

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Benjamin JURIČ

STABILIZACIJA LESA S SREDSTVOM MELDUR

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2010

POPRAVKI:

UNIVERZA V LJUBJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTNO

Benjamin JURIČ

STABILIZACIJA LESA S SREDSTVOM MELDUR

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

STABILIZATION OF WOOD BY MELDUR AGENT

GRADUATION THESIS

Higher professional studies

Ljubljana, 2010

Jurič B. Stabilizacija lesa s sredstvom Meldur.

Diplomsko delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2010

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljena je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja visokošolske diplomske naloge imenoval prof. dr. Franca Pohlevna in za recenzenta prof. dr. Miha Humarja.

Mentor: prof. dr. Franc Pohleven

Recenzent: prof. dr. Miha Humar

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela

Benjamin JURIČ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
- DK UDK 630*841
- KG stabilizacija lesa/derivat imidazola (DMDHEU)/lesne glive/navadna tramovka/bela hišna goba/kletna goba/pisana ploskocevka/ogljena kroglica
- AV JURIČ, Benjamin
- SA POHLEVEN, Franc (mentor)/HUMAR, Miha (recenzent)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- LI 2010
- IN STABILIZACIJA LESA S SREDSTVOM MELDUR
- TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
- OP IX, 45 str., 7 pregl., 14 sl., 40 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Skladno s smernicami varstva okolja strokovnjaki razvijajo človeku in okolju manj škodljive postopke zaščite, ki pa naj bi učinkovito ščitili les pred biotičnimi dejavniki razgradnje. Tako v zadnjem času za potrebe modifikacije lesa razvijajo postopek modifikacije z vodotopno smolo – dimetilol–dihidroksietilenureo (DMDHEU), ki se v tekstilni industriji že vrsto let uporablja za modifikacijo celuloznih vlaken v bombažnih tkaninah. Želeli smo preveriti ali je les, modificiran s tem sredstvom, komercialno imenovanim Meldur, odporen proti razkroju z glivami. Modificirane vzorce smo, v skladu s standardom SIST EN 113 (1995), izpostavili 5 vrstam lesnih gliv. Vzorce smrekovine in bukovine smo izpostavili delovanju navadne tramovke, bele hišne gobe, kletne gobe, pisane ploskocevke in ogljene kroglice. Rezultati so pokazali, da so bili modificirani vzorci smrekovine odporni proti razgradnji z glivami navadne tramovke in bele hišne gobe. Prav tako je modifikacija z 10 % raztopino sredstva Meldur omogočila učinkovito zaščito vzorcev smrekovine proti pisani ploskocevki. Modificirani vzorci bukovine, izpostavljeni beli hišni gobi in pisani ploskocevki, so izgubili več mase kot testni vzorci. Le vzorci bukovine, izpostavljeni temperaturi 150 °C v kombinaciji z 10 % raztopino sredstva Meldur, so dosegli željeno zaščito pred razkrojem z glivo ogljeno kroglico. Na splošno modifikacija smrekovine in bukovine s sredstvom Meldur les dobro zaščiti pred razgradnjo z glivami rjave trohnobe, manj pa pred glivami bele trohnobe.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630*841
- CX imidiazole derivate (DMDHEU)/wood decay fungi/*Gloeophyllum trabeum*/*Antrodia vaillantii*/*Coniophora puteana*/*trametes versicolor*/*Hypoxylon fragiforme*
- AU JURIČ, Benjamin
- AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/HUMAR, Miha (reviewer)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2010
- TI STABILIZATION OF WOOD BY MELDUR AGENT
- DT Graduation Theises (Higher professional studies)
- NO IX, 45 p., 7 tab., 14 fig., 40 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB In accordance to the development and guidelines of environment protection, protection procedures which are less harmful to humans and environment but nevertheless efficiently protecting wood against biotic factors of decay were developed. For the purpose of wood modification, nowadays the wood modification water soluble resin – dimethylol-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) – is being developed, and has already been used for many years in the textile industry for modification of cellulose in cotton fabric. It was researched whether the wood modified with this agent, known under the brand name Meldur, was resistant to wood decay caused by fungi. In accordance to the amended standard SIST EN 113 (1995), the modified samples were exposed to 5 fungi species. The spruce and beech wood samples were exposed to the influence of the following fungi: *Gloeophyllum trabeum*, *Antrodia vaillantii*, *Coniophora puteana*, *Trametes versicolor* and *Hypoxylon fragiforme*. The results showed that the modified spruce wood samples were very efficiently protected against the decay caused by *Gloeophyllum trabeum* and *Antrodia vaillantii* fungi. Similarly, the modification with 10 % concentration of Meldur at 2 modification temperatures protected the spruce wood samples against *Trametes versicolor* as it was expected. The mass loss of beech wood samples exposed to *Antrodia vaillantii* and *Trametes versicolor* was higher compared to test samples. Only the modification of the beech wood samples with 10 % concentration of Meldur at 150 °C achieved the expected protection against *Hypoxylon fragiforme*. In general, the modification of spruce and beech wood with Meldur sufficiently protects wood against the decay caused by brown rot fungi while it is less effective against white rot fungi.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	V
KEY WORKS DOCUMENTATION	V
KAZALO VSEBINE	VII
KAZALO PREGLEDNIC	IX
KAZALO SLIK	X
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XI
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	3
2.2 GLIVE RAZKROJEVALKE LESA	5
2.2.1 Značilnosti gliv povzročiteljic rjave trohnobe	6
2.2.1.1 Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)	6
2.2.1.2 Bela hišna goba (<i>Antrodia vaillantii</i>)	7
2.2.1.3 Kletna goba (<i>Coniophora puteana</i>)	8
2.2.2 Značilnosti gliv povzročiteljic bele trohnobe	9
2.2.2.1. Pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>)	9
2.2.2.2. Ogljena kroglica (<i>Hypoxylon fragiforme</i>)	10
2.3 ZAŠČITA LESA	11
2.3.1 Naravna zaščita lesa	12
2.3.1.1 Pravilno ravnanje z lesom	12
2.3.1.2 Konstrukcijske rešitve pri zaščiti lesa	13
2.3.1.3 Biotehnološka zaščita lesa	14
2.3.1.4 Biološki način zaščite	14
2.3.2 Biocidna zaščita lesa	15
2.3.2.1 Biocidni proizvodi za zaščito lesa	17
2.3.2.1.1 Anorganski biocidni proizvodi za zaščito lesa	17
2.3.2.1.2 Organski biocidni proizvodi za zaščito lesa	18

2.4 MODIFIKACIJA LESA	19
2.4.1 Modifikacija lesa z DMDHEU	19
2.4.2 Uporaba modificiranega lesa.....	22
2.4.3 Fungicidne lastnosti modificiranega lesa	23
2.4.3.1 Izguba mase.....	23
2.4.3.2 Mehanske lastnosti	23
2.4.3.3 Dimenzijska stabilnost	24
2.4.3.4 Odpornost proti glivam	24
3 MATERIALI IN METODE	25
3.1 MATERIALI.....	25
3.1.1. Priprava vzorcev	25
3.1.2 Uporabljene vrste gliv	25
3.2 METODE	26
3.2.1 Modifikacija vzorcev	26
3.2.2 Določanje navzema.....	26
3.2.3 Določanje odpornosti na glive	27
3.2.4 Izvedba poskusa.....	27
4 REZULTATI	29
4.1 MOKRI NAVZEM MODIFIKACIJSKEGA SREDSTVA.....	29
4.2 DOLOČANJE ODPORNOSTI LESA PROTI LESNIM GLIVAM.....	30
4.2.1 Odpornost modificiranega lesa proti navadni tramovki (<i>G. trabeum</i>).....	30
4.2.2 Odpornost modificiranega lesa proti beli hišni gobi (<i>A. vaillantii</i>)	32
4.2.3 Odpornost modificiranega lesa proti pisani ploskocevki (<i>T. versicolor</i>)	34
4.1.4 Odpornost modificiranega lesa proti ogljeni kroglici (<i>H. fragiforme</i>).....	36
5 RAZPRAVA IN SKLEP	38
5.1 RAZPRAVA	38
5.2 SKLEP.....	40
6 POVZETEK.....	41
7 VIRI.....	42

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje ogroženosti (SIST EN 335 - 1/2, 2006)	4
Preglednica 2: Nekateri fizikalni in kemijski lastnosti vodotopne smole DMDHEU (Zydex, 2002)	20
Preglednica 3: Glive razkrojevalke lesa, uporabljene pri eksperimentalnem delu (Raspor in sod., 1995)	25
Preglednica 4: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev (n=5), izpostavljenih navadni tramovki (<i>G. trabeum</i>)	30
Preglednica 5: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev (n=5), izpostavljenih beli hišni gobi (<i>A. vaillantii</i>)	32
Preglednica 6: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev (n=5), izpostavljenih pisani ploskocevkki (<i>T. versicolor</i>)	34
Preglednica 7: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev (n=5), izpostavljenih ogljeni kroglici (<i>H. fragiforme</i>)	36

KAZALO SLIK

Slika 1: Trosnjaki navadne tramovke (<i>G. trabeum</i>)	7
Slika 2: Bela hišna goba (<i>A. vaillantii</i>)	8
Slika 3: Trosnjaki pisane ploskocevke (<i>T. versicolor</i>)	10
Slika 4: Trosnjaki ogljene kroglice (<i>H. fragiforme</i>)	11
Slika 5: Ravnotežne reakcije N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami celuloze in med seboj (Petersen, 1985; Vončina in sod., 2002)	21
Slika 6: Mokri navzem modifikacijskega sredstva (n=25)	29
Slika 7: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev smrekovine (n=5), izpostavljenih navadni tramovki (<i>G. trabeum</i>)	31
Slika 8: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev bukovine (n=5), izpostavljenih navadni tramovki (<i>G. trabeum</i>)	31
Slika 9: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev smrekovine (n=5), izpostavljenih beli hišni gobi (<i>A. vaillantii</i>)	33
Slika 10: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev bukovine (n=5), izpostavljenih beli hišni gobi (<i>A. vaillantii</i>)	33
Slika 11: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev smrekovine (n=5), izpostavljenih pisani ploskocevki (<i>T. versicolor</i>)	35
Slika 12: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev bukovine (n=5), izpostavljenih pisani ploskocevki (<i>T. versicolor</i>)	35
Slika 13: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev smrekovine (n=5), izpostavljenih ogljeni kroglici (<i>H. fragiforme</i>)	37
Slika 14: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev bukovine (n=5), izpostavljenih ogljeni kroglici (<i>H. fragiforme</i>)	37

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Gt2	Gliva navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)
Pv	Gliva bela hišna goba (<i>Antodia vaillantii</i>)
Cp	Gliva kletna goba (<i>Coniophora puteana</i>)
Tv	Gliva pisana ploskocevkica (<i>Trametes versicolor</i>)
Hf	Gliva ogljena kroglica (<i>Hypoxylon fragiforme</i>)
DMDHEU	1,3-bis (hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon
Meldur	Meldur DMES (proizvaja Melamin Kočevje)

1 UVOD

Les je naravni material, ki je del žive narave in je razgradljiv. Podvržen je neživim (abiotičnim) in živim (biotičnim) dejavnikom razkroja. Abiotični dejavniki na les delujejo mehansko, kemijsko in fizikalno. Fizikalni dejavniki so visoke in nizke temperature, veter, voda, vlaga, žarki UV itd; kemijski pa oksidacija, sprememba vrednosti pH, slanost ... Zaradi delovanja teh dejavnikov se lesu poslabšajo mehanske lastnosti. Med najpomembnejše abiotične uničevalce lesa uvrščamo ogenj. Biotični dejavniki so organizmi, ki se prehranjujejo z lesom ali pa ga neposredno potrebujejo za preživetje. Te organizme lahko razdelimo v tri glavne skupine: insekti, bakterije in glive. V našem podnebnem pasu največ škode povzročajo lesne glive.

Zaradi velike razširjenosti uporabljamo les za različne namene in ga izpostavljam različnim razmeram. Pogoji uporabe lahko bistveno vplivajo na življenjsko dobo lesnih izdelkov. Zaščita lesa se vse bolj izpopolnjuje in spreminja glede na tradicionalne metode, ki so temeljile na »zastrupljanju lesa« za škodljivce. Uveljavljajo se postopki, ki povzročajo manjše tveganje za okolje in ljudi, kot so: izbira bolj naravno odpornih vrst, uporaba biološko razgradljivih biocidov; ustrežnejše konstrukcijske rešitve. Tam pa, kjer to ni mogoče, se uporablja razna zaščitna sredstva, vendar pod izostrenimi okoljskimi pogoji. Če je lesni izdelek v stiku z zemljo, tudi s temi postopki ne bomo trajno zaščitili lesa, lahko pa mu znatno podaljšamo življenjsko dobo.

V Sloveniji v veliki meri uporabljamo les manj odpornih drevesnih vrst, kot so smrekovina, jelovina in bukovina. Zato je potrebno izdelke za trajnejšo uporabo dodatno zaščititi. Zaščitno sredstvo mora biti učinkovito proti biotičnim dejavnikom, obenem ne sme ogrožati okolja in človeka. Zaostreni okoljevarstveni pogoji so pripeljali razvoj zaščite lesa do modifikacije lesa. Postopek modifikacije je zasnovan tako, da se spremeni struktura osnovnih gradnikov celične stene (celuloza, hemiceluloza, lignin), ki so glavni razlog za specifične fizikalne in kemične lastnosti lesa. Z modifikacijo lesa dosežemo večjo odpornost proti biotičnim in abiotičnim dejavnikom razkroja. Prednost modificiranega lesa se pokaže tudi na koncu življenjske dobe

izdelka, saj je mogoče varno uničenje izdelka z enostavno predelavo, ki je cenejša in ima manjši vpliv na onesnaževanje okolja.

V diplomski nalogi smo proučili kemično modifikacijo lesa s sredstvom na osnovi N-metilolnih spojin. To sredstvo je bil Meldur EXP DMES (v nadaljevanju Meldur). Glavna komponenta sredstva Meldur je derivat imadizola-dihidroksidimetiloletilen sečnina (DMDHEU – kratica angleškega imena).

Namen diplomske naloge je bil preveriti fungicidne lastnosti smrekovine in bukovine, modificirane s sredstvom Meldur.

2 PREGLED OBJAV

2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les je naravni material, organskega izvora in je izpostavljen biotičnim in abiotičnim dejavnikom razkroja. Kljub temu pa nam lahko lesni izdelki dolgo služijo, če jih ustrezno obdelamo, vgradimo in vzdržujemo. Na odpornost lesa bistveno vpliva čas sečnje in spravila lesa iz gozda. S tem zmanjšamo dovzetnost lesa na biotične dejavnike razkroja. Tudi na skladišču je les izpostavljen biotičnim in abiotičnim dejavnikom razkroja.

Trajnost lesa lahko povečamo na več načinov. Eden iz med njih je vsekakor pravilna izbira drevesne vrste in z njo povezana naravna zaščita. Druga možnost pa je kemična zaščita z modifikacijo. Vrsto modifikacijskega sredstva in sam postopek modifikacije izberemo glede na naravo lesa in mesta uporabe. Pri tem si pomagamo z evropskimi standardi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335 – 1/2, 2006) (preglednica 1).

Za vsak razred so značilni škodljivci, ki ga ogrožajo glede na izpostavitvev. Zato vsak razred izpostavitve zahteva drugačno stopnjo zaščite proti potencialnim škodljivcem in glede na mesto uporabe (preglednica 1).

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje ogroženosti (SIST EN 335 - 1/2, 2006)

Razred uporabe	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 ali 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 morsko 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

2.2 GLIVE RAZKROJEVALKE LESA

Glive (Fungi) povzročajo v gospodarstvu veliko škode, ker razkrajajo lesne izdelke. Najdemo jih v vseh ekosistemih, tako na kopnem, v vodi in zraku (spore) (Eaton in Hale, 1993). So heterotrofni organizmi, ki se hranijo z organskimi snovmi (Pohleven in Petrič, 1992). Preživljajo se lahko kot zajedavke (paraziti), simbionti (mikoriza) ali pa se hranijo z razkrojem mrtvih organizmov kot razkrojevalke (saprofiti) (Benko in sod., 1987). Razgradnja lesa poteka tako, da glive z ustreznimi encimi hidrolizirajo sestavine olesenele celične stene. Na splošno velja, da je prodor hif v celično steno bolj kemični kot mehanski proces. Na začetku hife prodirajo v celico preko pikenj, parenhima in prevajalnih elementov. V kasnejših fazah pa si same ustvarjajo prehode (Eaton in Hale, 1993). Zaradi razkrojenosti lesa ti prehodi postanejo lažji. Tako les sčasoma spremeni svojo naravno barvo, začne pokati in razpadati. Razgrajene produkte pa glive črpajo za svojo rast in razvoj.

Prave glive razvrščamo v pet taksonomskih razredov. Za lesarstvo so pomembni predvsem trije (Gorše, 2005):

- *Ascomycotina* (zaprtotrosnice – spore so zaprte v asku),
- *Basidiomycotina* (prostotrosnice – spore se tvorijo prosto na bazidiju),
- *Deuteromycotina* (nepopolna gliva, pri kateri še ni znan spolni stadij).

Vsa živa bitja potrebujejo določene razmere za rast. Tako tudi glive potrebujejo za rast ugodno klimo (temperatura, vlaga, svetloba in zrak), zelo pomemben pa je tudi substrat, ki ima primerno hranilno vrednost. Če so te razmere optimalne, potem gliva z rastjo hitro napreduje. V kolikor je samo eden izmet teh dejavnikov neustrezen, gliva upočasni svoj razvoj ali celo odmre. Znano je, da se glive ne razvijajo v določenih pogojih, kar upoštevamo pri ukrepih naravne zaščite.

Lesne glive povzročajo v lesu številne kemične in fizikalne spremembe, ki se kažejo v razkroju lesa (trohnenje), zaradi česar les izgublja naravne lastnosti. Okužba lesa z glivami se najprej pokaže po spremembi naravne barve lesa. Na osnovi karakterističnih poškodb lesa lahko določimo skupine gliv, ki te spremembe povzročajo.

Delimo jih na:

- glive povzročiteljice rjave ali destruktivne trohnobe,
- glive povzročiteljice bele ali korozivne trohnobe in piravosti,
- glive mehke trohnobe,
- modrivke in
- glive plesni, povzročiteljice površinskih sprememb barve.

2.2.1 Značilnosti gliv povzročiteljic rjave trohnobe

Glive, ki povzročajo rjavo trohno, označujemo za prave razkrojevalke lesa. Pogosteje okužijo les iglavcev kot listavcev, kjer razgrajujejo celulozo in hemicelulozo, medtem ko ostane lignin skoraj nerazkrojen. Les zaradi pribitka oksidirane lignina postane rdečkastorjave do temnorjave barve. Študije so pokazale, da obstaja 106 vrst gliv, ki povzročajo rjavo trohno (Eaton in Hale, 1993; Humar in Pohleven, 2000).

Nekatere predstavnice so:

- kletna goba (*Coniophora puteana*);
- bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*);
- siva hišna goba (*Serpula lacrymans*);
- navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*).

2.2.1.1 Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

Navadna tramovka je zelo razširjena v Evropi, Avstraliji, Novi Zelandiji, Afriki in Severni Ameriki. Okužuje lesove iglavcev (smreka, bor) in lesove nekaterih listavcev (bukev, robinija). Najdemo jo na lesnih konstrukcijah, ostrejših, mostovih, okenskih okvirjih, včasih tudi na drogovih in pragovih. Aktivni trosnjaki so rumenorjave barve, lamele in pore imajo nepravilne oblike in razpored. V začetku je klobuk temnorumen, sčasoma potemni, oziroma zbledi (slika 1).

Optimalne razmere za razvoj je temperatura med 30 in 35 °C. Spore ohranjajo kaljivost v suhem stanju tudi po enem letu. Ob navlažitvi spore vzklijejo po enem do dveh dneh. Micelij je odporen na visoke temperature, vendar pa pri 69 °C odmre v eni uri. Navadna tramovka

povzroča rjavo prizmatično trohnobo, podobno ostalim vrstam *Gloeophyllum*. Les ponavadi v notranjosti popolnoma strohni, medtem ko zunanji del ostane nedotaknjen. Je zelo pogosta in nevarna razkrojevalka stavbnega in gradbenega lesa (Benko in sod., 1987).



Slika 1: Trosnjaki navadne tramovke (*G. trabeum*),

2.2.1.2 Bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*)

Bela hišna goba okužuje vlažen les iglavcev, redkeje listavcev. Najdemo jo v osrednji in severni Evropi. Razkrajja predvsem izdelke v vlažnih prostorih in tudi les, ki je v stiku z zemljo (rudniki). Veliko škode povzroča na tehničnem lesu. Bela hišna goba povzroča rjavo destruktivno trohnobo. Ob okužbi les hitro izgubi upogibno trdnost, udarna žilavost pa se močno zniža že ob majhni izgubi mase. Na spodnji strani lesa se na površini pojavi belo podgobje. Iz podgobja se razvijejo rizomorfi, ki imajo premer do 4 mm in ostanejo beli in prožni tudi, ko gliva ostari. Trosnjak je različnih velikosti in prerašča površino kot blazina. Na vodoravni površini so trosnice obrnjene navzgor. Barva trosnjakov se s starostjo spreminja. Na začetku so beli, kasneje pa so rumenkasto do opečno rdeči. Trosnica je sestavljena iz cevčic nepravilnih oblik (slika 2). Bazidij z ledvičastimi bazidosporami se razvije na himeniju. (Benko in sod., 1987).

Optimalne razmere rasti so temperatura 27 °C in 40 % relativne zračne vlažnosti. Raste v temperaturnem območju med 3 in 36 °C. Pri optimalni temperaturi zraste tudi do 12,5 mm na dan. Posebno ji prija, če se na lesu pojavlja vlaga v obliki kapljic. Zelo dobro prenaša izsušitev. Gliva lahko še po petih letih sušnega obdobja zopet prične z rastjo, če vlažnost lesa

ponovno doseže 40 % (Unger in sod., 2001). Les pa v laboratorijskih razmerah izgubi tudi do 41 % prvotne mase (Benko in sod., 1987).



Slika 2: Bela hišna goba (*A. vaillantii*)

2.2.1.3 Kletna goba (*Coniophora puteana*)

Kletna goba okužuje vgrajen les v novih zgradbah, pri čemer ne moremo izključiti starih stavb, drogov, pragov, jamskega lesa in tudi hlodovine, ki dlje časa leži na tleh. Najdemo jo tudi v gozdu na panjih. Okužuje iglavce in listavce. Z rizomorfi lahko prodre tudi v opeko in beton ter povzroči njun razpad. Glede na povzročeno škodo jo lahko primerjamo s sivo hišno gobo. Večkrat kletna goba pripravi pot uničevalnemu delu solzivke.

Podgobje razvije na okuženem lesu ali pa po vlažnih stenah. Na začetku je bele barve, nato pa rumenorjave, v zadnjih fazah pa črnkastorjave barve. Rizomorfi so črni, koreninasti in se težko ločijo od podlage. Trosnjaki se razvijejo zelo redko, kar je tudi razlog za pozno odkritje okužbe. So kožasti ter okroglaste ali jajčaste oblike. Sprva so bledorumeni, nato temnorjavi in se težko odstranijo z okuženega lesa. Trosovnice so bradavičaste, trosi pa jajčasti in večji kot pri sivi hišni gobi.

Najugodnejše razmere za razvoj podgobja so temperature od 22 do 24 °C ter visoka lesna vlažnost med 50 in 60 %. Zelo je odporna na ekstremno nizke temperature in vzdrži celo do -30 °C, hitro pa propade ob osušitvi in ne oživi, če se les ponovno navlaži. Povzroča

temnorjavo, destruktivno trohnobo lesa iglavcev in listavcev s prizmatično razpokanostjo. (Benko in sod., 1987).

2.2.2 Značilnosti gliv povzročiteljic bele trohnobe

Razkroj gliv bele korozivne trohnobe je usmerjen predvsem v razgradnjo lignina. Vendar te glive razkrajajo deloma tudi celulozo in hemicelulozo. Poznamo simultane in selektivne delignifikatorke. Ta vrsta trohnobe je značilna predvsem za listavce. Pri razgradnji lignina sodelujejo lignolitični encimi, kot je lignolitična oksigenaza in preoksidaza. Pri tem procesu razgradnje postaja les svetlejši, ker v njem ostaja celuloza. Začne se vlaknasto cepiti. Pri neenakomerni beli trohnobi (piravosti) opazimo v okuženem lesu še tipične temne črte. Te črte ločujejo področje z različno stopnjo razkroja. Pri razkroju lesa glive oslabijo njegove mehanske lastnosti. Tako v laboratorijskih razmerah les v štirih mesecih izgubi do 35 % mehanskih lastnosti. Tlačna trdnost se zmanjša za 10 %, torzijska pa do 18 % (Seifert, 1968).

Nekatere predstavnice bele trohnobe so:

- pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*);
- ogljena kroglica (*Hypoxylon fragiforme*);
- pahljačica (*Schizophyllum commune*);
- sploščena pološčenka (*Ganoderma applanatum*).

2.2.2.1. Pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*)

Pisana ploskocevka spada med najbolj razširjene vrste na svetu. Najdemo jo na jamskem lesu, štorih, ograjah, pragovih, drogovih ... Pogosteje se pojavlja na lesovih listavcev (les bukve, hrasta, kostanja, robinija), redkeje pa na iglavcih (les smreke, bora). Pisana ploskocevka povzroča belo trohnobo in razkrajja pretežno notranjost lesa. Gliva pri razvoju intenzivneje razgrajuje lignin, deloma tudi celulozo in hemicelulozo. Na začetku okužbe se na lesu pojavijo bele lise, kasneje pa postane les povsem bel in izgubi precej svoje mase. Odporna je na dolgotrajne visoke temperature. Optimalna temperatura rasti je 30 °C, maksimalna pa do 38 °C. Za pisano ploskocevko je značilno, da izjemno hitro razkroji bukovino (Benko in sod., 1987).

Trosnjaki so najpogosteje konzolaste oblike različnih barv v izrazitih pasovih. Lahko so beli, rumeni, rjavi, rdečkasti, sivkasti ali črni. Z zgornje strani so drobno dlakavi. Ponavadi so kožasti in gladki, redko so debelejši od 1 mm (slika 3).



Slika 3: Trosnjaki pisane ploskocevke (*T. versicolor*)

2.2.2.2. Ogljena kroglica (*Hypoxylon fragiforme*)

Ogljena kroglica je zelo pogosta razkrojevalka lesa listavcev v Evropi in Severni Ameriki. Spada med tipične saprofitske glive in okuži odmrle veje kmalu po tem, ko se odlomijo, oz. ko odmrejo. Plodišča najpogosteje vidimo na lubju vej bukve, včasih pa tudi na vejah jelše, breze, gabra in hrasta. Kljub temu da gliva spada med zaprtotrosnice, zelo dobro razkraja les (slika 4). Uvrščamo jo med glive bele trohnobe in je tudi ena izmet povzročiteljic piravosti. Ta vrsta peritecijskih ima kopaste, sestavljene trosnjake, ki so brez beta. Plodišča (stomata) ogljene kroglice zrastejo med junijem in novembrom. So hemisferične, pogosto celo sferične oblike. Pojavljajo se posamično ali pa v večjih in manjših skupinah. Često je celotna površina veje pokrita s trosnjaki. Mladi so sive barve, kasneje za kratek čas postanejo roza-rdeče, zrela plodišča pa so temno rjave barve. Zanimivo je, da je tudi ta gliva, podobno kot številne druge, uporabna v zdravilne namene (Humar, 2009).



Slika 4: Trosnjaki ogljene kroglice (*H. fragiforme*)

2.3 ZAŠČITA LESA

Zaščita lesa je interdisciplinarna veda, ki preučuje zaščitna sredstva ter učinkovite in dejanske ukrepe povečanja trajnosti lesa in lesnih izdelkov. Za učinkovito zaščito lesa moramo poznati anatomsko in kemično zgradbo lesa, lesne škodljivce ter druge škodljive vplive kakor tudi kemične in nekemične postopke zaščite lesa. Pri kemični zaščiti si prizadevamo, da je zaščitno sredstvo čim cenejše in okolju prijazno, postopek pa enostaven in poceni. O zaščiti lesa govorimo vse od poseka lesa v gozdu do njegove končne uporabe. Ker je les ves čas ogrožen, vendar v različnih fazah predelave različno intenzivno, so potrebni tudi različni zaščitni ukrepi. Če je le mogoče, naj bi se pri zaščiti izogibali uporabi biocidnih proizvodov – insekticidov in fungicidov. Nekemični ukrepi imajo prednost pred kemičnim, kar bo v prihodnje še bolj aktualno, ko se bodo pogoji varstva okolja še zaostriili. Okoljska ozaveščenost zahteva razvoj in uveljavljanje naravne zaščite ter raziskave novih, neškodljivih zaščitnih sredstev, ki bi delovala čim bolj selektivno na škodljivce, hkrati pa bi bila biološko razgradljiva (Pohleven in Petrič, 1992). Z ustreznimi naravnimi postopki lahko preprečimo ali pa vsaj upočasnimo proces propadanja lesa in s tem prihranimo znatna finančna sredstva. Zelo pomemben pa je tudi okoljski vidik naravne zaščite lesa. Trajnost lesa pa najbolj učinkovito podaljšamo z ustrežno konstrukcijsko, pa tudi s kemično zaščito.

Kemične zaščite lesa pa povsem le ne bo mogoče nadomestiti z naravnimi ukrepi, kot so konstrukcijske rešitve ali naravna sredstva. Zato v svetu potekajo intenzivne raziskave z namenom, da bi se razvila okolju primerna zaščitna sredstva. Ta sredstva naj bi ustrezala zahtevnejšim okoljskim standardom ter hkrati zadovoljila ekonomsko opravičenost zaščite.

Raziskave v svetu na področju zaščite lesa tako intenzivno potekajo predvsem na dveh smereh, in sicer (Pohleven in Petrič, 1992):

- razvoj in uveljavljanje biološke zaščite;
- razvijanje novih okoljskih ustrežnejših kemičnih sredstev in postopkov zaščite.

2.3.1 Naravna zaščita lesa

S pojmom naravna zaščita lesa označujemo postopke, ki na naraven način, brez kemikalij, varujejo les pred škodljivci. Kot naravno zaščito lahko najprej omenimo pravilno ravnanje z lesom in šele nato druge biološke postopke, ki so bolj zapleteni in v določeni meri pomenijo poseg v okolje. Z biološkimi načini zaščite ne dosežemo popolne zaščite lesa, ampak škodljivcem preprečujemo, da bi v lesu nastale razmere, ki bi bile ugodne za razvoj škodljivcev. Zaščita je potrebna povsod tam, kjer se les predeluje in uporablja. Kvaliteta in izkoristek lesne mase sta v veliki meri odvisna od preventivne zaščite lesa že v gozdu.

2.3.1.1 Pravilno ravnanje z lesom

a) Zaščita lesa v gozdu

Zaščita lesa se začne že v času rasti v gozdu. Že takrat je drevo izpostavljeno različnim škodljivim dejavnikom, od katerih je odvisna poznejša kvaliteta lesne mase. Napadena in poškodovana drevesa podremo in jih takoj odstranimo iz gozda, da se škodljivci in bolezni ne bi mogle širiti na zdrava drevesa.

Pri poseku je zelo pomembno čas sečnje. Najprimernejša je tako imenovana zimska sečnja, ki traja od novembra do konca marca. Takrat so klimatski pogoji za razvoj gliv ali napada insektov bistveno zmanjšani zaradi nizkih temperatur, les pa vsebuje manj vode in topnih hranilnih snovi.

Preventivni ukrep je tudi lupljenje lesa iglavcev, kajti pri tem odstranimo lubje in morebitne insekte v njem. S tem dosežemo, da se celice, ki vsebujejo hranljive snovi, hitro osušijo. Tako so zagotovljeni pogoji, pri katerih škodljivci ne napadejo lesa. Eden od ukrepov je pravilno zlaganje okleščenega vejevja ter odstranjevanje lubja. Če je le mogoče, tak odpad tudi sežgemo. To velja predvsem za iglavce.

Po poseku je potrebno hlodovino čim prej spraviti iz gozda. Če to ni mogoče, moramo poiskati primerno skladišče, ki mora biti v senci. Hlodovina mora biti dvignjena 50 cm od tal, čela pa premazana s posebno pasto.

V bližini takih skladišč proti insektom postavimo preventivne pasti, ki jih opremimo s feromonsko vabo. S tem zmanjšujemo število podlubnikov (Kervina – Hamović, 1990).

b) Zaščita na skladiščih

Na lesnih skladiščih, ki so v veliki meri postavljena v same žagske obrate, se kopičijo večje količine lesa. Ta les je v obliki hlodov in sortimentov. Les, ki čaka na razrez, leži na prostem in je izpostavljen vsem klimatskim dejavnikom in lesnim škodljivcem (glivam modrivkam, glivam razkrojevalkam in lesnim insektom).

Da ne pride do poškodb, izvajamo naslednje ukrepe zaščite:

- vhodna kontrola prispele hlodovine, kjer ugotavljamo okuženost lesa z glivami ali insekti. Poškodovan les najprej razrežemo in odstranimo na primerno mesto v skladišče;
- po razžagovanju hlodovine sortimente zlagamo v skladovnice, hlodovino pa v kupe. Ti morajo biti na podstavkih pravilno razporejeni in ne preveč skupaj;
- opravljamo higienske preglede na samih skladiščih, ko ugotavljamo čistočo pod zložaji in odstranjujemo lubje, lesne ostanke. Poškodovan les najprej razrežemo in odpravimo;
- skladišče mora biti postavljeno na suhem in zračnem prostoru. Urejen mora biti tudi odtok vode;
- hlodovino lahko zaščitimo tudi z vlaženjem, ki mora biti konstantno in temeljito;
- za zatiranje insektov uporabljamo lovne feromonske pasti;
- še posebno pozornost moramo posvetiti požarni varnosti skladišča.

2.3.1.2 Konstrukcijske rešitve pri zaščiti lesa

Konstrukcijske rešitve pri vgradnji lesa morajo biti takšne, da bo les čim bolj zaščiten pred zunanjimi vplivi in škodljivci. Pomembno je preprečiti vlaženje in direkten kontakt lesa z zemljo in vodo (podstavki, kvalitetna kritina, izolacija, odvod meteornih vod). Vgrajevanje

nepoškodovanega in suhega lesa, kontrola vgrajenega lesa ter pregled lesnih izdelkov preden jih vnašamo v stavbo so osnovni ukrepi, ki jih izvajamo kadar govorimo o ustreznem ravnanju z lesom.

2.3.1.3 Biotehnološka zaščita lesa

Pri biotehnični zaščiti uporabljamo fizikalne ali pa tudi že kemične metode zaščite. S fizikalnimi načini zaščite privabljamo insekte z zvokom ali s svetlobo in jih ujete nato uničimo. Mehanično jih zatiramo predvsem na manjših površinah, če se pojavijo v manjšem številu. Metodi ne zagotavljata trajne zaščite lesa.

Pri kemičnih metodah biotehnične zaščite uporabljamo naravne snovi. Sredstvo lahko deluje na lesne škodljivce direktno ali indirektno. Na direkten način delujejo raznovrstne naravne substance, ki so ekstrahirane iz rastlin. Pomembno je, da so čim bolj selektivne in biološko razgradljive. Število lesnih insektov lahko zreduciramo tudi z naravnimi ali umetnimi hormonskimi pripravki. Določeni hormon lahko povzroči okvaro razvoja ali pa sterilnost, kar vodi v redukcijo ali propad insektov.

Na indirektnen način lahko deluje razne privablajoče ali ubijajoče kemične snovi, ki so feromoni, s katerimi se žuželke med seboj sporazumevajo. Določene vrste feromonov (spolni in agregacijski) privabljajo partnerja oziroma osebkke iste vrste, da se združujejo. Na osnovi naravnih feromonov so znanstveniki sintetizirali umetne z istim učinkom. Te feromonske vabe postavimo v pasti, kjer nato ujete insekte uničimo (Pohleven in Petrič, 1992; Pohleven, 1993).

2.3.1.4 Biološki način zaščite

Pri biološki zaščiti uporabljamo naravne sovražnike lesnih insektov, kot so predatorji in zajedavci iz skupine žuželk ter mikroorganizmi (virusi, bakterije in glive), ki povzročajo bolezni. Prednost biološkega zatiranja je v tem, da so ti dejavniki v naravi že prisotni. Potrebno jih je le ugotoviti, podrobneje preučiti in jim omogočiti čim bolj ugodne razmere za razvoj na lesnih škodljivcih. Pri glivah so za zaščito lesa zanimivi predvsem antagonistični odnosi med samimi glivami ali glivami in bakterijami. Les okužimo z glivami ali bakterijami, ki ne razgrajujejo lesa, hkrati pa onemogočijo razvoj pravih razkrojevalkam in nekaterim

insektom. Z biološkimi metodami zaščite moramo zelo pazljivo posegati v naravo, saj lahko tudi na ta način povzročimo nezaželene okoljske spremembe (Pohleven in Petrič, 1992).

2.3.2 Biocidna zaščita lesa

Biocidno zaščito predstavljajo ukrepi umetnega konzerviranja lesa, s katerimi v les vnesemo potrebno količino biocida, ki ščiti les pred škodljivimi dejavniki. Ker je les za številne organizme bivališče in hrana, ga z biocidi prepojimo, da postane zanje strupen ali vsaj odbijajoč. S kemičnimi zaščitnimi sredstvi ščitimo les tam, kjer je najbolj izpostavljen lesnim škodljivcem.

Kemična zaščita pomeni nevarnost za okolje na štirih ravneh, in sicer (Pohleven in Petrič, 1992):

- postopkih proizvodnje zaščitnih sredstev,
- postopkih zaščite lesa,
- uporabi zaščitnega lesa,
- odlaganju odsluženega zaščitnega lesa.

Dobro kemično zaščitno sredstvo za zaščito lesa naj bi imelo naslednje lastnosti (Kervina-Hamović, 1990):

- že v majhnih količinah deluje toksično na lesne škodljivce, ne pa tudi na ljudi, živali in okolje,
- je brez močnega vonja,
- prodira globoko v les in se iz njega ne izpari,
- v les prodira v zadostnih količinah,
- se enakomerno porazdeli po lesu,
- omogoča nadaljnjo površinski obdelavo,
- ne poškoduje ali obarva kovin, stekla, keramike, embalaže,
- ne zvišuje vnetljivost lesa
- ne razpada na škodljive pline,
- ima preprosto uporabo,
- se suši brez ostankov na površini,

- ne rosi površine,
- je stabilen in ima dolgotrajno delovanje (v določenih primerih pa zadostuje kratkotrajno),
- na voljo je v zadostnih količinah in po taki ceni, ki ekonomsko opravičuje zaščito lesa,
- da je uničenje odsluženega zaščitnega lesa enostavno in poceni.

Sredstva, ki bi ustrezala vsem tem zahtevam, ni, izberemo pa tisto, ki najbolj ustreza namenu uporabe.

Pri kemični zaščiti je zelo pomembna globina prodora (penetracija). To je debelina plasti, ki jo zaščitno sredstvo prepoji. Glede na to globino govorimo o:

- površinski zaščiti (do 1 mm),
- zaščiti oboda (1 do 10 mm),
- globinski zaščiti (več kot 10 mm),
- popolni zaščiti (les prepojen v celoti ali vsaj beljavo),
- kasnejši zaščiti (obodna zaščita suhega izdelka, pri katerem se zaščitijo razpoke).

Globina prodora zaščitnega sredstva v lesu je odvisna od:

- vrste lesa,
- vlažnosti lesa,
- delež ranega in kasnega lesa,
- širine branik,
- smeri vlaken,
- deleža beljave,
- hrapavosti površine,
- lastnosti, koncentracije in temperature kemičnega sredstva,
- postopka zaščite.

Navzem ali retencija je količina sredstva, ki ga je les vpil. Izraža se v gramih sredstva na površino enega kvadratnega metra lesa (g/m^2) ali pa v kilogramih sredstva na kubični meter lesa (kg/m^3). Mejna vrednost pa je najmanjša količina kemičnega sredstva, ki še zatira posameznega škodljivca.

Kvaliteta zaščite lesa je odvisna tako od globine penetracije sredstva v les, kakor od navzema (retencije) sredstva. Obe lastnosti sta odvisni od vrste sredstva, postopka zaščite ter vrste in stanje lesa.

2.3.2.1 Biocidni proizvodi za zaščito lesa

Biocidni proizvodi so sestavljeni iz ene ali več aktivnih komponent (biocidov) in transportnega sredstva, ki je lahko voda ali organsko topilo. Poleg tega vsebujejo še druge dodatke, ki zmanjšujejo površinsko napetost, veziva UV absorberje, pigmente ...

Biocidne proizvode ločimo na anorganska in organska. Z vidika obremenitve okolja pa med klasična in novejša.

2.3.2.1.1 Anorganski biocidni proizvodi za zaščito lesa

Uporabo anorganska kemična zaščitna sredstva so topna v vodi, ki je najdostopnejše topilo. Sem spadajo številne anorganske soli. Najbolj razširjene so natrijev klorid (NaCl), bakrove spojine, borove spojine, kromove spojine. Arzenove in fluorove spojine se v skladu z direktivo o biocidih v EU ne smejo več uporabljati za zaščito lesa (BPD, 1998).

Navadno se anorganske učinkovine ne uporabljajo samostojno, temveč se jih med seboj kombinira. Komercialno so najpomembnejši zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin (fungicid) in borovih spojin (insekticidi in sekundarni fungicidi) (Unger in sod., 2001; Humar, 2006).

Prednosti anorganskih zaščitnih sredstev so:

- so v trdni obliki,
- topni v vodi,
- brez vonja,
- nekatere soli so po fiksaciji za človeka neškodljive,
- ne zvišujejo vnetljivost lesa,
- lahko jih uporabljamo za zaščito vlažnega in suhega lesa po vseh znanih postopkih nanašanja in impregniranja,

- njihovo penetracijo lahko določamo s preprostimi kemijskimi metodami,
- površina lesa je po impregnaciji suha in čista,
- večina soli se po fiksaciji ne izpira.

Pomanjkljivosti anorganskih zaščitnih sredstev so:

- pri impregnaciji z vodnimi zaščitnimi sredstvi les nabreka in se po sušenju lahko deformira in razpoka,
- nekatere glive zakisajo podlago ter na ta način povzročijo izpiranje iz lesa,
- nekatere snovi spremenijo naravno barvo lesa in
- odslužen les, impregniran s pripravkom na osnovi As in /ali Cr, povzroča težave po koncu življenske dobe.

2.3.2.1.2 Organski biocidni proizvodi za zaščito lesa

Med najstarejša organska biocidna zaščitna sredstva uvrščamo katran, ki je stranski produkt suhe destilacije lesa. Uporabljali so ga stari Rimljani in Grki za premazovanje ladij (Humar, 2004a). Mednje uvrščamo eno najstarejših industrijskih zaščitnih sredstev kreozotno olje, naftenate, lindan in novejša organska kemična zaščitna sredstva, ki so manj nevarna za okolje in človeka, kot so: piretrini, piretroidi, triazoli, izotiazoloni, karbamati, alkilamonijeve spojine,...

Prednosti organskih sredstev za zaščito lesa so:

- primerna so za vse obstoječe postopke impregnacije,
- primerna si za zaščito pohištva, ker ne povzročajo nabrekanja, zvijanja,
- zaradi organskih topil relativno dobro prodirajo tudi v suh les,
- uporabna so pri enostavnejših postopkih zaščite, kar jim daje širšo uporabno vrednost,
- ciljno delujejo proti škodljivcem in
- izpiranje z vodo je manjše v primerjavi z anorganskimi zaščitnimi pripravki.

Pomanjkljivosti organskih sredstev za zaščito lesa so:

- topna so v organskih topilih, zato so pogosto bolj škodljiva za človeka in okolje (Solvent Emission Directive, 1999),

- zaradi organskih topil so pogosto dražja kot anorganski pripravki (zaradi tega in nove EU zakonodaje, jih proizvajajo tudi obliki vodnih emulzij),
- pogosto so močnega vonja zaradi topil ali aktivne substance,
- so vnetljiva in velikokrat zvišajo gorljivost lesa in
- pogosto preprečujejo naknadno obdelavo (mastna površina).

2.4 MODIFIKACIJA LESA

Modifikacija lesa se je pojavila kot alternativna možnost izboljšanja odpornosti lesa. Le ta naj bi nadomestila kemično zaščito lesa. Modifikacija poteka z različnimi postopki. Vsem tem postopkom je skupno to, da lesu med postopkom modifikacije spremenimo strukturo osnovnih gradnikov celične stene. S spremembo strukture na molekularnem nivoju spremenimo lastnosti lesa. Tako mu izboljšamo dimenzijsko stabilnost, povečamo odpornost proti biološkim škodljivcem ali izboljšamo kakšne druge relevantne lastnosti (Teischinger in Stingl, 2002).

Z encimi omogočimo modifikacijo lesa že pri sobnih pogojih. Encim lakaza, na primer, spremeni strukturo lignina in s povečanjem števila reaktivnih mest ugodno vpliva na rezultate pri vročem stiskanju vlaken. Termična modifikacija temelji na segrevanju lesa v anoksičnih pogojih. Produkt teh procesov je bolj stabilen material z lepšim videzom in povečano odpornostjo proti lesnim škodljivcem. Pri kemični modifikaciji poteče reakcija med kemičnim reagentom in lesnimi strukturami. Večina reagentov reagira s hidroksilnimi (OH) skupinami lesnih polimerov. Najbolj raziskan je trenutno postopek acetiliranja, s katerim je možno bistveno izboljšati nekatere lastnosti lesa.

2.4.1 Modifikacija lesa z DMDHEU

Pri modifikaciji lesa je primarni cilj narediti les odporen in bolj stabilen. Pomembno pa je, da mu čim manj zmanjšamo mehanske lastnosti lesa. Na področju novih postopkov ugotavljamo silovit razvoj. Ena izmed možnih modifikatorjev je tudi vodotopna smola 1,3-bis(hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon. Poznana je kot dimetilol-dihidroksietilenurea

(DMDHEU), ki se v tekstilni industriji že vrsto let uporablja za modifikacijo celuloze v bombažnih tkaninah.

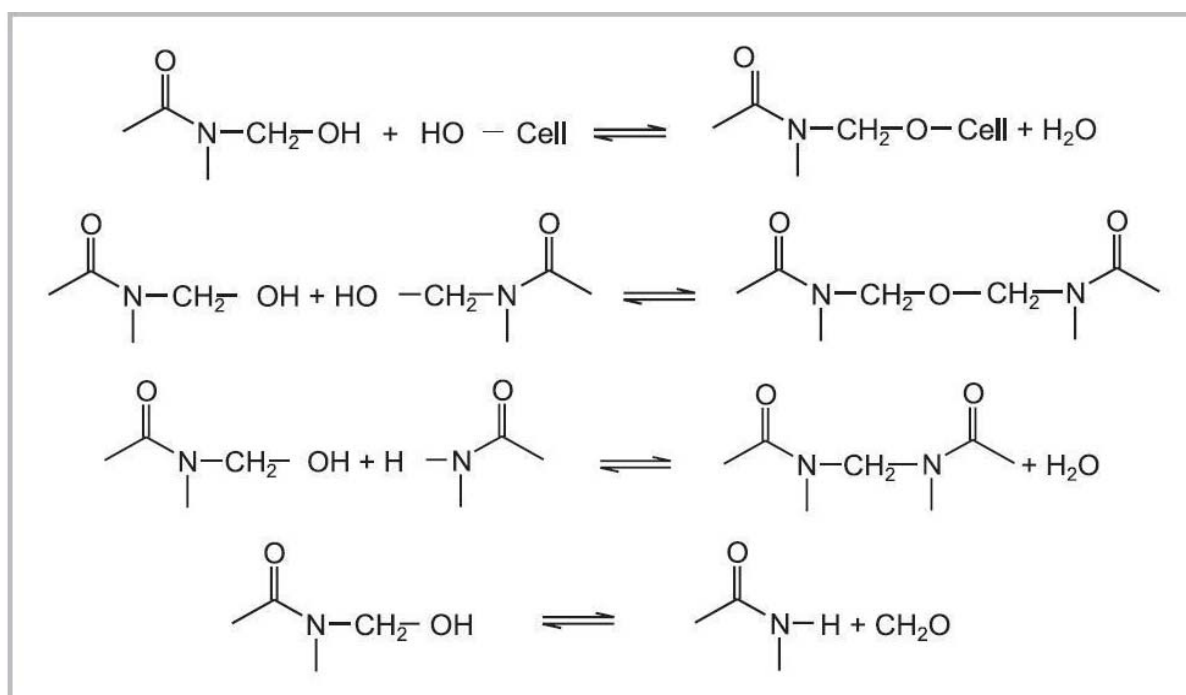
DMDHEU je dokaj novo sredstvo za modifikacijo lesa. Do sedaj so s to smolo proučevali predvsem sorpcijske in dimenzijske lastnosti modificiranega lesa. Trenutno se že odvijajo raziskave na področju odpornosti modificiranega lesa proti biotičnim dejavnikom. Znano je, da je les, modificiran z DMDHEU, delno odporen proti degradaciji, ki jo povzroča UV svetloba (Yusuf in sod., 1994). Tako obdelan les bo potrebno za uporabo v III. in IV. razredu izpostavitve še dodatno zaščititi. Kljub temu bomo zaradi izboljšanega substrata povečali obstojnost in trajnost površinskih premazov. Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti modifikacijskega sredstva DMDHEU so prikazane v preglednici 3.

Preglednica 2: Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti vodotopne smole DMDHEU (Zydex, 2002)

Agregatno stanje pri sobni temperaturi	Tekočina
Vonj	Oster
Videz in barva	Transparentna, rumenkasta
Topnost v vodi	Topna v vseh razmerjih
Vrelišče	> 70 °C
Gostota	1,2 – 1,3 g/ml
Vrednost pH (50 g/L, 30°C)	5
Eksplozivnost	Ni eksplozivna

Kot je prikazano na sliki 5, lahko N-metilolni skupini na mestih ena in tri reagirata s hidroskilnimi skupinami lesa, pri čemer nastanejo etrske vezi (Krause in sod., 2003). V prvi vrstici slike 5 je predstavljena reakcija DMDHEU s celulozo. Do reakcije pride med celulozo in metilolnimi skupinam ter tudi s hidroksilnimi skupinami na mestih 4 in 5. Segrevanje na 70 do 80 °C lahko povzroči zamreženje DMDHEU same s seboj. Tako postane snov v nekaj urah

netopna v vodi (Ashaari in sod., 1990). Pri uporabi celuloze, tretirane z DMDHEU, lahko pride do sproščanja formaldehida, ki nastane zaradi nezreagiranih molekul DMDHEU (slika 5). Prosti formaldehid se lahko tudi zamreži s celulozo, kot rezultat nastanejo metil-eterske vezi. Nezreagirane molekule DMDHEU se lahko s staranjem tudi same zamrežijo (Soljačić in Katović, 1992).



Slika 5: Ravnotežne reakcije N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami celuloze in med seboj (Petersen, 1985; Vončina in sod., 2002)

Na modifikacijo imajo velik vpliv različni parametri, kot so katalizator, temperatura in čas modifikacije. Pomemben parameter je tudi navzem reagenta. Razni avtorji navajajo kot primerne različne katalizatorje. Katalizatorji, ki jih uporabljamo za modifikacijo lesa z DMDHEU, so aluminijev klorid, citronska kislina in tartarska kislina. Tako so Krause in sod., (2003) ugotovili, da je odličen katalizator magnezijev klorid. Z njim so dosegli najnižjo protikrčitevno učinkovitost (ASE) modificiranega lesa. Žal pa je magnezijev klorid hidrofilen, kar pomeni, da je les obdelan v večjih koncentracijah, dosega višjo ravnovesno vlažnost. Magnezijev klorid med postopkom modifikacije z DMDHEU zmanjša tudi mehanske lastnosti modificiranega lesa. Pri povišani temperaturi pride do hitrejše reakcije med

hidroksilnimi skupinami lesa in DMDHEU. Najbolj pogosto poteka modifikacija med 80 in 175 °C. Modifikacija z DMDHEU običajno poteče v 16 do 24 urah (Militz, 1993; Van der Zee in sod., 1998; Krause in sod., 2003).

Za modifikacijo lesa z DMDHEU se najpogosteje uporablja enak postopek kot v tekstilni industriji (Pandey, 1982; Yalinkilic in sod., 1999; Krause in sod., 2003). Najprej se les v komori 30 minut vakuumira, nato prelije z raztopino smole in na koncu vzpostavi normalen zračni tlak. Nato les v komori segrejemo (20 min, 120 °C) ter ga posušimo v vakuumu in dodajamo žveplov dioksid. Tako izpostavljen les pustimo pri tej temperaturi še 12 ur, da se navzame raztopine, zatem pa ga en teden naravno sušimo (Yasuda in Minato, 1994; Yalinkilic in sod., 1999).

2.4.2 Uporaba modificiranega lesa

Industrijska proizvodnja modificiranega lesa se je v Evropi začela v poznih devetdesetih letih. Lesna industrija je s tem dobila nov material, uporaben za vrsto različnih namenov uporabe. Modificiran les lahko služi kot nadomestek tropskim lesnim vrstam, nezaščitenemu in zaščitenemu lesu iglavcev, gradbenim materialom (plastika, kovina, beton) ter kot nov lesni produkt za nove možnosti uporabe.

Glavna prednost modificiranega lesa je manjša higroskopnost in posledično večja dimenzijska stabilnost. V splošnem je modificiran les hidrofoben, z zmanjšanim krčenjem in raztezanjem.

Modificiran les ima veliko uporabno vrednost na prostem: opaži, podi (terase), vrtno pohištvo, okenski okvirji, pergole, zvočne pregrade ... Za uporabo v notranjosti pa se uporablja kot kuhinjsko pohištvo, parket, dekorativne plošče in notranjost savn (Esteves in Pereira, 2009).

Les iglavcev (smreka in bor) se več uporablja za zunanje namene: terase, ograje, vrtno pohištvo, vrata in okna. Les listavcev pa se pretežno uporablja v notranjih prostorih: kuhinjsko pohištvo, parket, opaž (Syrjanen in Kangas, 2000).

Uporabnost lesa določajo predvsem njegove lastnosti: odpornost proti glivam in insektom, dimenzijska stabilnost, mehanske lastnosti ...

2.4.3 Fungicidne lastnosti modificiranega lesa

2.4.3.1 Izguba mase

Izguba mase je ena najbolj opaznih lastnosti pri modifikaciji lesa in se v splošnem uporablja kot merilo za kakovost modifikacije. Z naraščajočo temperaturo modifikacije pride do značilnega zmanjšanja mase lesa, kar pomeni, da je to zanesljiv in koristen podatek o intenzivnosti modifikacije. Temperatura ima večji vpliv na intenzivnost termične obdelave kot čas, ki pomembneje vpliva pri višjih temperaturah (Esteves in Pereira, 2009).

2.4.3.2 Mehanske lastnosti

Ena največjih omejitev modificiranega lesa je zmanjšanje mehanskih lastnosti, kar naredi les neprimeren za večino namenov konstrukcijske uporabe. Največji vpliv na zmanjšanje mehanskih lastnosti ima razgradnja hemiceluloze. Znatno vpliv pa bi lahko imela tudi kristalizacija amorfnе celuloze. Upogibna trdnost in modul elastičnosti sta lastnosti, na kateri ima modifikacija največji vpliv. Poslabšanje mehanskih lastnosti je odvisno od lesne vrste in pogojev modifikacije (čas, temperatura, medij ...) Upogibna trdnost, tako kot večina mehanskih lastnosti, se z naraščajočo temperaturo zmanjšuje, predvsem nad 200 °C. Vrednosti so od 10 do 50 % za upogibno trdnost in od 10 do 20 % za modul elastičnosti. Ugotovljeno je bilo zmanjšanje tlačne trdnosti vzporedno z vlakni. Trdota po Brinellu vzporedno z vlakni se je izboljšala kar za 48 %, pravokotno na vlakna pa 5 %. Proces modifikacije povzroči zmanjšanje gostote lesa do 20 %, odvisno od časa in temperature procesa. Vzrok zmanjšanja gostote je predvsem razgradnja hemiceluloze v hlapne produkte in izhlapevanje ekstraktivov. Zmanjša se tudi razslojna trdnost in krhkost (Esteves in Pereira, 2009).

2.4.3.3 Dimenzijska stabilnost

Modificiranemu lesu se bistveno zmanjša higroskopnost, ki ima velik vpliv na dimenzijsko stabilnost in odpornost lesa. Za vrednotenje dimenzijske stabilnosti se uporablja ASE (Anti shrinking efficiency – protikrčitvena učinkovitost), ki predstavlja razliko v krčenju modificiranega in nemodificiranega lesa. Največji vpliv na dimenzijsko stabilnost imata temperatura in medij, prav tako so razlike glede na lesno vrsto in orientiranost vzorcev. ASE vrednosti so višje v tangencialni smeri v primerjavi z radialno snovjo (Esteves in Pereira, 2009).

2.4.3.4 Odpornost proti glivam

Odpornost modificiranega lesa se lahko bistveno izboljša. Les neodpornih iglavcev, ki spada v četrti ali peti razred ogroženosti, lahko po modifikaciji uvrstimo v razrede od 2 do 4, v nekaterih primerih celo v prvega. To je odvisno od temperature in časa trajanja procesa (Raggers, 2007).

Tjeerdsma in sodelavci (1998b) so ugotovili, da se odpornost lesa najbolj poveča proti rjavi trohnobi, nekoliko slabše pa proti beli in mehki trohnobi. Zavedati se moramo, da lahko z visoko temperaturo modifikacije zelo izboljšamo odpornost lesa, vendar se temu primerno poslabšajo mehanske lastnosti. Proces modifikacije lahko prilagodimo tako, da dobimo les z dobrimi mehanskimi lastnostmi, dimenzijsko stabilnostjo ali odpornostjo, odvisno od namena uporabe.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1. Priprava vzorcev

Pri testu odpornosti modificiranega lesa smo uporabili smrekovino (*Picea abies*) in bukovino (*Fagus sylvatica*). Uporabili smo zračno suh les, iz katerega smo našagali vzorce velikosti 50 mm × 25 mm × 15 mm. Vzorci so bili orientirani, enotne pravilne strukture, brez vidnih napak in grč. Smrekovi vzorci so bili brez smolnih žepkov. Vse vzorce smo tudi obrusili. Izdelali smo 400 vzorcev, od katerih smo jih 200 vzeli za kontrolo. Vse smo najprej oštevilčili in jih posušili do absolutno suhega stanja na temperaturi (103 ± 2 °C, 24 ur). Suhim vzorcem smo s tehtanjem določili absolutno maso.

3.1.2 Uporabljene vrste gliv

Pri testu smo uporabili pet vrst lesnih gliv. Navadna tramovka (*G. trabeum*), bela hišna goba (*A. vaillantii*) in kletna goba (*C. puteana*) povzročajo rjavo trohnobo. Pisana ploskocevka (*T. versicolor*) in ogljena kroglica (*H. fragiforme*) pa povzročata belo trohnobo. Odpornost modificiranega lesa smo testirali po modificiranem standardu SIST EN 113 (1995).

Preglednica 3: Glive razkrojevalke lesa, uporabljene pri eksperimentalnem delu (Raspor in sod., 1995)

Latinsko ime	Slovensko ime	Oznaka	Trohnoaba
<i>G. trabeum</i>	navadna tramovka	Gt2	rjava
<i>A. vaillantii</i>	bela hišna goba	Pv	rjava
<i>C. puteana</i>	kletna goba	Cp	rjava
<i>T. versicolor</i>	pisana ploskocevka	Tv	bela
<i>H. fragiforme</i>	ogljena kroglica	Hf	bela

Kulture gliv, ki smo jih uporabljali za test, smo dobili iz trajne zbirke gliv na Katedri za patologijo in zaščito lesa, na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete.

3.2 METODE

3.2.1 Modifikacija vzorcev

Vzorci smo modificirali s 5 in 10 % raztopino modifikacijskega sredstva Meldur. Postopek je potekal tri ure. Eno uro smo vzorce namakali pri 95 % vakuumu, nato pa še dve uri pri normalnem tlaku. Vzorce smo nato na zraku osušili na vlažnost pod 25 % in jih nato pri 95 % vakuumu počasi segreli na 150 °C ali 170 °C. Ko smo dosegli želeno temperaturo, smo jo vzdrževali tri ure. Po končanem hlajenju smo vzorce stehali in gravimetrično določili navzem modificiranega sredstva.

3.2.2 Določanje navzema

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki jo les vpije pri postopku obdelave in ga izražamo v enotah, ki jih določa oblika lesenega izdelka. Poznamo suhi in mokri navzem. Suhi navzem se določa potem, ko je topilo izhlapelo. Mokri navzem pa se določa takoj po impregnaciji in predstavlja celotno količino navzetega zaščitnega pripravka. Mokri navzem smo določili gravimetrično, s pomočjo spodnje formule (1).

$$r^{(v)} = (m_2 - m_1) / V \text{ [kg / m}^3\text{]} \quad \dots(1)$$

Kjer je:

- $r^{(v)}$mokri navzem zaščitnega pripravka na volumen lesa
- m_1masa vzorca pred impregniranjem [kg];
- m_0masa vzorca po impregniranju [kg];
- Vvolumen vzorca [m³];

3.2.3 Določanje odpornosti na glive

Fungicidne lastnosti modificiranega lesa smo ugotavljali po standardu SIST EN 113 (1995). Ta metoda temelji na določanju izgube mase lesih vzorcev, ki so izpostavljeni lesnim glivam. Namenjen je predvsem ugotavljanju fungicidne učinkovitosti zaščitnega sredstva na glive - prave razkrojevalke lesa.

Vzorec ima dimenzije 50 mm × 25 mm × 15 mm. Tekstura ne sme biti povsem tangencialna. Ranega lesa je lahko največ 30 %, na 1 cm pa je lahko 2,5 do 8 branik. Modificirane vzorce smo za 24 ur postavili v sušilnik ($103 \pm 2^\circ\text{C}$). Nato smo vzorce ohladili v eksikatorju in jih stehtali na 0,0001 g natančno. Tako pripravljene vzorce smo izpostavili delovanju lesne glive.

Za gojenje kulture gliv smo uporabili hranilni medij, in sicer krompirjev glukozni agar v prahu (PDA – Potato Dextose Agar).

3.2.4 Izvedba poskusa

Vzorce smo modificirali po metodi SIST EN 113 (1995). Za izvedbo tega poskusa smo namesto Kolljevih steklenic uporabili 500 mL kozarce s preluknjanim pokrovčkom. Kozarce smo predhodno očistili in razkužili z alkoholom. Enak postopek smo opravili s pokrovčki. V luknje smo vstavili zamašek iz vate, ki omogoča glivi dostop zraka in hkrati preprečuje okužbo. Pripravili smo tudi mrežice, ki so služile kot podstavek vzorcem, da niso bili v neposrednem stiku s hranilnim gojiščem.

V poskusu smo uporabili trdno hranilno gojišče iz krompirjevega dekstroznega agarja (PDA – Potato Dextose Agar). Pripravili smo ga po navodilih proizvajalca (Difco Laboratories USA) tako, da smo v 2 L destilirane vode dodali 78 g (PDA), segreli do vrelišča in skrbno mešali. Nato smo v vsak kozarec odmerili 50 mL pripravljenega hranilnega gojišča in kozarce pokrili s pokrovčkom. Kozarce s hranilnim gojiščem smo sterilizirali v avtoklavu (121°C oz. 1,5 bara). Po 45 min avtoklaviranja smo kozarce postavili v sterilno komoro, da so se ohladili.

Pred inoklacijo z glivami smo previdno obžgali rob pokrova ter kozarec odprli. Vstavili smo mrežico ter cepič določene vrste glive in kozarec ponovno zaprli. Vsako od gliv smo cepili v 40 kozarcev. Nato smo vse kozarce postavili v rastne komore (25°C).

Lesne vzorce smo za 24 ur postavili v sušilnik ($103 \pm 2^\circ\text{C}$). Naslednji dan smo jih za 10 min postavili v eksikator in nato stehali. Po tehtanju smo jih položili v steklene posode, jih zavili v papir in sterilizirali pri istih razmerah kot kozarce s hranilnim gojiščem.

Ko so se miceliji gliv dobro razrasli po površini agarja, smo v kozarce izpostavili lesne vzorce. V vsak kozarec smo vstavili po dva vzorca. Eden je bil modificiran, drugi pa nemodificiran. Kozarce smo nato postavili v prej omenjene rastne komore (25°C) in vzorce izpostavili delovanju gliv za 16 tednov.

Po izpostavitvi glivam smo vzorce očistili in ponovno posušili ($103 \pm 2^\circ\text{C}$, 24 ur). Nato smo jih stehali. Iz dobljenih meritev pa smo izračunali izgubo mase po naslednji enačbi (1):

$$m_i = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \% \quad \dots(2)$$

Kjer je:

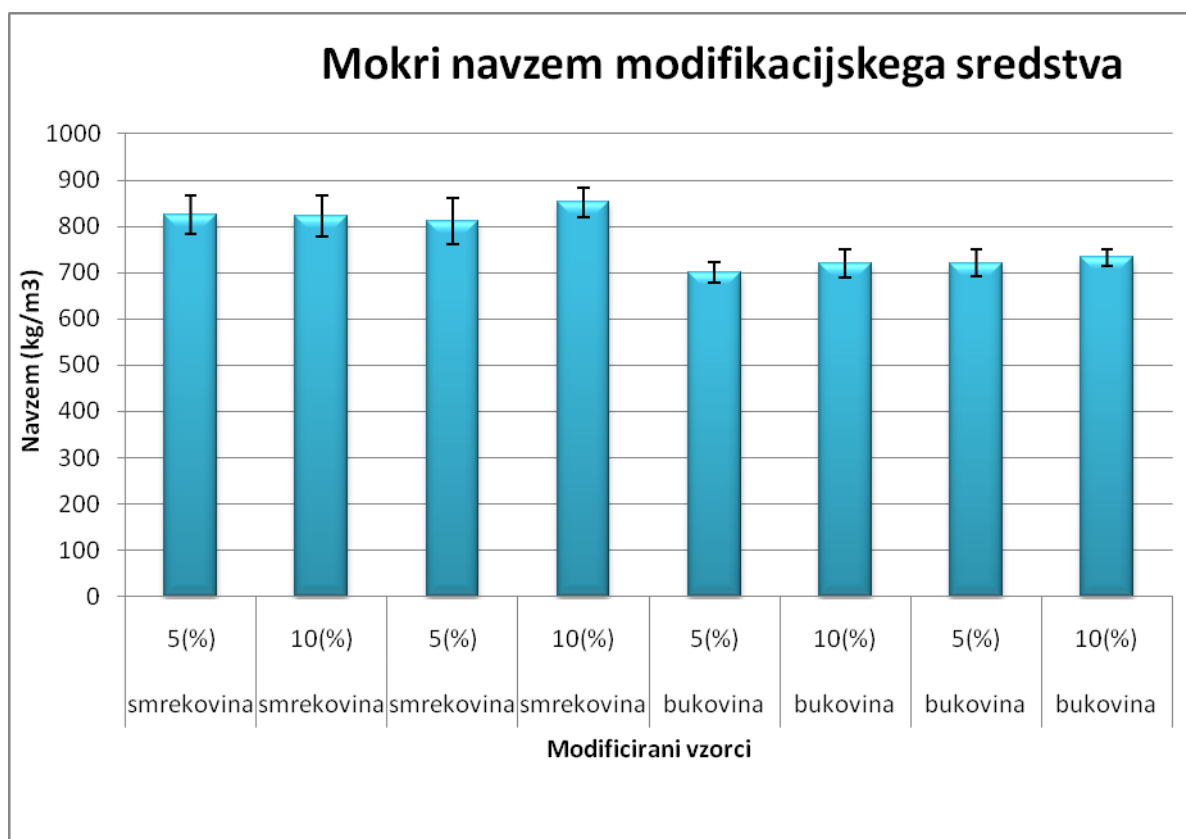
- m_iizguba mase [%];
- m_1masa pred izpostavitvijo [g];
- m_2masa po izpostavitvi [g];

4 REZULTATI

4.1 MOKRI NAVZEM MODIFIKACIJSKEGA SREDSTVA

Mokri navzem modifikacijskega sredstva je zelo pomemben podatek, saj nam pove, koliko reagenta je les navzel. Odvisen je od postopka impregnacije, vrste lesa in lastnosti modifikacijskega sredstva. Mokri navzem smo določili za vsak vzorec posebej, kasneje smo iz teh podatkov izračunali povprečni navzem (kg/m^3).

Navzem modifikacijskega sredstva je bil pri smrekovini med 811 in 852 kg/m^3 , pri bukovini pa med 700 in 732 kg/m^3 . Pri obeh primerih je bila penetracija modifikacijskega sredstva zadovoljiva. Med smrekovimi in bukovimi vzorci je prišlo do odstopanj zaradi gostote lesa. Manjši navzem je bil pri vzorcih bukovine (slika 6).



Slika 6: Mokri navzem modifikacijskega sredstva ($n=25$) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in vrste lesa (odmiki predstavljajo standardni odklon)

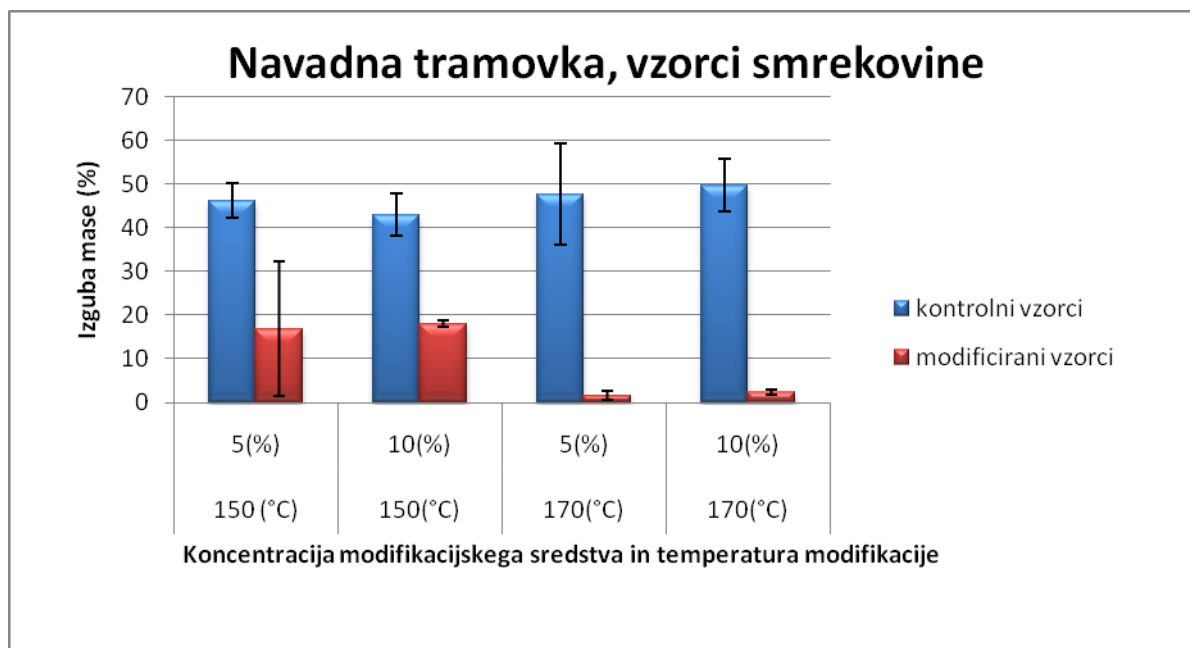
4.2 DOLOČANJE ODPORNOSTI LESA PROTI LESNIM GLIVAM

4.2.1 Odpornost modificiranega lesa proti navadni tramovki (*G. trabeum*)

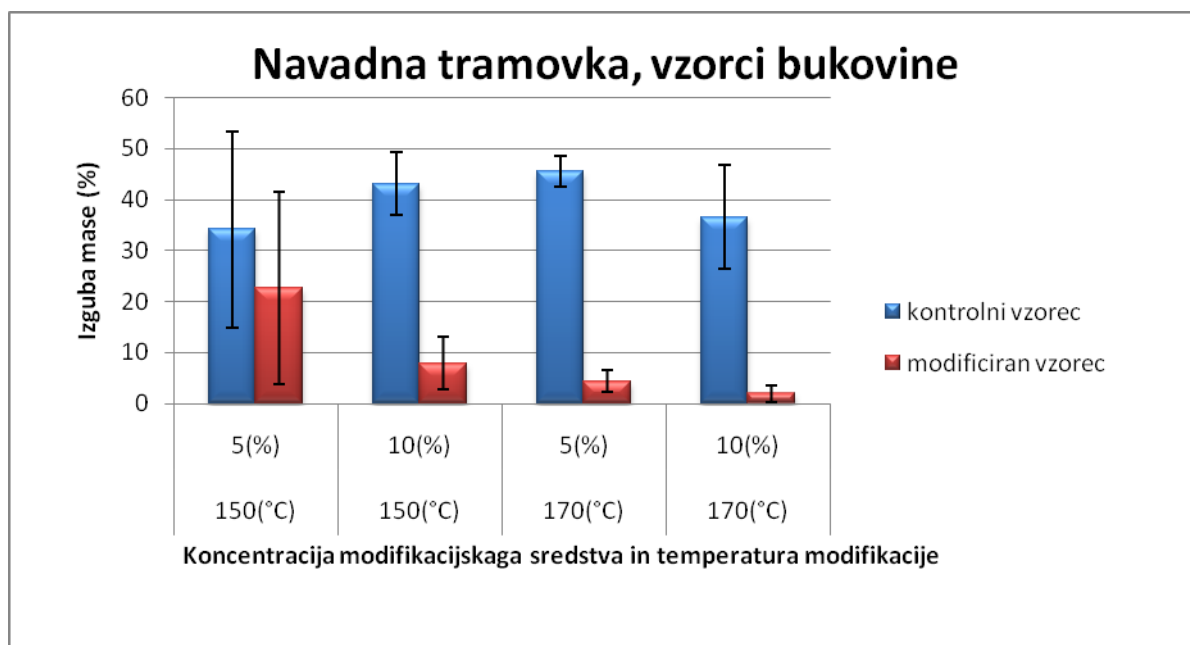
Navadna tramovka spada med glive, ki povzročajo rjavo trohnobo in razkrajajo predvsem celulozo. Uvrščamo jo med zelo nevarno razkrojevalko lesa. Rumenkasto podgobje navadne tramovke je med izpostavitvijo močno preraslo vzorce v kozarcu. Kontrolni vzorci smrekovine so povprečno izgubili 47 %, vzorci bukovine pa 40 % začetne mase. Povprečna izguba mase vzorcev smrekovine, modificiranih pri temperaturi (170 °C), je bila nižja od 3 %, kar ustreza tudi zahtevam standarda SIST EN 113 (1995). Vzorci bukovine so dosegli pogoj standarda SIST EN 113 (1995) pri temperaturi (170 °C) in pri koncentraciji modifikacijskega agenta 10 %. Povprečna izguba mase je bila 2 %. Višjo izgubo mase modificiranih vzorcev smo zasledili pri nižji temperaturi modifikacije, pri obeh koncentracijah modifikacijskega sredstva, pri obeh proučevanih vrstah lesa (preglednica 5, sliki 7 in 8).

Preglednica 4: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev (n=5), izpostavljenih navadni tramovki (*G. trabeum*)

Vrsta lesa	Temperatura modifikacije (°C)	Koncentracija modifikacijskega sredstva (%)	Povprečna izguba mase kontrolnih vzorcev (%); standardni odklon (%)		Povprečna izguba mase modificiranih vzorcev (%); standardni odklon (%)	
smrekovina	150	5	46,2	3,9	16,8	15,4
smrekovina	150	10	43	5,0	18	0,8
smrekovina	170	5	47,7	11,5	1,6	1,1
smrekovina	170	10	49,7	6,1	2,4	0,6
bukovina	150	5	34,1	19,2	22,7	18,9
bukovina	150	10	43,1	6,2	7,9	5,1
bukovina	170	5	45,6	3,0	4,4	2,1
bukovina	170	10	36,6	10,2	2	1,6



Slika 7: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev smrekovine (n=5), izpostavljenih navadni tramovki (*G. trabeum*) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in temperature modifikacije



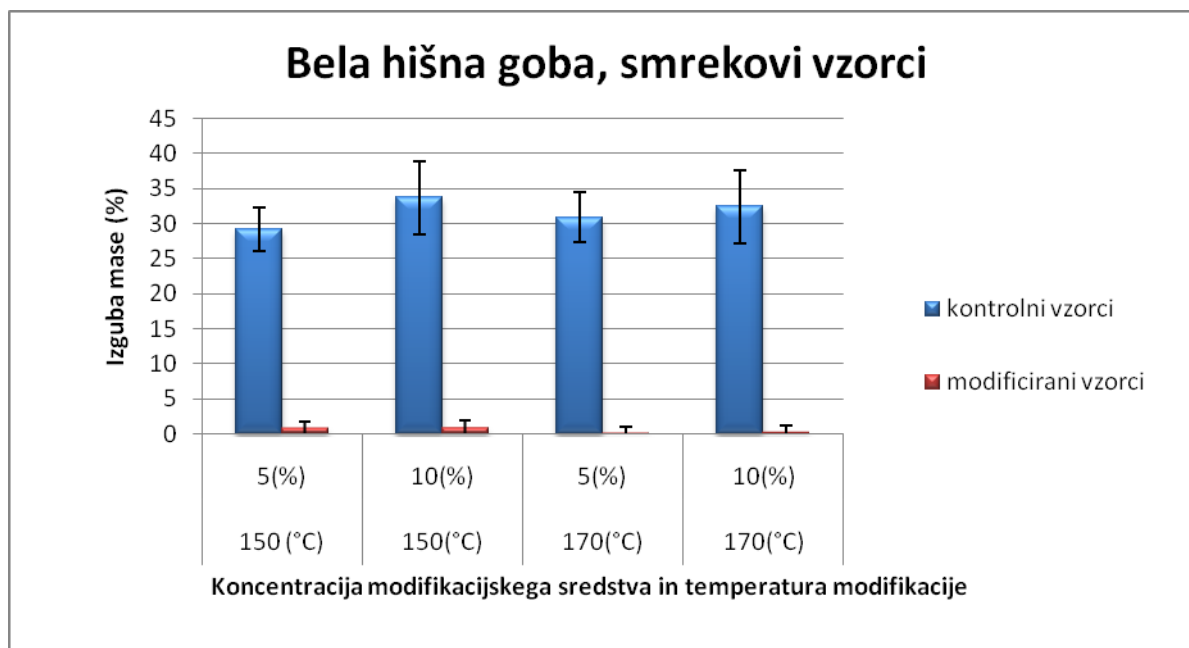
Slika 8: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev bukovine (n=5), izpostavljenih navadni tramovki (*G. trabeum*) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in temperature modifikacije

4.2.2 Odpornost modificiranega lesa proti beli hišni gobi (*A. vaillantii*)

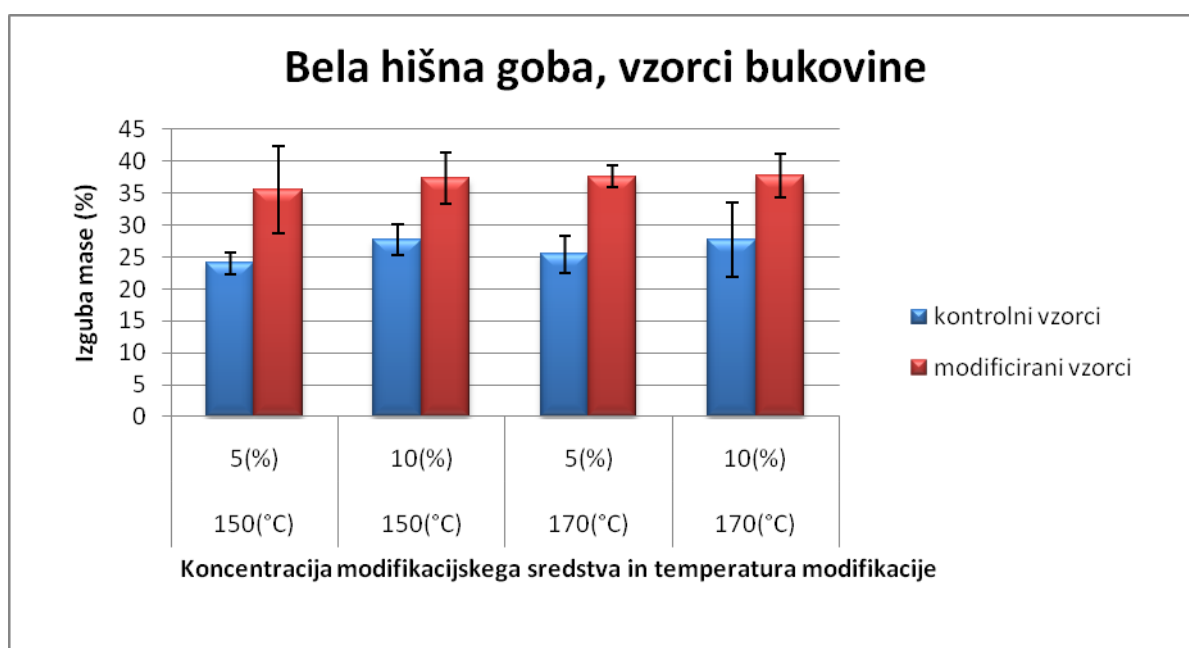
Modifikacija s sredstvom Meldur je ne glede na temperaturo modifikacije odlično zaščitila vzorce smrekovine pred razkrojem bele hišne gobe (*A. vaillantii*). Kontrolni vzorci so v povprečju izgubili med 29 in 33 % začetne mase, modificirani vzorci pa zanemarljivo malo – povprečna izguba mase modificiranih vzorcev je manj kot 1 %. Vzrok dobre odpornosti lahko pripišemo reakciji celuloze smrekovine z modifikacijskim sredstvom (Tisovec, 2008). Zanimivo je, da je sredstvo pri vzorcu bukovine zmanjšalo naravno odpornost lesa, saj so modificirani vzorci izgubili v povprečju 36 % svoje mase, kontrolni pa 25 % (preglednica 6, sliki 9 in 10).

Preglednica 5: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev (n=5), izpostavljenih beli hišni gobi (*A. vaillantii*)

Vrsta lesa	Temperatura modifikacije (°C)	Koncentracija modifikacijskega sredstva (%)	Povprečna izguba mase nemodificiranih vzorcev (%); standardni odklon (%)		Povprečna izguba mase modificiranih vzorcev (%); standardni odklon (%)	
smrekovina	150	5	29,2	0,8	0,8	0,5
smrekovina	150	10	33,7	0,9	0,9	0,4
smrekovina	170	5	30,9	0,1	0,1	0,4
smrekovina	170	10	32,4	0,2	0,2	0,3
bukovina	150	5	24	35,5	35,5	6,8
bukovina	150	10	27,7	37,3	37,3	4,0
bukovina	170	5	25,4	37,6	37,6	1,7
bukovina	170	10	27,7	37,8	37,8	3,4



Slika 9: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev smrekovine ($n=5$), izpostavljenih beli hišni gobi (*A.vaillantii*) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in temperature modifikacije



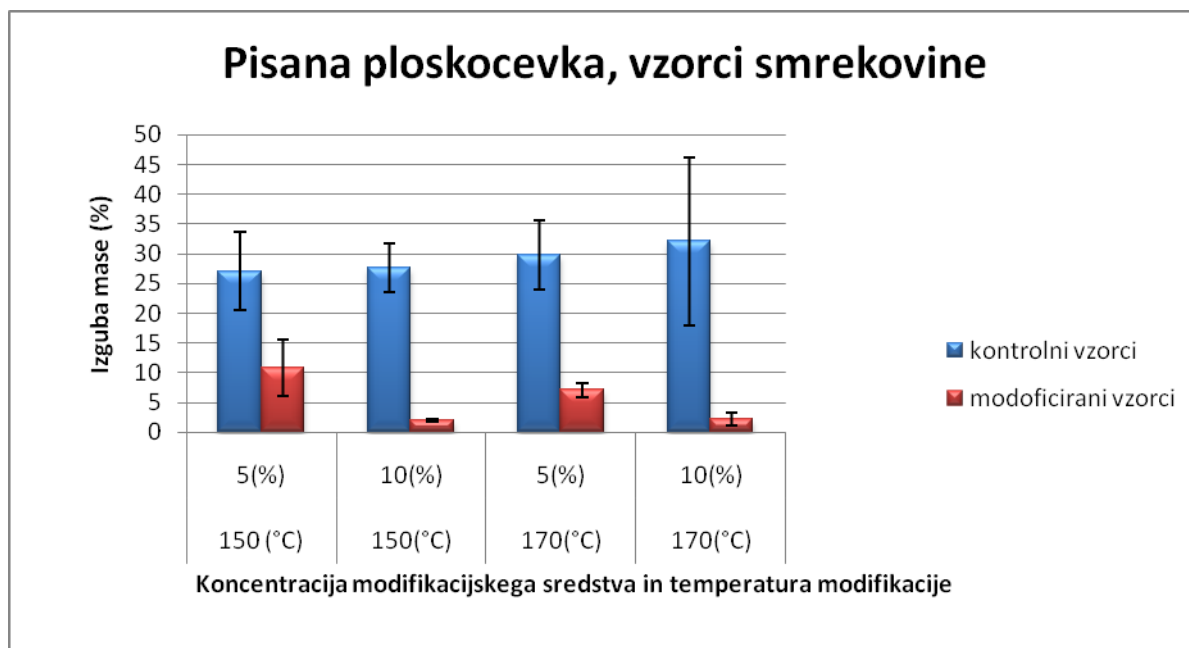
Slika 10: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev bukovine ($n=5$), izpostavljenih beli hišni gobi (*A.vaillantii*) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in temperature modifikacije

4.2.3 Odpornost modificiranega lesa proti pisani ploskocevki (*T. versicolor*)

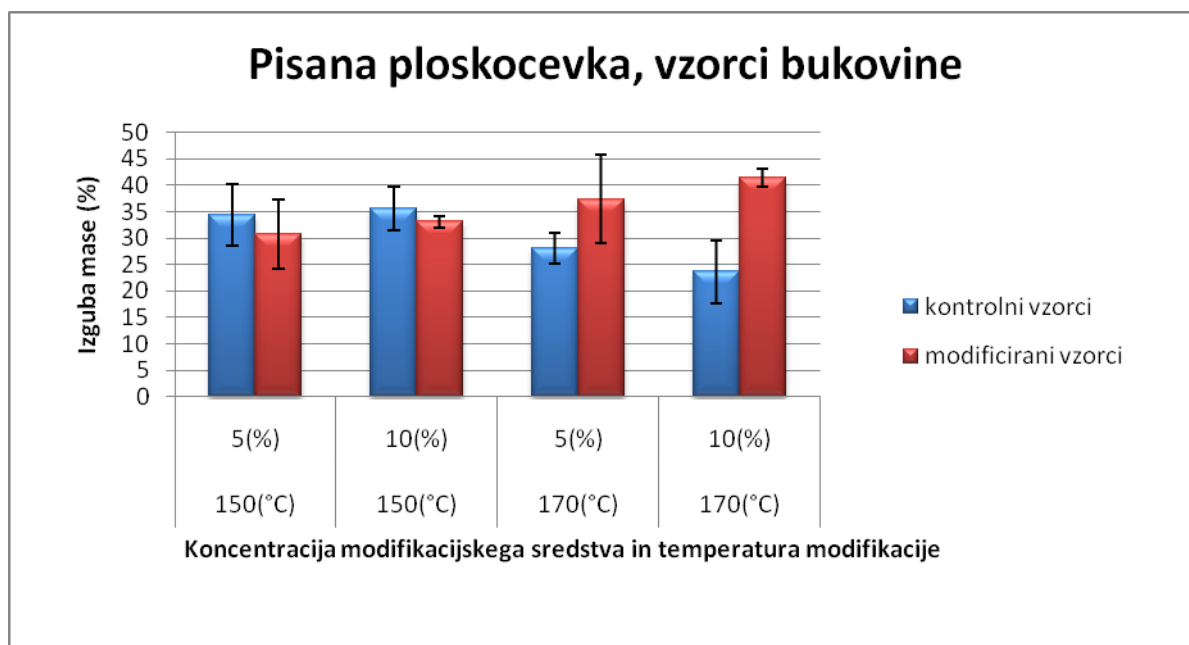
Povprečna izguba mase kontrolnih vzorcev smrekovine je bila med 27 in 32 %. Pri koncentraciji zaščitnega sredstva 10 % in temperaturi 150 °C je bila povprečna izguba mase modificiranih vzorcev 2 %, pri temperaturi 170 °C pa je bila povprečna izguba mase modificiranih vzorcev 2,2 %. Pri koncentraciji modifikacijskega zaščitnega sredstva 5 % in temperaturi modifikacije 150 °C je bila povprečna izguba mase modificiranih vzorcev 10,8 %, kar ni zadostilo pogoju standarda SIST EN 113 (1995). Prav tako nismo dosegli pogojev standarda SIST EN 113 (1995) pri 5 % koncentraciji modificiranega sredstva in temperaturi modifikacije 170 °C, saj je bila povprečna izguba mase modificiranih vzorcev 7,1 %. Povprečna izguba mase vzorcev bukovine je bila pri modificiranih vzorcih pri temperaturi modifikacije 170 °C večja kot povprečna izguba mase kontrolnih vzorcev. Pri temperaturi modifikacije 150 °C pa je bila povprečna izguba mase kontrolnih in modificiranih vzorcev približno enaka (preglednica 7, sliki 11 in 12).

Preglednica 6: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev (n=5), izpostavljenih pisani ploskocevki (*T. versicolor*)

Vrsta lesa	Temperatura modifikacije (°C)	Koncentracija modifikacijskega sredstva (%)	Povprečna izguba mase nemedificiranih vzorcev (%); standardni odklon (%)		Povprečna izguba mase modificiranih vzorcev (%); standardni odklon (%)	
smrekovina	150	5	27,1	3,1	10,8	0,5
smrekovina	150	10	27,7	5,2	2	0,4
smrekovina	170	5	29,8	3,5	7,1	0,4
smrekovina	170	10	32,1	5,2	2,2	0,3
bukovina	150	5	34,4	1,6	30,7	6,8
bukovina	150	10	35,6	2,4	33,1	4,0
bukovina	170	5	28,1	2,9	37,4	1,7
bukovina	170	10	23,6	5,9	41,4	3,4



Slika 11: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev smrekovine (n=5), izpostavljenih pisani ploskocevki (*T. versicolor*) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in temperature modifikacije



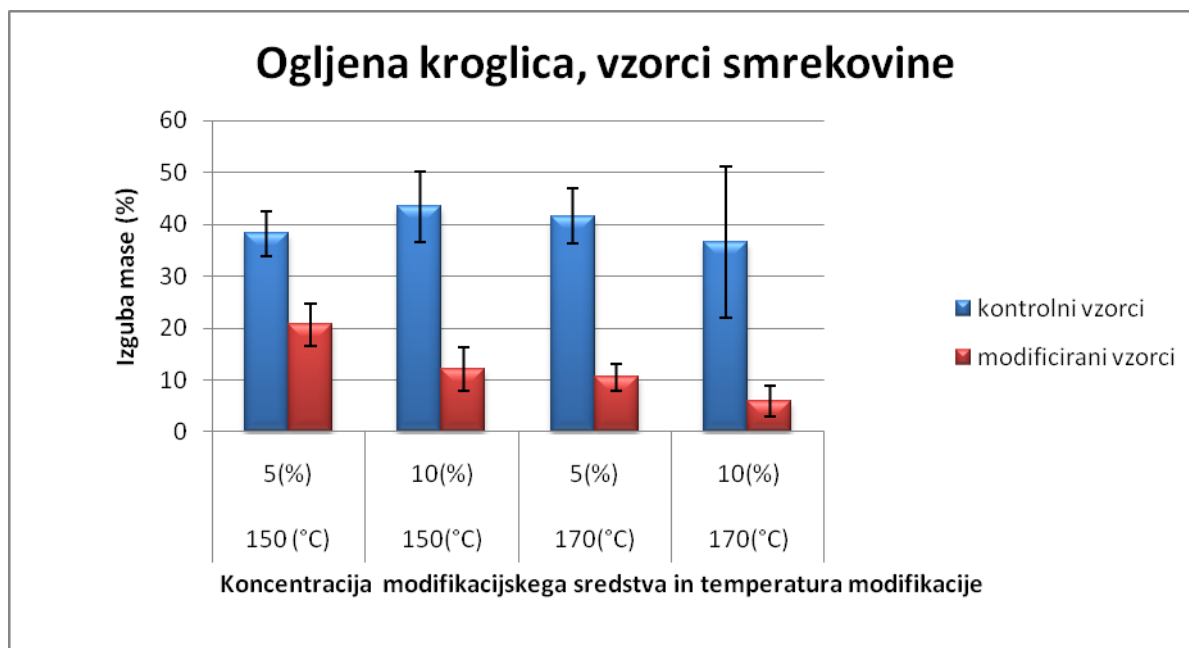
Slika 12: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev bukovine (n=5), izpostavljenih pisani ploskocevki (*T. versicolor*) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in temperature modifikacije

4.1.4 Odpornost modificiranega lesa proti ogljeni kroglici (*H. fragiforme*)

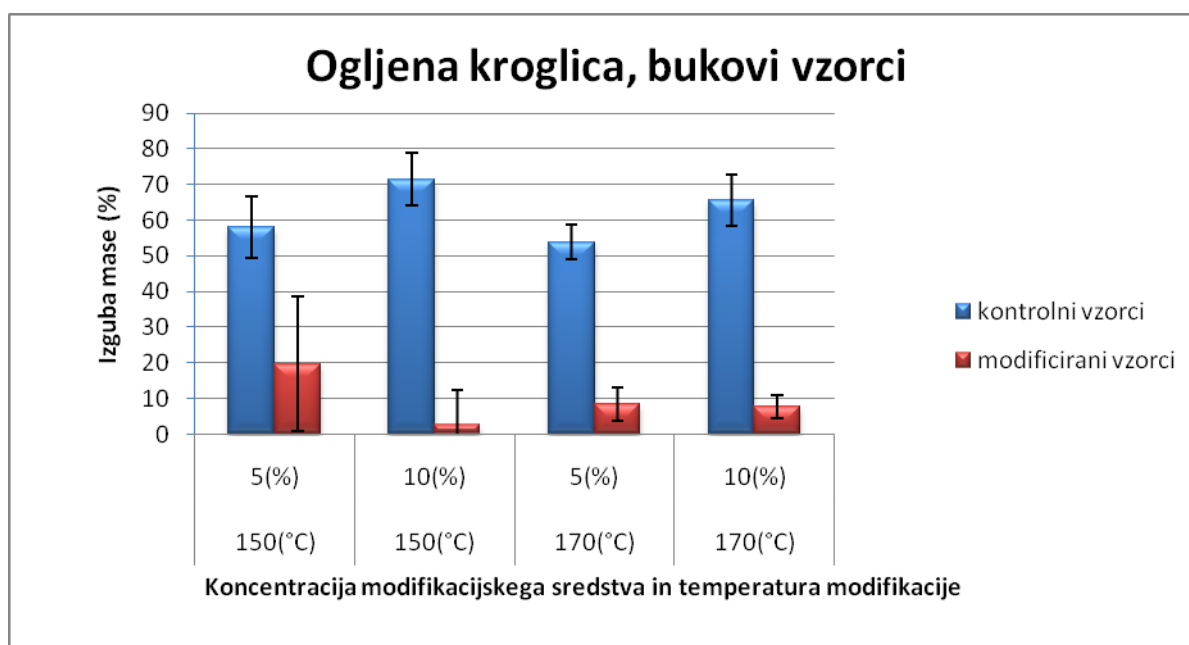
Po izpostavitvi ogljeni kroglici so modificirani vzorci smrekovine izgubili manj začetne lesne mase kot kontrolni vzorci (40 %). Najboljšo zaščito smo dosegli pri temperaturi modifikacije 170 °C in koncentraciji zaščitnega sredstva 10 %. Pogoja standarda SIST EN 113 (1995) vzorci niso zadovoljili, vendar smo opazili, da se povprečna izguba mase vzorcev manjša z višino temperature modifikacije od 20 do 5 %. Kontrolni vzorci bukovine so v povprečju izgubili 60 % začetne mase, modificirani vzorci pa med 20 in 2,5 %. Rezultati so zadovoljili pogoju standard SIST EN 113 (1995) pri temperaturi modifikacije 150 °C in koncentraciji zaščitnega sredstva 10 %. Povprečna izguba mase modificiranih vzorcev je bila 2,5 % (preglednica 9, sliki 13 in 14).

Preglednica 7: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev (n=5), izpostavljenih ogljeni kroglici (*H. fragiforme*)

Vrsta lesa	Temperatura modifikacije (°C)	Koncentracija modifikacijskega sredstva (%)	Povprečna izguba mase nemodificiranih vzorcev (%); standardni odklon (%)		Povprečna izguba mase modificiranih vzorcev (%); standardni odklon (%)	
smrekovina	150	5	38,2	4,2	20,7	4,1
smrekovina	150	10	43,4	6,8	12,2	4,2
smrekovina	170	5	41,6	5,3	10,5	2,6
smrekovina	170	10	36,6	14,7	5,9	3,0
bukovina	150	5	58,1	8,6	19,7	18,9
bukovina	150	10	71,4	7,3	2,5	10,0
bukovina	170	5	53,9	5,0	8,3	4,7
bukovina	170	10	65,5	7,2	7,8	3,2



Slika 13: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev smrekovine (n=5), izpostavljenih ogljeni kroglici (*H. fragiforme*) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in temperature modifikacije



Slika 14: Povprečna izguba mase modificiranih in kontrolnih vzorcev bukovine (n=5), izpostavljenih ogljeni kroglici (*H. fragiforme*) v odvisnosti od koncentracije modifikacijskega sredstva in temperature modifikacije

5 RAZPRAVA IN SKLEP

5.1 RAZPRAVA

Zaradi poostrenih okoljevarstvenih zahtev tradicionalne postopke zaščite lesa nadomeščajo novi, okolju prijazni postopki, ki les ščitijo pred biotičnimi in abiotičnimi dejavniki razkroja. Eden izmed takšnih postopkov je tudi modifikacija lesa. Zasnovana je tako, da spremeni kemijsko strukturo osnovnih gradnikov celične stene (celuloze, hemiceluloze, lignina), ki določajo specifične fizikalne in kemične lastnosti lesa. Običajno pri teh procesih dosežemo blokado hidroksilnih skupin in s tem ugodno vplivamo na lastnosti lesa (Soljačić in Katovič, 1992).

Za modifikacijo lesa smo uporabili vodotopno smolo 1,3bis(hiroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon, bolj poznano kot dimetilol-dihidroksietilenurea (DMDHEU). Ta se v tekstilni industriji že tri desetletja uporablja za izboljšanje relativnih lastnosti celuloze v bombažnih tkaninah (Pandey, 1982; Yalinkilic in sod., 1999; Krause in sod., 2003).

Zaradi obetavnih rezultatov v raziskavah na področju uporabe sredstva DMDHEU pri modifikaciji lesa se področje raziskav širi. Tako so nas pri raziskavi zanimale fungicidne lastnosti lesa, modificiranega s sredstvom Meldur. Odpornost modificiranega lesa proti glivam razkrojevalkam smo določali v skladu z modificiranim standardom SIST EN 113 (1995), kjer je izguba mase merilo učinkovitosti zaščite z modifikacijo lesa.

Za test smo uporabili smrekovino in bukovino. Vzorce smo modificirali s sredstvom Meldur s koncentracijo 5 ali 10 %, modificirane vzorce pa smo v vakuumu segrevali pri temperaturi 150 ali 170 °C. S tem, ko dvignemo temperaturo, sprožimo zamreženje, do katerega pride med celulozo in N-metilnimi skupinami sredstva DMDHEU (Soljačić in Katovič, 1992).

Vzorce smrekovine in bukovine smo izpostavili razkroju s kulturami micelija petih vrst gliv: navadna tramovka (*G. trabeum*), bela hišna goba (*A.vaillantii*), kletna goba (*C. puteana*), pisana ploskocevka (*T. versicolor*) in ogljena kroglica (*H. fragiforme*).

Rezultati za smrekovino: pri navadni tramovki (*G. trabeum*) smo pri obeh koncentracijah zaščitnega sredstva pri temperaturi 170 °C zadovoljili pogoju standarda SIST EN 113 (1995).

Vzrok za dobre rezultate je v tem, da Meldur reagira predvsem s celulozo. Tako gliva ni mogla napredovati, saj ji zaščitno sredstvo to preprečuje (Tisovec, 2008).

Pri beli hišni gobi (*A.vaillantii*) smo dosegli pri obeh temperaturah modifikacije in pri obeh koncentracijah modifikacijskega sredstva rezultate, ki zadovoljijo pogoju standarda SIST EN 113 (1995). Ta gliva spada med razkrojevalke, ki povzročajo rjavo trohnobo in za svojo rast potrebuje predvsem celulozo, ki je zamrežena z modifikacijskim pripravkom, kar je onemogočilo rast gliv.

Pri pisani ploskocevki (*T. versicolor*) smo zadovoljili pogoju standarda pri 10 % raztopini modifikacijskega sredstva pri obeh temperaturah modifikacije.

Modificirani vzorci, izpostavljeni ogljeni kroglici (*H. fragiforme*), niso zadovoljili pogoju standarda SIST EN 113 (1995). Rezultati kažejo, da bi lahko odpornost lesa povečali z visoko koncentracijo in višjo temperaturo modifikacije.

Največjo izgubo mase smo pri smrekovini opazili pri navadni tramovki (*G. trabeum*), sledi ji ogljena kroglica (*H. fragiforme*), bela hišna goba (*A.vaillantii*) in pisana ploskocevka (*T. versicolor*)

Rezultati za bukovino: vzorci bukovine so pri navadni tramovki (*G. trabeum*) zadovoljili pogoju standarda le pri 10-odstotni raztopini in temperaturi modifikacije 170 °C.

Pri beli hišni gobi (*A.vaillantii*) pa je zanimivo to, da so modificirani vzorci izgubili več mase kot kontrolni vzorci, iz česar lahko sklepamo, da sredstvo Meldur ni učinkovito za zaščito te vrste lesa proti tej glivi.

Pri pisani ploskocevki (*T. versicolor*) je izguba mase modificiranih vzorcev prav tako večja ali približno enaka izgubi mase kontrolnih vzorcev. Iz tega lahko predvidevamo, da sredstvo prav tako ni dovolj učinkovito za zaščito te vrste lesa proti tej glivi.

Ogljena kroglica (*H. fragiforme*) je zadovoljila pogoju standarda SIST EN 113 (1995) le pri 10-odstotni raztopini sredstva in temperaturi 150 °C.

V raziskavi smo ugotovili, da je najboljša koncentracija 10 % raztopina Meldur v kombinaciji s temperaturo 170 °C. Pri tej kombinaciji smo v večini primerov dobili zadovoljive fungicidne

lastnosti. Pri navadni tramovki (*G. trabeum*) je bila 5 % raztopina Meldurja v kombinaciji s temperaturo 170 °C nekoliko boljša kot pri 10 % raztopini Meldurja.

Pri bukovini je bila največja izguba mase pri ogljeni kroglici (*H. fragiforme*), sledijo ji navadna tramovka (*G. trabeum*), pisana ploskocevka (*T. versicolor*) in bela hišna goba (*A. vaillantii*).

5.2 SKLEP

Navzem sredstva Meldur je zaradi gostote lesa večji pri vzorcih smrekovine kot pri vzorcih bukovine.

Modificirani vzorci bukovine na splošno niso bili tako odporni proti glivam kot vzorci smrekovine.

Po izpostavitvi modificiranega lesa kulturam micelija bele hišne gobe in pisane ploskocevke ima modificiran les večjo povprečno izgubo mase kot nemodificiran les, kar je nenavadno, saj smo predvidevali, da bo modificiran les odpornejši.

Pri vzorcih smrekovine je zaščitno sredstvo doseglo zadovoljive rezultate pri vseh glivah. Še posebno dobri rezultati so pri smrekovini pri beli hišni gobi, kjer je zaščita skoraj popolna. Najboljši rezultati se pokažejo pri temperaturi 170 °C in 10 % raztopini Meldurja.

Modifikacijsko sredstvo je doseglo zadovoljive rezultate na vzorcih smrekovine, za bukovino pa nekoliko manj zadovoljive. Impregnacija in modifikacija lesa s sredstvom Meldur izboljša odpornost smrekovega lesa na glivni razkroj, pri bukovini pa ni tako učinkovita.

Povečanje odpornosti lesa je še posebej opazno z 10 % raztopino sredstva pri temperaturi 170 °C.

Impregnacija in modifikacija lesa s sredstvom Meldur ne povzroči popolne zaščite lesa pred razkrojem z vsemi razkrojevalkami lesa.

6 POVZETEK

Kemična zaščita se danes uporablja samo v primerih, kjer razkroja ne moremo preprečiti na nekemičen način. Veliko biocidov je bilo, po uvedbi direktiv o biocidih, umaknjenih s trga.

Ta dejstva narekujejo razvoj novih, okolju prijaznejših zaščitnih sredstev.

Vzorci smrekovine in bukovine smo modificirali s sredstvom Meldur pri temperaturi 150 °C ali 170 °C, z dvema koncentracijama raztopine sredstva DMDHEU (5 ali 10 %). Ugotavljali smo fungicidne lastnosti modificiranih vzorcev.

Pri testu smo uporabili štiri vrste gliv, in sicer navadno tramovko (*G. trabeum*) in belo hišno gobo (*A. vaillantii*), ki povzročata rjavo trohnobo, ter pisano ploskocevko (*T. versicolor*) in ogljeno kroglico (*H. fragiforme*), ki povzročata belo trohnobo. Vzorce smrekovine in bukovine smo izpostavili delovanju kultur teh gliv za 16 tednov. Odpornost modificiranega lesa smo testirali po standardu SIST EN 113 (1995).

Modifikacija lesa s sredstvom Meldur je izboljšala odpornost vzorcev smrekovine na razkroj z vsemi v poskusu uporabljenimi glivami. Vzorci modificirane bukovine, ki smo jih izpostavili navadni tramovki (*G. trabeum*) in ogljeni kroglici (*H. fragiforme*), pa niso izkazali večje odpornosti, kar še posebej velja za pisano ploskocevko (*T. versicolor*).

7 VIRI

- Ashaari Z., Barnes H. M., Vasishth R. C., Nnicholas D. D., Lyon D. E. 1990. Effect of Aques on Polymer Treatments on Wood Properties. Part I: Treatability and Dimensional Stability. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IGR/WP 80-3610
- Benko R., Kervina-Hamovič L., Gruden M. 1987. Patologija lesa – lesna fitopatologija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 122 str.
- Bižal U. 2008. Higroskopnost in dimenzijska stabilnost lesa, modificiranega z derivatom imidazola. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Oddelek za lesarstvo: 44 str.
- Eaton R. A., Hale M. D. C. 1993. Wood decay, pests and protection London, Chapman and Hall: 250 str.
- Esteves M. B., Pereira M. H., 2009. Wood modification by heat treatment – a review. *Bioresources*, 4, 1: 370-404
- Gorše B. 2005. Vpliv alkilamonijevega klorida na vezavo in učinkovitost bakrovih pripravkov. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 57 str.
- Hasan M., Despot R. 2003. Termički modificirano drvo – materijam današnjice/Thermal modified wood nowadays material. *Les*, 55, 10: 342–346
- Hrastnik D. 2005. Odpornost v vročem olju modificiranega in površinsko obdelanega borovega lesa proti lesnim glivam. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 37 str.
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 149 str.
- Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes – jutri. *Les* 56, 6: 184–188

Jurič B. Stabilizacija lesa s sredstvom Meldur.

Diplomsko delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2010

Humar M. 2006. Zaščita lesa; zapiski iz predavanj. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Humar M. 2009. Ogljena kroglica ali jagodasti skorjeder. Les, 61, 9-10: 393-410.

Humar M., Pohleven F. 2006. Solution for wood preservation: no. WO 2006/031207 A1. Geneva: world intellectual property organization, 23. marec 2006.

Kervina – Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF – oddelek za lesarstvo: 126 str.

Krause A., Jones D., Van der Zee., Holger M. 2003. Interlace treatment – Wood Modification with N – Methylol Compounds. V: Van Acker J., Hill C. (ur). Proceeding of The First European Conference on Wood Modification. European Thematic Network for Wood Modification. Ghent, 3-4 apr. 2003. Ghent, Ghent University: 317–327

Militz H. 1993. Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve their dimensional stability and durability. Wood Science and Technology, 27: 347–355

Pandey S.N. 1982. Resin finishing of polyinosic/cotton blended fabric by polyset process. Cellulose Chemistry and Technology, 16, 5: 491–502

Petersen H. 1985. Identification of »Free Formaldehyde« in Finishes and finishing Liquors, and on Sensitized or Finished Fabrics. Melliand Textillberichte, Sept., 756 - 768

Pohleven F. 1993. Škodljivci lesa na lesnopredelovalnih skladiščih in naravna zaščita hlodovine. V: Zaščita lesa na skladiščih, strokovni posvet. Ljubljana, Biotehnična fakulteta, Odelek za lesarstvo: 6 str.

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

Raggers J. 2007. Process / Durability, Larenstein Velp, Nederland.
<http://www.ivalsa.cnr.it/euris/english/4/4.pdf>

Raspor P., Smole – Možina s., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F.V., Rogelj I., Hacin J. 1995. ZIM: Zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilsko tehnologijo, 98 str.

Jurič B. Stabilizacija lesa s sredstvom Meldur.

Diplomsko delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2010

Rep G., Pohleven F. 2001. Wood modification – a promising method for wood preservation, Modifikacija drva – obecavajuća metoda za zaštitu drva, Drvena industrija, 52, 2: 71–76

Seifert K. 1968. Zur Systematik der Holz – fäulen Ihre Chemischen und Physikalischen Kennzeichen. Holz als Roh und Werkstoff, 26, 6: 208 – 215

SIST EN 113. (Wood preservatives – Determination of toxic values of wood preservatives against wood destroying Basidiomycetes cultured on an agar medium – Zaščitna sredstva za les – Določanje meje učinkovitosti proti lesnim glivam odprtotrošnicam). 1995: 31 str.

Solvent Emission Directive (99/13/EC). 1999. Official Publications of the European Communities LO13,26

Soljačić I., Katović D. 1992. Obrada protiv gužvanja celuloznim materiala i problematika formaldehida. Tekstil, 41: 545–554

Syrjanen T., Kangas E. 2000. Heat treated timber in Finland. The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden. IRG/WP 00-40158

Teischinger A., Stingl R. 2002. Modifiziertes Holz: Engenschaften und Märkte. Wien 226 str.

Tisovec A. 2008. Fungicidna učinkovitost lesa, modificiranega s sredstvom Meldur. Diplomaska naloga. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 42 str.

Tjeerdsma B. F., Boonstra M., Militz H. 1998b. Thermal modification of non-durable wood species 2. Improved wood properties of thermally treated wood. The International Research Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 98/40124

Tomažič M. 2006. Premazi za zunanjo uporabo na lesu, modificiranem z derivatom imidazola. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 153 str.

Unger A., Schniewind A. P., Unger W. 2001. Conservation of wood artifacts. New York, Springer: 577 str.

Van der Zee M.E., Backers E.P.J., Militz H. 1998. Influence of concentration, catalyst, and temperature on dimensional stability of DMDHEU modified scots pine. The International Research Group on Wood Preservation, Documents No.: IRG/WP 98 – 4011

Jurič B. Stabilizacija lesa s sredstvom Meldur.

Diplomsko delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2010

Vesel – Tratnik N. 1994. Interakcija in encimska aktivnost pri piravosti bukve. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 161 str.

Voncina B., Bezek D., Majcen Marechal A. 2002. Eco- friendly durable press finishing of textile interlinings. *Fibres Text. Eur.*, Jul.–Sep. 10, 3:68–71

Yalinkilic M. K., Gezer E. D., Takahashi M., Demirci Z., Ilhan R., Imamura Y. 1999. Boron addition to non – or low – formaldehyde cross – linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood. *Holz als Roh – und Werkstoff*, 57: 351 – 357

Yasuda R., Minato K. 1994. Chemical modification of wood by non – formaldehyde cross – linking reagent – Part 1. Improvement of dimensional stability and acoustic properties. *Wood Science and Technology*, 28, 2: 101–110

Zydex. 2002. http://www.zydnexindustries.com/msds_zycofor_wf.htm (16. okt. 2002)

ZAHVALA

Hvala prof. dr. Francu Pohlevnu, za sodelovanje in pomoč pri izdelavi diplomske naloge.

Zahvaljujem se recenzentu prof. dr. Mihi Humarju, dr. Črtomirju Tavzesu, Boštjanu Lesarju ter tehniški sodelavki Andreji Klinar za vse nasvete in pomoč pri izvajanju testiranj.

Hvala dr. Črtomirju Tavzesu za strokovno recenzijo diplomskega dela.

Hvala moji družini, prijateljem in vsem tistim, ki ste karkoli pomagali, da ima moja naloga takšno obliko, kot jo imate pred seboj.