

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Ervin ŽVEPLAN

**ODPORNOST IZOLACIJSKIH PEN NA OSNOVI
TANINA IZ SKORJE IGLAVCEV PROTI GLIVAM**

DIPLOMSKI PROJEKT

Visokošolski strokovni študij - 1. stopnja

Ljubljana, 2013

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Ervin ŽVEPLAN

**ODPORNOST IZOLACIJSKIH PEN NA OSNOVI TANINA IZ
SKORJE IGLAVCEV PROTI GLIVAM**

DIPLOMSKI PROJEKT
Visokošolski strokovni študij - 1. stopnja

**RESISTANCE OF INSULATING FOAMS BASED ON TANNIN FROM
THE BARK OF CONIFERS AGAINST FUNGI**

B. SC. THESIS
Professional Study Programmes

Ljubljana, 2013

Diplomski projekt je zaključek Visokošolskega strokovnega študija Tehnologije lesa in vlaknatih kompozitov – 1. stopnja. Delo je bilo opravljeno v laboratorijih Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin ter v laboratoriju delovne skupine za patologijo in zaščito lesa.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Milana Šerneka, za recenzenta pa prof. dr. Miha Humarja.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomski projekt je rezultat lastnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je projekt, ki sem ga oddal v elektronski obliki, identičen tiskani verziji.

Ervin Žveplan

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dv1
DK	UDK 630*813:630*852.4
KG	izolativne pene/tanin/lesne glive
AV	ŽVEPLAN, Ervin
SA	ŠERNEK, Milan (mentor)/HUMAR, Miha (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2013
IN	ODPORNOST IZOLACIJSKIH PEN NA OSNOVI TANINA IZ SKORJE IGLAVCEV PROTI GLIVAM
TD	Diplomski projekt (Visokošolski strokovni študij - 1. stopnja)
OP	VI, 31 str., 4 pregl., 21 sl., 17 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Proučevali smo odpornost pen na osnovi tanina iz skorje iglavcev proti glivam. Pripravili smo 4 različne sestave taninskih pen. Iz utrjenih taninskih pen smo nažagali preizkušance in jim izmerili dimenzije ter maso. Nato smo preizkušance 3 dni izpirali z destilirano vodo in jih na koncu posušili na absolutno suho stanje (103 °C, 24 h). Preizkušancem smo ponovno izmerili dimenzije in jih stekali ter izračunali gostoto pen pred in po izpiranju. Ugotovili smo, da se je masa preizkušancev po izpiranju razpolovila, volumen pa se je po osušitvi zmanjšal za tretjino. V petrijevkah smo pripravili gojišče za glive, jih cepili in po 1 tednu nanje položili preizkušance iz pen in lesa; ti so bili glivam izpostavljeni 8 tednov. Uporabili smo 1 glivo rjave trohnobe (navadna tramovka- <i>Gloeophyllum trabeum</i>) in 1 glivo bele trohnobe (bukov ostrigar-<i>Pleurotus ostreatus</i>). Po 8 tednih smo iz preizkušancev očistili micelij in jih stekali. Preizkušance smo po tehtanju osušili na absolutno suho stanje in jih ponovno stekali. Iz dobljenih podatkov pred in po izpostavitvi glivam smo izračunali izgubo mase. Ugotovili smo, da so pene na osnovi tanina iz skorje iglavcev odporne na lesne glive, saj je bila izguba mase v primerjavi z lesenimi preizkušanci precej manjša.

KEY WORDS DOCUMENTATION

ND Dv1
DC UDC 630*813:630*852.4
CX insulation foams/tannin/wood fungi
AU ŽVEPLAN, Ervin
AA ŠERNEK, Milan (supervisor)/HUMAR, Miha (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2013
TY RESISTANCE OF INSULATING FOAMS BASED ON TANNIN
FROM THE BARK OF CONIFERS AGAINST FUNGI
DT B. Sc. Thesis (Professional Study Programmes)
NO VI, 31 p., 4 tab., 21 fig., 17 ref.
LA sl
Al sl/en
AB We thoroughly studied the resistance of tannin-based foams from the bark of conifers against fungi. We prepared 4 different structures of tannin foams. Foam samples were sawn of hardened tannin-based foams; then their dimensions and weight measured. Foam samples were infused in distilled water for 3 days, and dried to an absolute dry condition (103 °C, 24h). Their dimensions and weight were re-measured; the density of foams was calculated before and after soaking. After the soaking and drying the mass of the foam samples halved; while the volume after the drying decreased by a third. In petri dishes, a habitat for fungi was prepared, fungi inoculated, and after a week the samples made of foams and wood exposed to fungi for 8 weeks. We used one brown rot fungus (*Gloeophyllum trabeum*) and one white rot fungus (the oyster mushroom, *Pleurotus ostreatus*). After the explosion mycelia were cleaned out of the samples and weighted. The samples then dried to an absolute dry condition, and re-weighted. From the data obtained before and after the exposure to fungi, the mass loss was calculated. We ascertained that tannin-based foams from the bark of conifers were resistant to wood fungi, because the loss of mass compared to the wood samples was much smaller.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	II
KEY WORDS DOCUMENTATION	III
KAZALO VSEBINE	IV
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA.....	1
1.2 HIPOTEZE	2
1.3 CILJ NALOGE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 TANIN SMREKOVINE	3
2.2 PENE IZ TANINA	3
2.2.1 Raziskave na področju taninskih pen	4
2.2.2 Furfuril alkohol	4
2.2.3 Glicerol	5
2.3 LESNE GLIVE	5
2.3.1 Navadna tramovka	5
2.3.2 Bukov ostrigar	6
3 MATERIAL IN METODE	7
3.1 IZDELAVA PEN	7
3.1.1 Merjenje časa začetka formiranja pene	11
3.2 PRIPRAVA PREIZKUŠANCEV	11
3.2.1 Merjenje dimenzij in mase ter izračun gostote	14
3.3 PRIPRAVA GOJIŠČA ZA GLIVE	15
3.3.1 Priprava agarja	15
3.3.2 Priprava preizkušancev	15
3.3.3 Cepljenje gliv	15
3.3.4 Priprava testnih lesenih preizkušancev	16
3.4 IZPOSTAVITEV PREIZKUŠANCEV GLIVAM	16
3.5 MERITVE PO IZPOSTAVITVI PREIZKUŠANCEV GLIVAM	17
3.5.1 Vlažnost preizkušancev	18
3.5.2 Izguba mase	18
4 REZULTATI	19

4.1	MERJENJE ČASA OD UMEŠANJA KATALIZATORJA DO ZAČETKA FORMACIJE TANINSKE PENE	19
4.2	MASA IN VOLUMEN PEN NA OSNOVI TANINA IZ SKORJE IGLAVCEV	19
4.3	GOSTOTA PEN IZ TANINA SKORJE IGLAVCEV	21
4.4	REZULTATI OSEMTEDENSKE IZPOSTAVITVE GLIVAM	22
4.4.1	Vlažnost preizkušancev po izpostavitvi	22
4.4.2	Izguba mase preizkušancev po izpostavitvi	23
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	25
5.1	RAZPRAVA	25
5.2	SKLEPI	26
6	VIRI	27

KAZALO SLIK

Slika 1: Stilben	3
Slika 2: Furfuril alkohol	4
Slika 3: Glicerol.....	5
Slika 4: Mešanje furfuril alkohola in glicerola na mešalniku.....	7
Slika 5: Dodajanje katalizatorja pred mešanjem	8
Slika 6: Formiranje pene v kalupu.....	9
Slika 7: Izdelana pena.....	9
Slika 8: Izdelana pena z dodatkom 0,2 enoti zamreževala	10
Slika 9: Razžagovanje pen v preizkušance.....	11
Slika 10: Škatli v katere smo zložili preizkušance	12
Slika 11: Priprava kadi in modela za namakanje preizkušancev	12
Slika 12: Barva vode pri izpiranju preizkuševalcev po dnevih	13
Slika 13: Kloniranje gliv na agar	16
Slika 14: Vstavljene mreže in preizkušanci na glive	17
Slika 15: Masa preizkušancev pred in po izpiranju	20
Slika 16: Volumen preizkušancev pred in po izpiranju.....	21
Slika 17: Gostota preizkušancev pred in po izpiranju	22

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Sestava pen na osnovi tanina	7
Preglednica 2: Merjenje časov od umešanja katalizatorja do začetka formiranja pene	19

1 UVOD

Že nekaj časa se trend rasti vseh vrst energij stopnjuje, zato se vse več govori o varčevanju in uporabi izdelkov, ki bi zmanjšali stroške energije, ki je potrebna za ogrevanje, hlajenje, razsvetljavo, ipd. Vse več se govori o gradnjah objektov z nizkimi izgubami, t.i. pasivne in nizkoenergijske gradnje. Značilnosti teh gradenj so čim večja izraba naravnih virov energije in majhna poraba energije za funkcioniranje objekta. Zaradi tega se vse več uporabljajo konstrukcijske rešitve kot so veliko steklenih površin na sončni strani stavbe za čim več ulovljene sončne energije v prostor in najmanjši delež le teh na severni strani, ter izkoriščanje energije zemlje za ogrevanje in vzdrževanje temperature v stavbah.

Za čim manjše izgube toplotne energije se uporabljajo materiali z zelo veliko toplotno izolativnostjo. V gradnji se največ uporabljajo mineralne in celulozne volne ter penjeni materiali. Penjene materiale v veliki meri izdelujemo iz naftnih derivatov, a se zaradi velikega pritiska okoljevarstvenih organizacij na države za manjšanje emisij, v industrijo čedalje bolj pogosto uvajajo naravni materiali. Ti materiali precej manj obremenjujejo okolje, hkrati pa je njihova predelava z energijskega vidika ugodnejša. Eno izmed možnosti izdelave izolacijskih materialov na osnovi naravnih virov predstavlja drevesna skorja. Iz nje je možno pridobiti tanin, tega pa uporabiti za izdelavo izolacijske pene.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

V industriji, gradnji in drugje se za namene toplotne izolacije večinoma uporabljajo penjeni materiali iz umetnih derivatov, ki bolj ali manj obremenjujejo okolje. Zaradi dobrih izkazanih lastnosti pen na osnovi tanina, bi lahko umetne pene zamenjali z naravnim materialom s podobnimi ali celo boljšimi lastnostmi. Pene na osnovi tanina z gostoto nižjo od 50 kg/m^3 bolj absorbirajo vodo kot pene z gostoto nad 100 kg/m^3 . Znano je, da so te pene ognjevarne, imajo nizko toplotno prevodnost in so odporne proti insektom, bakterijam ter glivam (Link in sod., 2011).

Izolacijske pene na osnovi tanina iz skorje bi bile odlična zamenjava za sintetične pene, ki se zdaj uporabljajo za izolacijo stavb. Tanini iz skorje iglavcev so se izkazali kot potencialen material za uporabo v formulacijah pen, vendar je zaradi edinstvenosti in reaktivnosti posameznih vrst taninov potrebna specifična tehnologija za njihovo uporabo pri izdelavi pen. Prav tako je nepoznana odpornost takih pen proti glivam.

1.2 HIPOTEZE

Kondenzirajoči tanini so naravne substance nastajajoče v veliko rastlinah. Njihova funkcija je biološko varovanje pred insekti, glivami in bakterijami (Tondi, 2009). Zaradi teh funkcij predvidevamo, da bodo pene z višjim deležem tanina bolj odporne na glive in ne bo prihajalo do izgube mase.

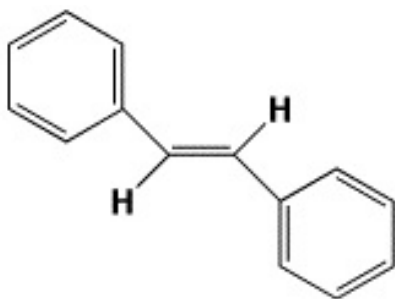
1.3 CILJ NALOGE

V diplomskem projektu smo proučili odpornost izolacijskih pen na osnovi tanina skorje iglavcev proti glivam. Pripravili smo več pen z različnimi deleži tanina. Ugotavljali smo tudi gostoto pen glede na delež tanina v sami peni in čas, ki je potekel od dodatka katalizatorja (p-toluen sulfonska kislina) v zmes do poteka reakcije. Glive iz napadenega materiala srkajo zase hranilne snovi zaradi česar material izgubi določene mehanske ali strukturne lastnosti in posledično maso. Z merjenjem mas preizkušancev pred in po izpostavitvi glivam smo skušali ugotoviti odpornost pene na osnovi tanina proti izbranim glivam.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TANIN SMREKOVINE

Tanin smrekovine štejemo v skupino kondenzirajočih taninov. V splošnem poznamo še hidrolizirajoče tanine, a ti so v lesu manj pogosti. Osnovni monomer, ki sestavlja tanin smrekovine je stilben (slika 1). Stilbeni so derivati 1,2-difenietena in vsebujejo konjugirane dvojne vezi (Tišler in Matevžič, 1999). Bolj znan predstavnik stilbenov je pinosilvin, ki se nahaja v borih.



Slika 1: Stilben

Kondenzirajoči tanini se v drevesu pojavljajo v lesu in skorji od koder ga ekstrahiramo z vodo s temperaturo med 70 °C in 130 °C (Tišler in Matevžič, 1999). Kondenzirajoči tanini so zelo reaktivne spojine in primerljive resorcionolom in fenolom (Čop in Šernek, 2012).

2.2 PENE IZ TANINA

Izdelava pene na osnovi tanina je v principu sestavljena iz treh faz: iz mešanja, ekspanzije in utrjevanja. Za izdelavo pene potrebujemo koncentrat tanina, furfural-alkohol, glicerol in katalizator. Odvisno od želja pa lahko dodajamo še različne dodatke, ki peni spremenijo določene lastnosti. Katalizator v peni je moča kislina in služi kot sprožitelj reakcije v zmesi. V zmes lahko dodamo tudi glicerol, ki zapiral površino in s tem ustvarja manjše izhajanje energije iz zmesi za lepše formiranje pene. Hkrati pa služi kot mehčalo, da je pena bolj mehka. Ko zmesi ekstrakta tanina in furfural-alkohola dodamo katalizator začne teči eksotermna reakcija, kjer se temperatura zelo dvigne. Naraščajoča temperatura pospeši izhajanje plinov iz notranjosti in v nekem trenutku je reakcija tako burna, da se začne zmes dvigovati. Pri tem se formirajo mehurčki, ki delajo material porozen (Čop in Šernek, 2013).

2.2.1 Raziskave na področju taninskih pen

Tanin različnih drevesnih vrst, predvsem hrasta, so uporabljali že od leta 1850 za barvanje visokokakovostnega usnja. Izdelava takega usnja je bila dolgotrajna, saj so kože namakali v jamah skupaj s skorjo hrasta iz katere se je počasi izlužil tanin. V 70. letih 19. stoletja pa so začeli izvajati ekstrakcijo tanina in s tem precej zmanjšali čas izdelave obarvanega usnja (Pizzi, 2008).

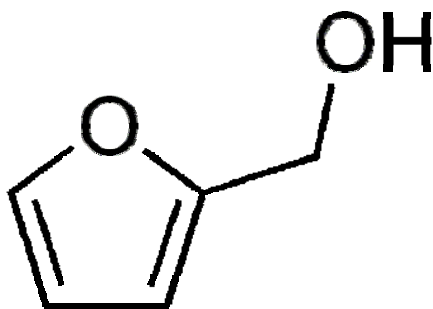
S pomočjo tanina izvajajo tudi raziskave pri izdelavi naravnih flokulantov, ki jih pridobivajo prav iz tanina različnih drevesnih vrst (Tišler in sod., 2002).

Toge pene na osnovi tanina so zaradi nizke konduktivnosti (toplotne prevodnosti) (Zhou in sod., 2012).

Taninske pene so se v preteklih raziskavah zelo dobro obnesle tudi kot material za izolacijo tako notranjih kot tudi zunanjih vrat ter zidov. Taninske pene so pokazale zelo dobro termično zaščito hkrati pa so 95% sestavljene iz naravnih materialov in so dobro odporne na ogenj (Tondi in sod., 2008).

2.2.2 Furfuril alkohol

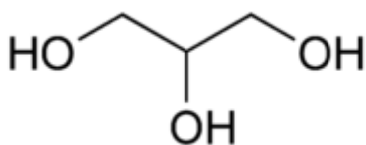
Furfuril alkohol je organska spojina, ki vsebuje furan substituiran s hidroksimetilno skupino (slika 2). Pojavlja se kot čista tekočina, ki po daljšem stanju dobi rjavkasto rumeno barvo. Njegov vonj je šibko pekoč in ima grenak okus. Meša se z vodo a je v njej nestabilen. Furfuril alkohol je topen v organskih topilih in ob mešanju s kislino polimerizira v smolo. Lahko se uporablja kot topilo, v večini pa se uporablja za izdelavo kemičnih izdelkov, lepil, ipd. Zaradi nizke molekulske mase je primeren za izdelavo impregnacij za les, kjer se lahko s pomočjo toplote, radiacije, katalizatorjev in drugih reagentov veže v les. Les, v katerega se veže, je manj higroskopen, ima boljšo dimenzijsko stabilnost, trdnost in je odpornejši proti biološkim napadalcem (wikipedia, 1.9.2013).



Slika 2: Furfuril alkohol

2.2.3 Glicerol

Glicerol ali glicerol se uporablja v kozmetični industriji za izdelavo krem ter mil, ker se veže z vodo in ga uvrščamo v skupino hidratantov. Je brezbarven in se v kemijski industriji uporablja kot surovina za izdelavo razstreliva. Pri sobnih pogojih je precej viskozen in sladkastega okusa, zato so ga včasih mešali v vino, da so dobili pristnejše okuse. Na glicerol se vežejo tri molekule maščobnih skupin in je osnova spojin, ki so sestavine naravnih membran (slika 3) (wikipedia, 13.9.2013).



Slika 3: Glicerol

2.3 LESNE GLIVE

Poleg insektov poznamo tudi glive, ki razkrajajo les in s tem bolj ali manj povzročajo razpadanje in trohnenje lesa. V grobem poznamo več vrst gliv, ki napadajo les. Delimo jih v skupine rjave trohnobe, bele trohnobe in glive mehke trohnobe. Poznamo tudi manjše skupine gliv, ki les bolj kot razkrajajo s svojo prisotnostjo obarvajo, kot je to značilno za glive modrivke in plesni. Za glive rjave trohnobe je značilno, da s svojimi encimi napadajo celulozni del, kar privede do tega, da se les obarva rjavo. Podobno je pri glivah bele trohnobe le, da v tem primeru glive razkrajajo tanin in se les posledično obarva belo.

2.3.1 Navadna tramovka

Navadna tramovka ali *Gloeophyllum trabeum* se nahaja v velikem predelu sveta. Gliva je zelo odporna in vzdržljiva, saj lahko les napada tako pri nizki temperaturi 5 °C pa tudi do visokih 40 °C. Navadno tramovko najdemo na različnem konstrukcijskem lesu, ki se večkrat vlaži, na raznih drogovih napeljav, stavbnem pohištvu, mostovih, plovilih, ipd. Navadna tramovka spada v skupno rjave trohnobe kar pomeni, da razkrajajo celulozo. Že močno napaden les je razslojen in oblika razslojitve se kaže v različno velikih prizmah. Za glive tramovke je značilno, da napadenega lesa, ki je osvetljen z dnevno svetlobo sploh ne opazimo saj gliva raste pod površino in ne pušča nikakršnega madeža. Če je les neprestano v senčnem območju in je vlaga dovolj velika gliva na površino tvori rumenorjavo enoletno podgobje, ki se navadno tvori iz razpok. Plodišče navadne tramovke ima značilno lamelasto strukturo rjave barve, ki ima gostoto od 20 do 40 lamel/cm. Optimalni rastni pogoji navadne tramovke se nahajajo med 26 in 35 °C ter 40 do 60 % vlažnosti lesa (Humar, 2008).

2.3.2 Bukov ostrigar

Bukov ostrigar ali *Pleurotus ostreatus* je gliva, ki jo najdemo v zmernem ter subtropskem pasu zgornje poloble. Značilna je po svojih školjkastih plodiščih, ki izrastejo iz lesa in so sivorjave do rumenorjave barve. Najdemo ga večinoma na lesu listavcev in redkeje na lesu iglavcev. Navadno ne povzroča problemov na konstrukcijskem lesu a je znan po škodi na ivernih in vezanih ploščah. Bukovega ostrigarja uvrščamo v skupino belih trohnob kar pomeni, da razkrajja lignin. Na površini se pojavi bel micelij iz katerega zraste plodišče z beti in klobuki, ki merijo od 5 do 15 cm, spore bukovega ostrigarja pa so cilindrične oblike. Optimalni pogoji za rast bukovega ostrigarja so 17 °C in 60 do 80 % lesne vlažnosti. Bukov ostrigar dobro prenaša tudi temperaturne šoke pod 15 °C (Humar, 2008).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 IZDELAVA PEN

Za izdelavo pen na osnovi tanina smo uporabili naslednje sestavine: ekstrakt tanina smreke, glicerol, furfural alkohol, katalizator (p-toluen sulfonska kislina) in v enem primeru zamreževalec heksametilen-tetraamin (HMT). Izdelali smo štiri različne pene, ki so vsebovale različne koncentracije tanina. Zadnji peni pa smo dodali zamreževalec, da bi lahko ugotovili ali njegova prisotnost vpliva na rast glive. Delež vsake vsebovane snovi v peni smo izrazili z enotami celote, ki so prikazane v preglednici 1.

Preglednica 1: Sestava pen na osnovi tanina

ŠT. PEN E	OZNAKA PENE	Furfural alkohol [FA]	Glicerol [G]	Tanin [TAN]	Katalizator [KAT]	Zamreževalec [ZAM]
1	5FA:2G:4TAN:3KAT	5	2	4	3	/
2	5FA:2G:5TAN:3KAT	5	2	5	3	/
3	5FA:2G:6TAN:3KAT	5	2	6	3	/
4	5FA:2G:0,2ZAM:5TAN:3ZAM	5	2	5	3	0,2

Izdelavo pene smo začeli tako, da smo v plastičnem lončku najprej zamešali furfural alkohol kateremu smo dodali glicerol (slika 4).



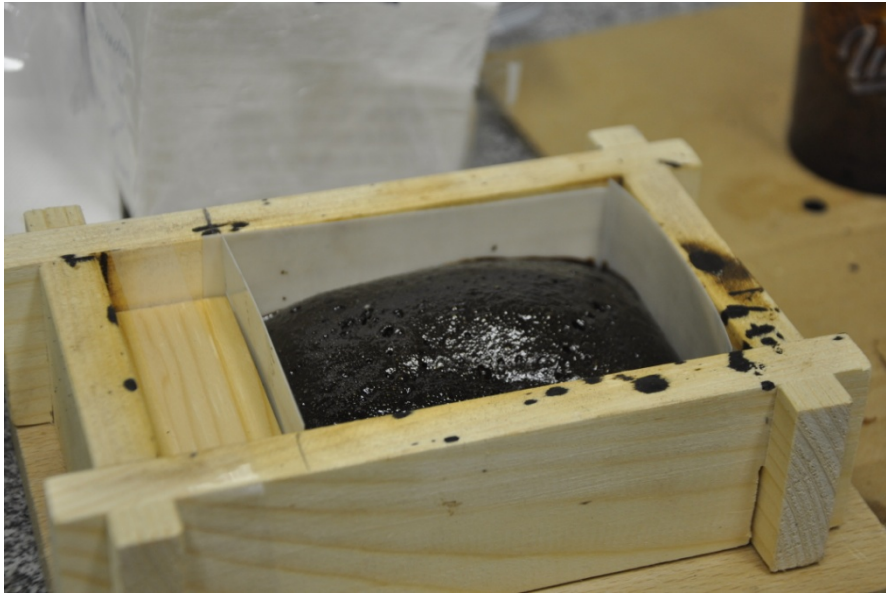
Slika 4: Mešanje furfuril alkohola in glicerola na mešalniku

Zmes smo z mešalnikom IKA RW20 digital pri obratih 1000 vrt/min dobro premešali nato pa smo ji dodali pripadajoč delež tanina. Vse skupaj smo prav tako zmešali pri istih pogojih, da se je ves tanin zmešal z glicerolom in furfuril alkoholom. Na koncu smo hitro primešali katalizator (slika 5) in snov zlili v kalup, kjer je potekla reakcija.



Slika 5: Dodajanje katalizatorja pred mešanjem

Za formiranje pene v obliki kvadra smo uporabili lesen kalup, ki smo ga oblekli s teflonom, da se pene ne bi preveč prijemale na stene kalupa. V kalup smo iz lončka zlili čim več zmesi preden je začela potekati reakcija. Poskrbeli smo tudi zato, da se je zmes enakomerno porazdelila po kalupu za pravilno obliko pene. Po določenem času je bila reakcija tako burna, da se je začela zmes dvigovati in formirati v peno (slika 6).



Slika 6: Formiranje pene v kalupu

Ko se je pena formirala, smo počakali nekaj minut, da se je reakcija začela umirjati in s tem padati temperatura same pene. Peno smo vzeli iz kalupa in ji odstranili teflonski plašč ter jo postavili na list papirja, kjer je do konca utrčila (slika 7).



Slika 7: Izdelana pena

Ta postopek smo ponovili še za preostale tri pene le, da smo pri mešanju zadnje pene dodali še zamreževalo, ki je burno reakcijo formiranja pene precej upočasnilo (slika 8).



Slika 8: Izdelana pena z dodatkom 0,2 enoti zamreževala

Vse pene smo po izdelavi postavili na papir in jih en teden pustili, da se dokončno utrdijo in umirijo. Med formiranjem pene v njej potekajo eksotermne reakcije avtokondenzacije furfuril alkohola in kondenzacija furfuril alkohola, ekstrakta tanina in morebitnega formaldehida (Čop in Šernek, 2013).

3.1.1 Merjenje časa začetka formiranja pene

Pri pripravi pen smo poskušali zajeti čim več koristnih podatkov, zato smo pri vsaki peni po umešanju katalizatorja v zmes merili čas do začetka formiranja pene. Čas smo merili s pomočjo merilne ure, ki smo jo vklopili takoj, ko smo zlili katalizator v čašo in jo ustavili v trenutku, ko se je površina zmesi začela dvigovati.

3.2 PRIPRAVA PREIZKUŠANCEV

Po enotedenskem utrjevanju pen smo iz njih izdelali preizkušance, ki smo jih kasneje izpostavili glivam. Preizkušance dimenzij 20 mm x 18 mm x 8 mm smo nažagali na električni žagi Proxxon (slika 9). Iz vsake pene smo izžagali čim več preizkušancev, da smo lahko izbrali najboljše. Za vsako peno smo na koncu izbrali 15 najboljših preizkušancev, ki so morali imeti čim bolj pravilno obliko in dimenzije. Vse preizkušance smo zložili v skupine in jih ustrezno označili, da se ne bi pomešali.



Slika 9: Razžagovanje pen v preizkušance

Za preizkušance smo izdelali dve škatli na kateri smo označili vrsto pene in številko preizkušanca (slika 10) in vse preizkušance izmerili s pomičnim kljunastim merilom Mitutoyo CD-15DC in stehali na tehtnici Metteler Toledo ML 503.



Slika 10: Škatli v katere smo zložili preizkušance

Po meritvah dimenzij in mase smo preizkušance pripravili na izpiranje. V predhodnih testiranjih na glive se je izkazalo, da je v samih penah ujetih preveč snovi, ki zavirajo rast gliv preko pen na osnovi tanina, zato smo sklenili, da naše preizkušance tri dni izpiramo in s tem v večji meri izperemo takšne snovi iz pen. Za izpiranje smo uporabili dovolj veliko kad in model (slika 11), ki smo ga izdelali iz teflona v obliki mreže, da nismo pomešali preizkušancev.



Slika 11: Priprava kadi in modela za namakanje preizkušancev

Preizkušance smo v kadi namakali tri dni. V kad smo nalili destilirano vodo temperature 20 °C tako, da je ta segala rahlo čez model in čez model poveznili ravno ploščo tako, da so bili vsi preizkušanci zagotovo potopljani. Vodo smo menjali vsak dan in jo nalili v čaše ter ocenjevali obarvanost. Za testiranje snovi v izprani vodi se nismo odločili. Po prvem dnevu je bila voda najbolj rjavkaste barve, potem pa je bila vsak dan bistrejša (slika 12). Vsi preizkušanci so se že po prvem dnevu precej napojili z vodo tako, da jih ni bilo potrebno več prisilno potapljati.



Slika 12: Barva vode pri izpiranju preizkuševalcev po dnevih

Po treh dneh izpiranja smo preizkušance iz vode zložili v prvotno škatlo in jih prestavili v sušilnik, kjer smo jih pri temperaturi zraka 100 ± 3 °C sušili en dan na absolutno suho stanje. Po 24 h sušenju smo preizkušance postavili v eksikator na izenačevanje za 15 min. Po izenačevanju smo preizkušance v čim hitrejšem času ponovno izmerili in stehtali, da ne bi absorbirali preveč vlage.

3.2.1 Merjenje dimenzij in mase ter izračun gostote

Dimenzije preizkušancev smo merili z že zgoraj omenjenim pomičnim kljunastim merilom Mitutoyo CD-15 DC s katerim smo previdno izmerili vsak rob preizkušanca. Merjenje mase pa je potekalo na tehtnici Metter Toledo ML 503. Iz dimenzij preizkušancev smo izračunali njihov volumen po formuli (1):

$$V = l \times w \times h$$

(1)

V.....volumen [m³]

l.....dolžina [m]

w.....širina [m]

h.....višina [m]

Za izračun gostote smo uporabili splošno formulo (2):

$$\rho = \frac{m}{V}$$

(2)

ρ gostota [kg/m³]

m..... masa [kg]

V..... volumen [m³]

3.3 PRIPRAVA GOJIŠČA ZA GLIVE

3.3.1 Priprava agarja

V laboratoriju smo pripravili gojišča na katera smo cepili micelij gliv. Gojišče smo pripravili s pomočjo agarja, ki smo ga zakuhali v avtoklavu in ga kasneje prelili v petrijevke. V merilno posodo smo nalili 0,5 l destilirane vode in na tehtnici zatehtali 19,5 g agarja. Oboje smo prelili v stekleno merilno posodo z zamaškom in dobro zmešali. Po mešanju smo posodo postavili v avtoklav na kuhanje in kasneje ohlajali približno 1,5 h. Po tem času smo vsebino v merilni posodi v laminarju nalili v približno 30 petrijevk in pustili na ohlajanju 24 h.

3.3.2 Priprava preizkušancev

Preizkušance, ki smo jih stehali in jim izmerili dimenzije, smo v laboratoriju zložili v velike petrijevke ter jih označili. Vse petrijevke smo pokrili in postavili v avtoklav na razkuževanje za 20 min, ko avtoklav doseže končno temperaturo. Razkuževanje preizkušancev je zelo pomembno, da smo dobili res prave rezultate pri okužitvi z glivami saj smo z manipuliranjem z rokami na preizkušance prenesli marsikatero snov, ki bi vplivala na razvoj gliv. Po razkužitvi so bili preizkušanci pripravljeni za cepljenje na gojišče, ki smo ga pripravili poprej. Poleg preizkušancev smo v avtoklavu razkužili še mrežice, ki smo jih postavili na gojišče v petrijevko med micelij glive in preizkušanec.

3.3.3 Cepljenje gliv

Ko se je agar po 24 h ohladil in zgostil, smo nanj v petrijevke cepili micelij navadne tramovke in bukovega ostrigarja (slika 13). Pri tem postopku smo morali paziti na snažnost in razkužitev orodja ter robov petrijevk. Po cepljenju smo rob petrijevk ovili v folijo, da so bile nepredušno zaprte.



Slika 13: Kloniranje gliv na agar

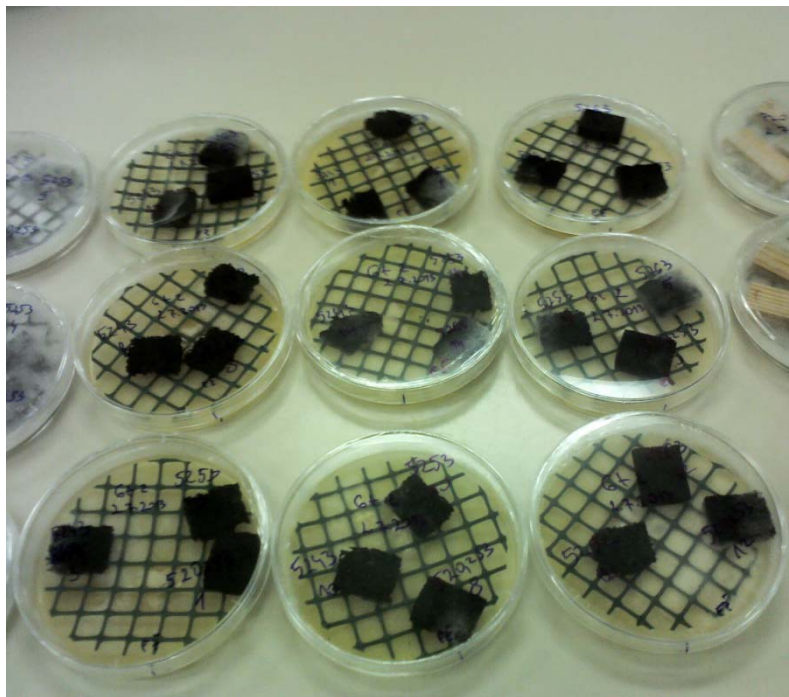
3.3.4 Priprava testnih lesenih preizkušancev

Za primerjavo smo poleg preizkušancev iz pen v raziskavo vključili lesene preizkušance. Uporabili smo 20 preizkušancev od katerih je bila polovica borovih in polovica bukovih dimenzij 40 mm x 20 mm x 8 mm. Najprej smo jih označili in postavili v sušilnik s temperaturo 103 ± 3 °C za 24h. Po sušenju smo preizkušance najprej izenačevali v eksikatorju in nato stehali. Pred izpostavitvijo preizkušancev glivam smo jih še razkužili v avtoklavu.

3.4 IZPOSTAVITEV PREIZKUŠANCEV GLIVAM

Po enem tednu rasti gliv v petrijevkah smo izpostavili naše preizkušance iz pen in vzporedne lesene preizkušance glivam. V laminarju smo pri ventilaciji z razkuženimi rokami odprli petrijevke z glivami, ki so se v komorah pri določenih pogojih razvijale en teden, in v kombinacijah po tri vstavljali preizkušance na glive (slika 14). Med glivo in preizkušance smo vstavili mrežo, ki smo jo prav tako v predpripravi razkužili v avtoklavu. Takoj ko smo petrijevko odprli, smo na ognju najprej obžgali njen rob, da bi požgali morebitne trose, ki so se nabrali na petrijevki. Nato smo petrijevko takoj po vstavitvi mreže

in treh preizkušancev zaprli in rob nepredušno ovili s folijo ter na pokrovček korektno označili preizkušanec. Preizkušance smo v klimatiziranem prostoru izpostavili glivam naslednjih osem tednov in opazovali dogajanje v petrijevki.



Slika 14: Vstavljene mreže in preizkušanci na glive

3.5 MERITVE PO IZPOSTAVITVI PREIZKUŠANCEV GLIVAM

Po osmih tednih izpostavljanja preizkušancev glivam smo petrijevke odprli in preizkušance čim bolj očistili micelija. Preizkušance smo zložili nazaj v škatlo, ki smo jo uporabljali pred izpostavitvijo, da se ne bi pomešali in označili s katero glivo je bil okužen vsak posebej. V nadaljevanju smo stekali preizkušance in jih za 24 h postavili v sušilnik pri temperaturi 103 ± 3 °C, da so dosegli absolutno suhost. Po sušenju smo preizkušance zopet izenačevali v eksikatorju do njihove ohladitve, saj vroči preizkušanci hitreje vežejo vlago na sebe.

3.5.1 Vlažnost preizkušancev

Po sušenju in izenačevanju smo preizkušance v čim krajšem času ponovno stekali, da se v njih ni preveč povišala vlažnost zaradi izenačevanja z okoljem. Iz dobljenih podatkov mas smo kasneje lahko izračunali odstotek vlage, ki so jo vsebovali preizkušanci v času izpostavitve glivam. To smo storili po naslednji formuli (3):

$$U = \frac{m_2 - m_3}{m_3} \times 100\% \quad (3)$$

U..... vlažnost [%]

m₂..... masa vlažnih preizkušancev po izpostavitvi [g]

m₃..... masa absolutno suhih preizkušancev po izpostavitvi [g]

3.5.2 Izguba mase

V raziskavi nas je najbolj zanimala odpornost preizkušancev proti glivam. Ovrednotili smo jo na osnovi ugotavljanja izgube mase, ki smo jo lahko izvedli po zadnjih meritvah mas absolutno suhih preizkušancev po izpostavitvi (4).

$$M = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

M..... izguba mase [%]

m₁..... masa absolutno suhih preizkušancev pred izpostavitvijo [g]

m₃..... masa absolutno suhih preizkušancev po izpostavitvi [g]

4 REZULTATI

4.1 MERJENJE ČASA OD UMEŠANJA KATALIZATORJA DO ZAČETKA FORMACIJE TANINSKE PENE

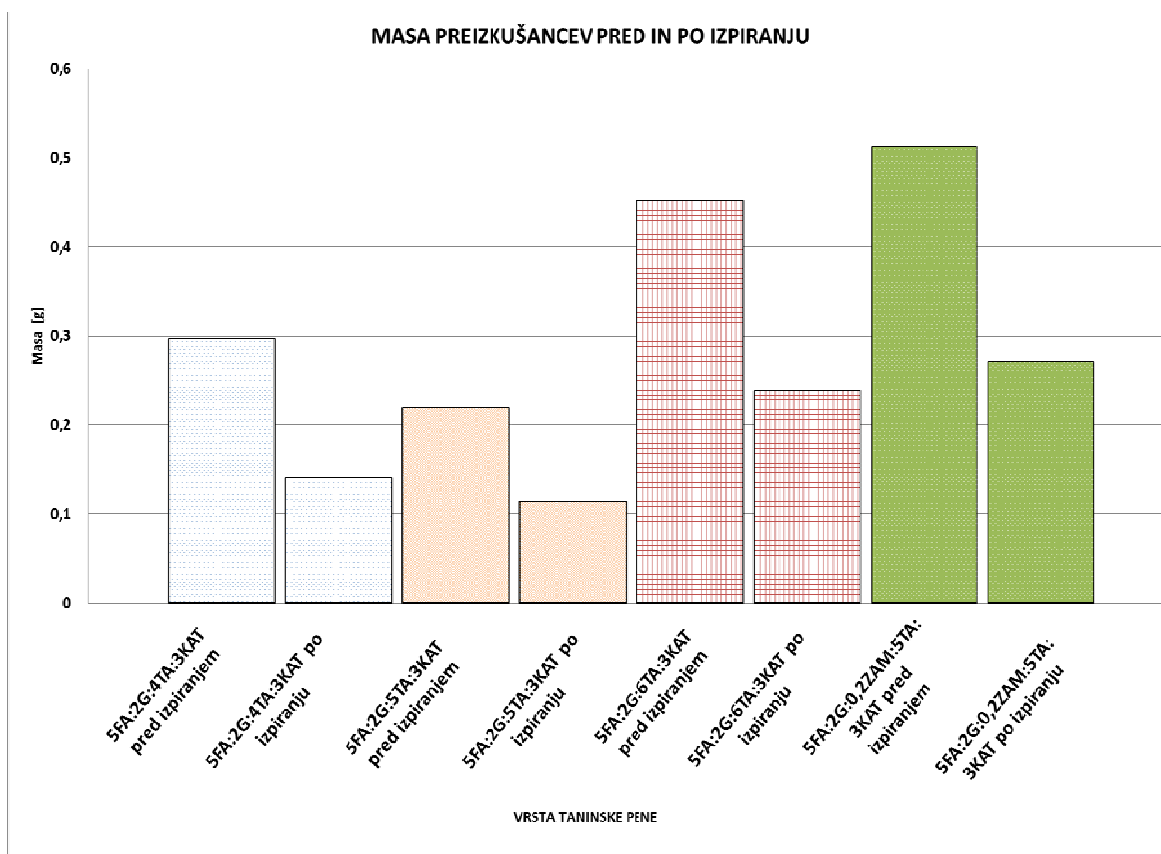
Ko v zmes vmešamo katalizator (močno kislino), se v njej začne dogajati reakcija, ki jo spremlja dvig temperature in izhajanje hlapnih plinov. Manjša kot je bila koncentracija tanina v peni, krajši čas je pretekel do začetka dvigovanja površine zmesi. Hitrejša je bilo tudi samo segrevanje in izhajanje plinov, saj se je zmes segrevala že v času mešanja katalizatorja v zmes. Vzrok za hitrejšo reakcijo je manjši delež molekul, ki so se vezale med seboj, zaradi česar je pena tudi bolj porozna in ima večje prostore v sami strukturi. V preglednica 2 so predstavljeni časi od umešanja katalizatorja do začetka formiranja pene. Pene so označene s številko od 1 do 4, njihova sestava pa je predstavljena v preglednici 2.

Preglednica 2: Merjenje časov od umešanja katalizatorja do začetka formiranja pene

PENA	ČAS [s]
1	148
2	64
3	190
4	260

4.2 MASA IN VOLUMEN PEN NA OSNOVI TANINA IZ SKORJE IGLAVCEV

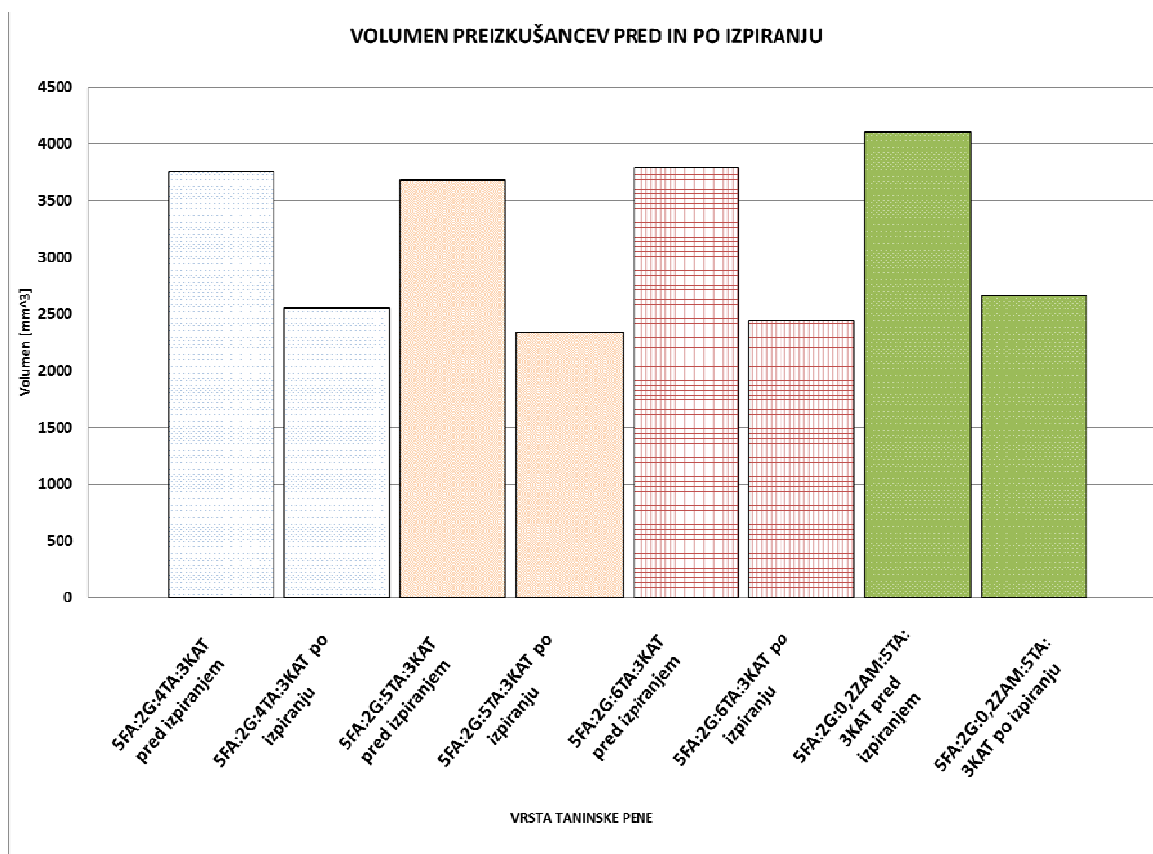
Ugotovili smo, da je tri dnevno izpiranje vplivalo na maso taninskih pen. Masa preizkušancev je pri vseh penah padla za približno polovico prvotne mase preizkušancev pred potopitvijo v vodo (slika 15).



Slika 15: Masa preizkušancev pred in po izpiranju

Variirala je tudi masa med različnimi taninskimi penami. Pri masah preizkušancev se je praktično pri vsaki peni pojavil kakšen ekstrem, ki se je odražal v višji ali nižji masi od povprečja. Razlog za razliko v masi se skriva v poziciji preizkušanca, ki jo je le-ta imel v celotni peni. Višjo maso so imeli preizkušanci, ki so bili na površini pene, saj so bile vse pene tam bolj zgoščene, ko se je formirala struktura pene. Manjše mase pa so imeli preizkušanci, ki so bili izžagani tako, da je kakšen rob ravno predstavljal prazen prostor v strukturi celotne pene in ga ni bilo možno zamenjati z boljšim preizkušancem.

Tudi volumen preizkušancev iz taninskih pen se je po namakanju v vodi zelo zmanjšal. Meritve so pokazale, da so volumni posameznih pen padli za več kot tretjino glede na prvotni volumen. Dimenzije preizkušancev so se v veliki meri zmanjšale zaradi sušenja v sušilniku in delno zaradi izpiranja snovi iz pen.

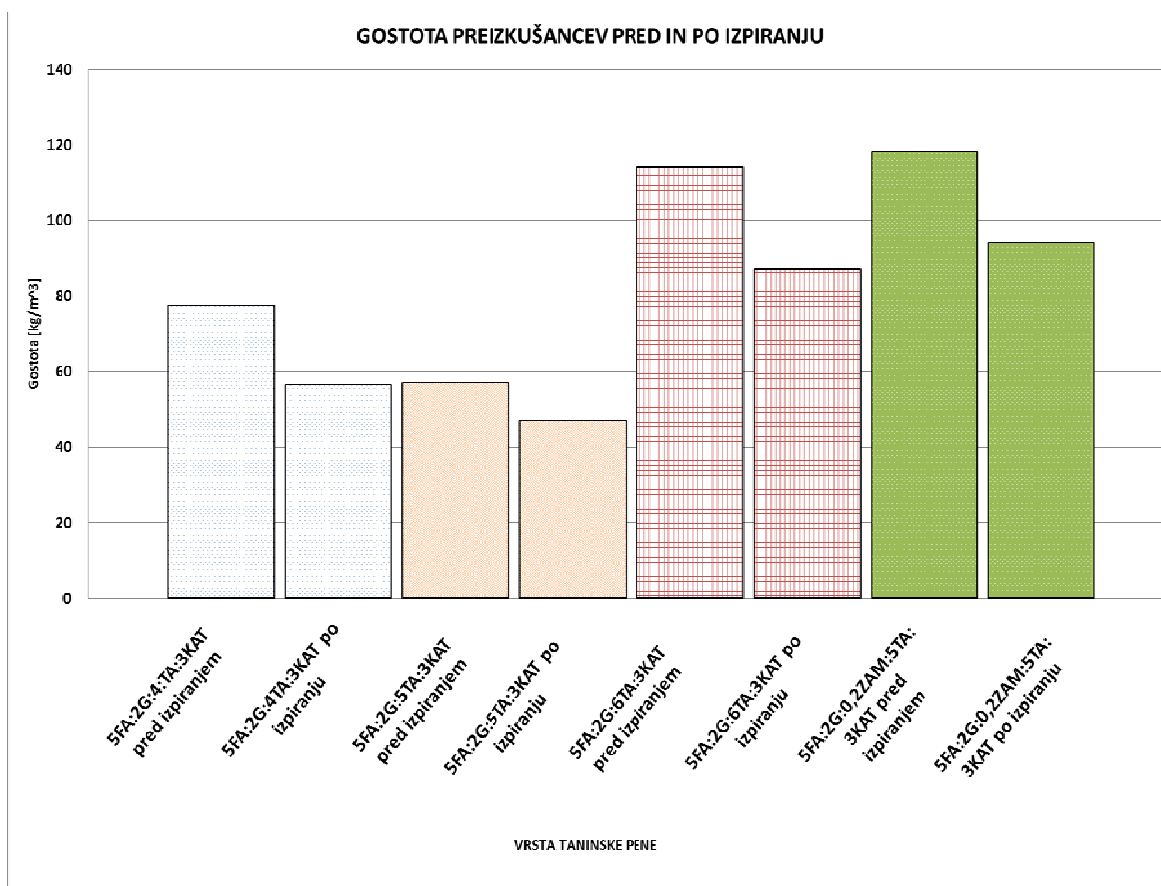


Slika 16: Volumen preizkušancev pred in po izpiranju

4.3 GOSTOTA PEN IZ TANINA SKORJE IGLAVCEV

Raziskali smo tudi vpliv deleža tanina v peni na njeno gostoto, saj so predhodne raziskave (Čop in Šernek, 2013) pokazale, da gostota pene linearno pada z deležem tanina. Naši rezultati so pokazali drugačen trend glede vpliva tanina na gostoto pene (slika 17). Rezultati so pokazali, da je bila gostota pen s štirimi enotami tanina večja od pene s petimi enotami tanina. Do obrata trenda pride med petimi enotami tanina in šestimi enotami. V tem območju začne gostota pen ponovno naraščati. Peno z dodanim zamreževalom ne moremo neposredno primerjati z ostalimi tremi penami, saj druge pene niso vsebovale zamreževala. Ker smo imeli samo tri različne količine tanina v peni, je nezanesljivo narediti jasn zaključek glede vpliva količine tanina na gostoto pene.

Ugotovili smo tudi, da se je gostota pen po izpiranju zmanjšala. Pri vseh penah je bila relativna razlika v gostoti med neizpranimi in izpranih preizkušanci podobna, razen pri peni s petimi deli tanina. Odstopanja so verjetno posledica nižje mase, saj so bile pene krhke, zato je pri nepravilnem manipuliranju preizkušancev odpadel kakšen od njegovih robov.



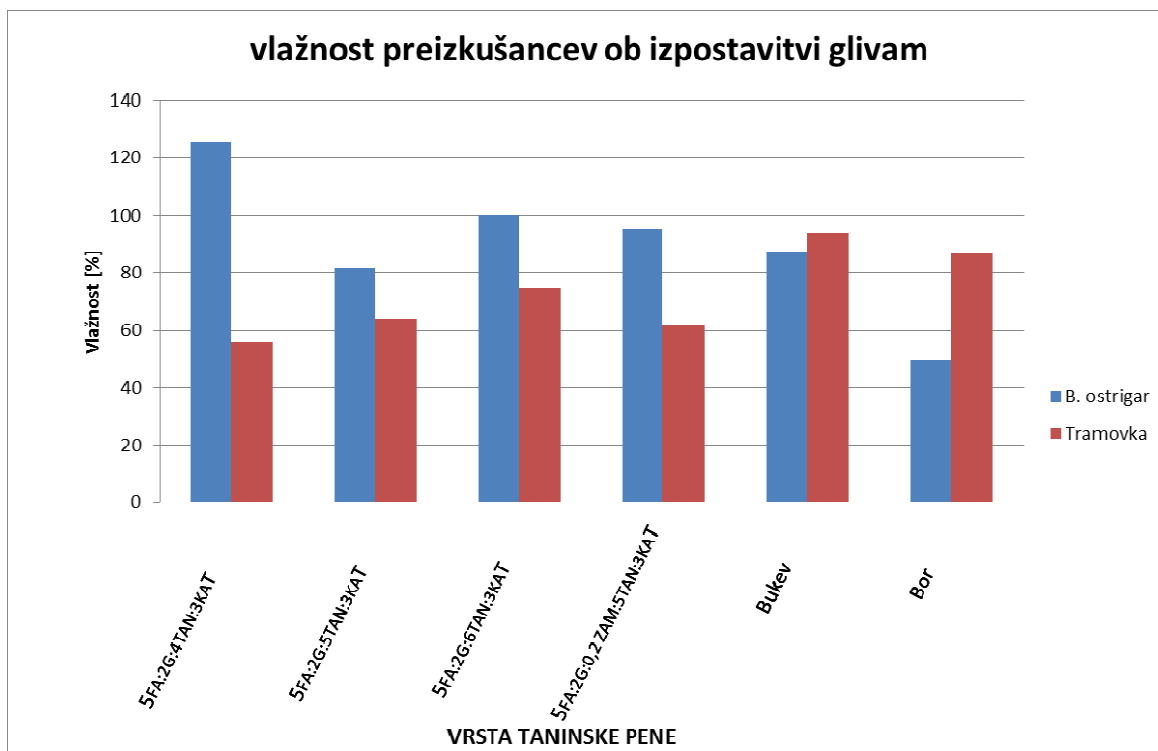
Slika 17: Gostota preizkušancev pred in po izpiranju

4.4 REZULTATI OSEMTEDENSKE IZPOSTAVITVE GLIVAM

Petrijevke s preizkušanci smo v klimatiziranem okolju izpostavili glivam za osem tednov. Med tem časom smo redno opazovali napredovanje rasti gliv. Po osmih tednih smo petrijevke vzeli iz klimatiziranega okolja in jih odprli. Iz preizkušancev smo temeljito očistili micelij, ki je prerastel preizkušance. Vsega micelija nismo mogli očisti, saj se je nahajal v samih praznih prostorih oziroma v porah znotraj posamezne pene.

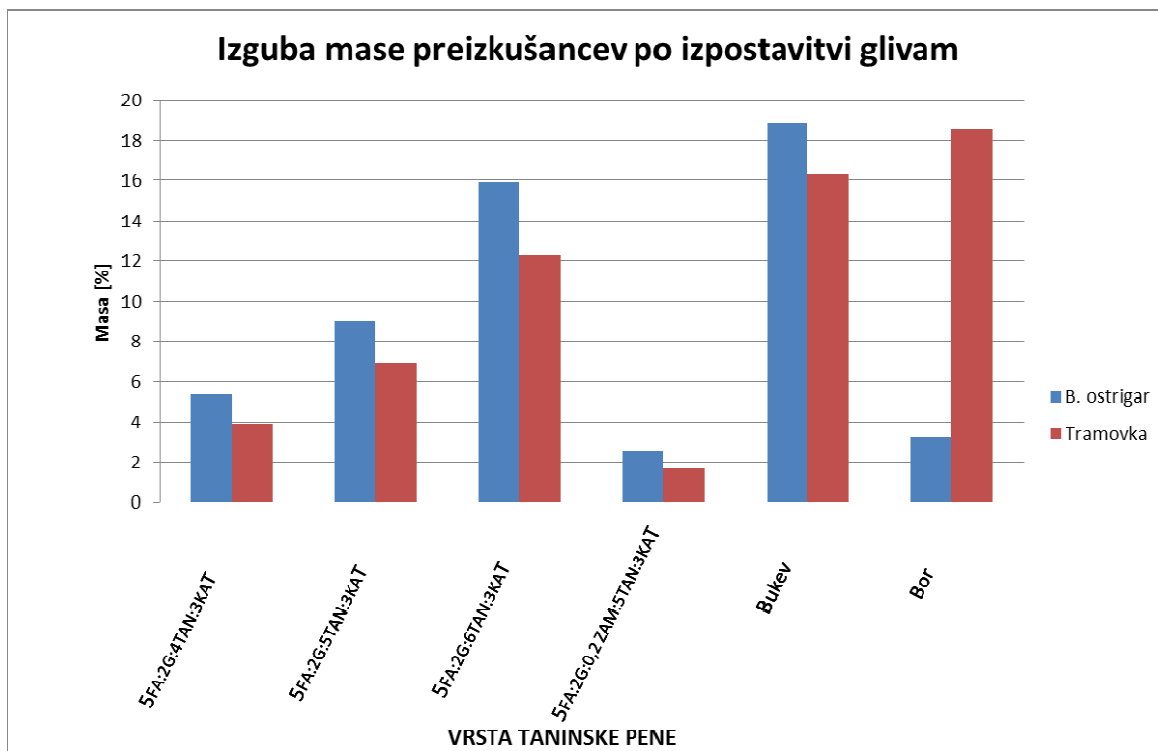
4.4.1 Vlažnost preizkušancev po izpostavitvi

Na sliki 18 je prikazana vlažnost, ki so jo vsebovali preizkušanci v času izpostavitve v petrijevkah. Razvidno je, da je bila vlažnost preizkušancev pen najvišja v petrijevkah, ki so vsebovale *Pleurotus ostreatus*, pri lesenih preizkušancih pa je bilo več vlage v petrijevkah *Gloeophyllum trabeum*, še posebej pri borovih preizkušancih.



Slika 18: Vlažnost izolativnih pen po izpostavitvi glivam

4.4.2 Izguba mase preizkušancev po izpostavitvi



Slika 19: Izguba mase preizkušancev po izpostavitvi glivam

Na sliki 19 je razvidno, da je bila največja izguba mase pri peni s 6 enotami tanina, ki je bila okužena s *Gloephyllum trabeum*. Rezultat po našem mnenju ni povsem realen, saj smo ravno v tej skupini morali iz podatkov odstraniti največ končnih podatkov pri peni s šestimi enotami tanina (5FA:2G:6TAN:3KAT). Razlog je bil v tem, da se je največ micelija nabralo v samih porah teh pen, ki se jih ni dalo očistiti in se je posledično masa povečala, kar je pripeljalo do negativnih rezultatov pri izgubi mase, saj so preizkušanci po izpostavitvi glivam in osušitvi tehtali več kot pred izpostavitvijo. Drugače pa so največ na masi izgubili preizkušanci iz lesa, kar smo pričakovali. Njihova izguba mase je znašala med 15 % in 20 %. Manjša izguba mase je bila le pri preizkušancih iz bora, ki so bili izpostavljeni bukovemu ostrigarju (*Pleurotus ostreatus*).

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Na osnovi rezultatov raziskave so prišli do zanimivih ugotovitev in koristnih informacij. Pri izdelavi izolativnih pen na osnovi tanina iz skorje iglavcev so takšne informacije zelo koristen podatek, saj so pene na osnovi tanina iz skorje iglavcev v fazi razvoja in številnih podatkov o njihovih lastnostih še ni na razpolago.

Pri izdelavi taninske pene smo najprej merili čas, ki je potekel od umešanja katalizatorja v mešanico furfural- alkohola, glicerola in tanina do začetka formiranja mehurčkov v strukturi taninske pene. Ugotovili smo, da se je čas podaljševal z večjim deležem tanina v mešanici. Najdaljši čas smo ugotovili pri peni kamor smo primešali tudi zamreževalec. Pri tej peni smo uporabili 0,2 enoti zamreževalca. Če je bila ta količina večja (0,5 enot), se taninska pena ni formirala.

Nekatere meritve dimenzij so bile precej nezanesljive, saj so se pene, predvsem tiste z manjšim deležem tanina, lažje deformirale in je že majhen pritisk s kljunastim merilom na rob preizkušanca iz pene spremenil izmerjeno vrednost. Prav tako so nastali problemi pri pregroben manipuliranju s penami, saj so se zaradi velike krhkosti nekatere okrušile, kar je vplivalo na njihovo maso.

Po izdelavi taninskih pen smo se odločili, da bomo pene izpirali, saj se je na osnovi preliminarne raziskave pokazalo, da so se nekatere snovi izpirale iz pen med samo izpostavitvijo glivam. S tridnevnim izpiranjem smo izprali kar nekaj snovi, saj je masa preizkušancev po osušitvi v absolutno suho stanje padla tudi za polovico prvotne mase. Prav tako je po osušitvi volumen taninskih pen padel za približno tretjino.

Zanimiv podatek smo dobili tudi pri gostoti pen. Že v drugih raziskavah je bilo dokazano, da gostota taninske pene pada z večanjem deleža tanina v strukturi. V našem primeru se je izkazalo, da je bil trend padca gostote samo nekje med 4 in 5 enotami tanina v strukturi. Že po 5 enotah tanina pa se je začela gostota taninske pene višati. Razlog za povečanje in ne zmanjšanje gostote si verjetno lahko razlagamo na način, da vsak sistem doseže nek maksimum. Se pravi, da je verjetno nekje med štirimi in petimi enotami tanina v naši strukturi pen tisti še optimalen delež kjer se veže ves tanin. Po petih enotah tanina je verjetno ostal delež tanina v peni, ki ni bil vezan ampak samo ujet in je predstavljal večjo maso preizkušanca, kar je privedlo do višje gostote v peni z šestimi enotami tanina.

Po končanem izpostavljanju taninskih pen glivam smo preizkušance očistili micelija, ki pa se je razvil tudi v prazne prostore taninskih pen v notranjosti iz katerih jih nismo mogli očistiti. Pri skupini taninskih pen (dodajte oznako) smo imeli na koncu težave s podatki, saj je pena po končni osušitvi tehtala več kot pred izpostavitvijo glivam. Zato je bilo v tej skupini manj podatkov, rezultati pa nezanesljivi.

Načeloma smo ugotovili, da so bile izdelane taninske pene precej odporne na glive. Izguba mase se je gibala med 2 % do 10 %, le pri skupini taninske pene s šestimi enotami tanina (5FA:2G:6TAN:3KAT), kjer smo morali izločiti precej podatkov je napadenost z bukovim ostrigarjem presegla 15 % in je pri napadenosti z navadno tramovko dosegla okoli 12 % izgube mase. Taninske pene so bile bolj odporne na izpostavitve glivam; gledano s strani vrste glive pa je bila napadenost kakšen odstotek višja pri napadenosti z bukovim ostrigarjem, kar se je prikazalo tudi na bukovih lesenih preizkušancih. Les bora je bil bolj napaden s strani navadne tramovke, kjer bukov ostrigar skoraj ni povzročil izgube mase.

5.2 SKLEPI

Na osnovi rezultatov raziskave lahko oblikujemo naslednje sklepe:

- Z višanjem deleža tanina v strukturi pene je gostota pene najprej padala, nato pa pri višjih deležih tanina naraščala.
- Z izpiranjem preizkušancev je po osušitvi na absolutno suho stanje njihova gostota padla v povprečju za okoli 20 kg/m³.
- Z naraščanjem deleža tanina v strukturi pene je izguba mase preizkušancev naraščala, le pri preizkušancu z zamreževalom je bil odstotek izgube mase nižji.
- Pri vseh preizkušancih iz taninskih pen je bukov ostrigar povzročil večji odstotek izgube mase. Podoben trend je bil pri bukovih preizkušancih, pri borovih preizkušancih pa je največ izgube mase povzročila navadna tramovka.
- V splošnem so bile taninske pene bolj odporne proti glivam kot leseni preizkušanci.

6 VIRI

Antonio Pizzi. 2008. Tanins: Major Sources, Properties and Applications. V: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (ed. Belgacem in M. Gandini A.) Oxford, Elsevier: 179- 199

G. Tondi, A. Pizzi, R Olives. 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels. Maderas. Ciencia y tecnologia, 10, 3: 219-227

G. Tondi, C.W. Oo, A. Pizzi, A Trosa, M.F. Thevenon. 2009. Metal adsorption of tannin based rigid foams. Industrial Crops and Products, 29: 336- 340

G. Tondi, A. Pizzi. 2009. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. Industrial Corps and Products 29 (2009): 356-363

G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi, G. Du, V. Fierro, A. Celzard. 2009. Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. Bioresource technology, 100 (2009): 5162-5169

Matjaž Čop, Milan Šernek. 2013. Utrjevanje in lastnosti pen na osnovi tanina iz smrekove skorje. Les wood, 65,1-2: 76-80

Matjaž Čop, Milan Šernek. 2012. Izolacijske pene iz obnovljivih naravnih materialov. Les wood, 64 (2012) 9-10: 281-288

Maria C. Basso, Xinjun Li, Venessa Fierro, Antonio Pizzi, Samuele Giovando, Alain Celzard. 2011. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. Advanced materials Letters, 2(6): 378-382

Martin Link, Cchristian Kolbitsch, Gianluca Tondi, Michael Ebner, Stefanie Wieland, Alexander Petutschnigg. 2011. Formaldehyde-free tannin-based foams and their use al lightweight panels. Bio resources, 6(4): 4218-4228

Miha Humar. 2008. Navadna tramovka. Najbolj kozmopolitanska lesna gliva. Les wood, 60 (2008) št. 4: 159

Miha Humar. 2008. Bukov ostrigar- užitna goba, ki jo lahko gojimo tudi doma. Les wood, 60 (2008) št. 9: 353

Vesna Tišler, Emil Matevžič. 1999. Taninska lužila na osnovi bakrovih kompleksnih spojin (teoretični del). Les wood, 51 (1999) 10: 304-308

Vesna Tišler, Gabrijela Golob, Vera Rutar. 2002. Taninski flokulanti. Zbornik gozdarstva in lesarstva 68: 171-189

WIKIPEDIA: Glicerol. <http://sl.wikipedia.org/wiki/Glicerol> (13.9.2013)

WIKIPEDIA: Furfuryl alcohol. http://en.wikipedia.org/wiki/Furfuryl_alcohol (1.9.2013)

X. Zhou, A. Pizzi, A. Sauget, A. Nicollin, X. Li, A. Celzard, K. Rode, H. Pasch. 2013. Lightweight tannin foam/composites sandwich panel and the coldset tannin adhesive to assemble them. Industrial Corps and Products, 43 (2013): 255-260

ZAHVALA

Zahvaljujem se prof. dr. Milanu Šerneku za pomoč in nasvete pri izpeljavi celotnega diplomskega projekta, hkrati se zahvaljujem tudi recenzentu prof. dr. Mihi Humarju za strokovno recenzijo diplomskega projekta.

Vse zahvale gredo tudi mlademu raziskovalcu Matjažu Čopu, ki mi je pomagal pri izdelavi taninskih pen in predlogih za uspešnejše pisanje diplomskega projekta ter Andreji Žagar za pomoč pri izdelavi gojišč za glive.

Na koncu gredo seveda vse zahvale še mojim najbližjim za vso podporo in strpnost, ki sem je bil deležen ob izpeljavi diplomskega projekta.

Diplomski projekt je nastal v okviru WoodWisdom-Net 2 projekta »Bark valorisation into insulating foams and bioenergy« (BIOFOAMBARK), ki ga sofinancira Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport.