvu, da zaščiteni smrekovina ni bila razkrojena. Predpostavljamo, da so glive bele trohnobe razcepile fenolne obročje, zato jih v izpirkih ni bilo moč zaznati.

Pri določanju tlačne trdnosti smo pri neodpornih lesnih vrstah ugotovili, da je ta obratno sorazmerna s časom izpostavitve vremenskim vplivom.

Potrdili smo domnevo, da bodo najmanjše spremembe mehanskih lastnosti z daljšanjem izpostavitve vremenskim vplivom pri zaščiteni smrekovini ter naravno odpornem lesu kostanja.

6 POVZETEK

Za raziskavo smo uporabili vzorce treh različnih lesov: domači kostanj (*Castanea sativa* Mill.), navadna bukev (*Fagus sylvatica* L.), nezaščiten navadna smreka (*Picea abies* L.) in navadna smreka zaščiten z baker-etanolaminskim pripravkom Silvanolin[®], ki so bili izpostavljeni vremenskim vplivom v 3. razredu izpostavitve med 4 in 30imi meseci.

Namen eksperimenta je bil preučiti vsebnost celokupnih fenolov ter organskega ogljika v izpirkih lesov. Prav tako nas je zanimala sprememba tlačne trdnosti za ovrednotenje spremembe mehanskih lastnosti.

Topni organski ogljik v izpirkih smo določili s TOC analizo, delež celokupnih fenolov pa z UV-VIS spektrofotometrijo.

Mehanske lastnosti izkazujejo spremembe v strukturi lesa bistveno pred izgubo mase, zato smo testirali tlačno trdnost vzorcev v prečni smeri, da bi ugotovili, v kolikšni meri so bili izpostavljeni vzorci razgrajeni. Ta del eksperimenta smo opravili s strojem Zwick-Roell na zračno suhih vzorcih.

Ob daljšem času izpostavitve se ekstraktivi v vzorcih vedno bolj izpirajo, zato so vrednosti topnega organskega ogljika in celokupnih fenolov višje. Spreminja se kemijska sestava lesa. Kostanjevina ima največ ekstraktivov in zato v izpirkih največ TOC in celokupnih fenolov.

Pri določanju tlačne trdnosti smo ugotovili, da je ta obratno sorazmerna s časom izpostavitve vremenskim vplivom.

7 VIRI

- Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar J., Varga S.Z., Takacs L. 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus silvatica* L.) wood. Holz als Roh und Werkstoff, 57, 2: 75-76
- Aloui F., Ayadi N., Charrier F., Charrier B. 2004. Durability of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) against white rot fungi (*Coriolus versicolor*): relations with phenol extractives. Holz Als Roh-Und Werkstoff, 62, 4: 286-290
- Berbom Dahl K. 2009. Mechanical properties of clear wood from Norway spruce. Doctoral thesis. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology: 250 str.
- Brus R. 2005. Dendrologija za gozdarje. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire: 408 str.
- Claus I., Kordsachia O., Schröder N., Karstens T. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. Holzforschung, 58: 573-580
- Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gradd G. M. 1989. Effects of organotons and organoleads on yeasts. New Phytologist, 61, 2: 214-237.
- Čufar K. 2006. Anatomija lesa: univerzitetni učbenik. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- Dinwoodie J. M. (2000) Timber: its nature and behaviour. E & FN spon, London, New York, 257 str.

Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood-decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.

Fengel D., Wegener G. 1984. Wood chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 613 str.

Gerlinger N., Jaques D., Grabner M., Wimmer R., Schweininger M., Rozenberg P., Paques L.E. 2004. Colour of larch heartwood and relationships to extractives and brown-rot decay resistance. *Trees*, 18: 102-108

Gorišek Ž. 2004. Les: Zgradba in lastnosti. Interno gradivo za predmet Tehnologija lesa. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 94 str.

Gorišek Ž., 2008. Fizikalno tehnološke značilnosti lesa. V: Gradnja z lesom – izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek-Kuzman M. (ur) Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Greco M.A., Hrab D.J., Magner W., Kosman D.J. 1990. Cu, Zn super oksid dismutase and cooper deprivation and toxicity in *Saccharomyces cerevasiae*. *Jurnal of Bacteriology*, 375: 317-325

Guilley E., Charpentiyer J.P., Ajady N. 2004. Decay resistance against *Coriolus versicolor* in Sessile oak (*Quercus petraea*): analysis of the between – tree variability and correlations with extractives, tree growth and other basic wood properties. *Wood Sci Technol.*, 38: 539 – 554

Gupta U. 1979. Cooper in the Enviroment. Part 1 New York, John Wiley and Sons: 215 str.

Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.

- Haupt M., Leithoff H., Meier D., Puls J., Richter H.G., Faix O. 2003. Heartwood extractives and natural durability of plantation-grown teakwood (*Tectona grandis* L.) – a case study. Holz als Roh- und Werkst, 61: 473-474
- Hawley L.F., Fleck L.C., Richard, C.A. 1924. The relation between natural durability and chemical composition in wood. Ind. Eng. Chem., 16: 699-706
- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of cooper based timber preservatives. Ph. D. Thesis, London, Imperial College of science, Technology and Medicine: 313 str.
- Humar M., Petrič M. 2000. Etanolamin v zaščitenem lesu. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 61: 143-159
- Humar M., Petrič M., Pohleven F., Despot R. 2003. Upgrading of spruce wood with etanolamin treatment. Holz als Roh- und Werkstoff 61: 29-34
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes – jutri. Les, 56, 6: 184-188
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3: 57-62
- Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 80: 111-118
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2007. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. Building and environment, 42: 578-583
- Humar M. 2008. Zaščita lesa – Kam gremo. V: Gradnja z lesom – izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek-Kuzman M. (ur) Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 102 -107.

Humar M. 2008. Absorpcija baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov v les. Zbornih gozdarstva in lesarstva, 85: 47-54

Humar M. 2010. Predavanja, Zaščita lesa, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo.

Häger B., Jonson G.C., Thornton J.D. 2001. The Condition, after 31 Years Exposure, of Pine Stakes Treated with Ammoniacal Copper – Based Preservatives. Holzforschung: 299-310

Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 126 str.

Kirar S. 2007. Mehanske lastnosti lesa impregniranega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina. Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 56 str.

Lesar B., Humar M., Oven P. 2010. Dejavniki naravne odpornosti lesa in njegova trajnost. Les, št. revije, 11-12: 408 - 414

Lesarski priročnik. 2008. 1. Izdaja. Ljubljana. DZS: 615 str.

Militz H., Busetto D., Hapla F. 2003. Investigation on natural durability and sorption properties of Italian Chestnut (*Castanea sativa* Mill.) from coppice stands. European Journal of Wood and Wood Products, 61, 2: 133-141

Oven P., 2011. Spojine v lesu kot proizvodi z visoko dodano vrednostjo. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo. 16 str.

- Panshin A. J., Zeeuw C. D. 1980. Textbook of Wood Technology. Structure Identification, Properties and Uses of a Commercial Woods of the United States and Canada. New York McGraw-Hill Book: 722 str.
- Pečenko G. 1987. Zaščita lesa v praksi. Ljubljana, Zveza društev inženirjev in tehnikov gozdarstva in lesarstva Slovenije: 221 str.
- 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
- Pohleven F. 2008. Konstrukcijska zaščita lesa pred škodljivci. V: Gradnja z lesom – izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek Kuzman M. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 96-100
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest products journal 50, 9: 12-19
- Richardson H.W. 1997. Handbook of cooper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122
- Råberg, U., Brischke, C., Rapp, A. O., Högborg, N. O. S., & Land, C. J. (2007). External and internal fungal flora of pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) specimens in above-ground field tests at six different sites in south-west Germany. *Holzforschung*, 61(1), 104–111. doi:10.1515/HF.2007.017
- Ruddick J.N.R., Xie C. 1995. Influence of the enhanced nitrogen in ammonical copper treated wood on decay by brown and white rot fungi. Material and Organismen, 29, 2: 93-104
- Scheffer T.C., Cowling E.B. 1966. Natural resistance to microbial deterioration. Annual review of Phytopathology, 4: 147-170

Schultz T.P., Harms W.B., Fisher T.H., McMurtrey K.D., Minn J., Nicholas D.D. 1995.

Durability of angiosperm heartwood: the importance of extractives. *Holzforschung*, 49: 29-34

Sinkar B. 2011. Vsebnost celokupnih fenolov v jelovih in smrekovih grčah. Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 67 str.

SIST EN 113. 1995. Determination of toxic values of wood preservatives against wood destroying Basidiomycetes cultured on an agar medium.: 25 str.

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

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

Starček N., 2012. Vpliv biotskih in abiotskih dejavnikov razkroja na odpornost, mehanske lastnosti in sorpcijske lastnosti lesa. Dipl. delo. Ljubljana, Univ. V Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biotehnologijo: 85 str.

Thaler N., Humar M. 2013. Changes of fungicidal, mechanical and sorption properties of wood during above ground outdoor exposure. University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology: 13 str.

Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. *Holzforschung*, 25: 143-152

Thomason S. M., Pasek E. A. 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper adsorption. The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP 973-0161: 14 str.

- Torelli N. 2003. Ojedritev – vloga in proces. Les, 55 (11): 368-379
- Tsunoda K., Nagashima K., Takahashi M. 1997. High tolerance of wood-destroying brown rot fungi to copper-based fungicides. Material und Organismen, 31, 1: 31-44
- Unger A., Schniewind A. P., Unger W. 2001. Conservation of wood Artifacts. Berlin, Springer: 165-265
- Vek V. 2007. Spremembe mehanskih lastnosti lesa zaradi delovanja gliv modrivk. Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 70str.
- Vek V. 2009. Določanje vsebnosti celokupnih fenolov – interno gradivo za leto 2009. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo.
- Vek V., Oven P., Rep G. 2010. Vsebnost skupnih fenolov v beljavi, rdečem srcu in poranitvenem lesu pri bukvi (*Fagus sylvatica* L.) = Total phenol content in sapwood, red heart and wound-wood in beech (*Fagus sylvatica* L.). Les-Wood, 62:193-198
- Wallis A.F.A. 1976. Reaction of lignin model compounds with ethanolamine. Cellulose Chemistry and Technology, 10: 345-355
- Zhang J., Kamdem D.P., 2000. Interactions of cooper-amine with southern pine: Retention and Migration. Wood and Fiber Science, 32: 332-339.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Mihi Humarju in somentorici doc. dr. Idi Poljanšek za pomoč in vodenje pri izdelavi magistrske naloge.

Za recenzijo magistrske naloge se zahvaljujem prof. dr. Primožu Ovnu.

Hvala tudi mlademu raziskovalcu Nejcu Thalerju za pomoč pri eksperimentalnem delu magistrske naloge in za strokovne nasvete.

Iskrena hvala družini in Primožu za podporo in potrpežljivost.

Hvala vsem.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Daša KRAPEŽ

**VPLIV IZPOSTAVITVE LESA NA PROSTEM NA
VSEBNOST EKSTRAKTIVOV IN TLAČNO
TRDNOST**

MAGISTRSKA NALOGA

Magistrski študij – 2. stopnja

Ljubljana, 2014