

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

David KOS

**VPLIV BIOCIDNIH PREMAZOV NA PRODIRANJE HIF V
SMREKOVINO**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF BIOCIDAL SURFACE COATINGS ON
PENETRATION OF HYPHAE INTO SPRUCEWOOD**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani, kjer so bili opravljeni poskusi in meritve.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja imenoval doc. dr. Miha Humarja in za recenzenta prof. dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

David Kos

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841.1
KG	zaščita lesa/premazovanje/biocidi/glive/prodiranje hif
AV	KOS, David
SA	HUMAR, Miha (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2008
IN	VPLIV BIOCIDNIH PREMAZOV NA PRODİRANJE HIF V SMREKOVINO
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	VIII, 31 str., 11 pregl., 2 sl., 16 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Za zaščito lesa pred glivami in insekti moramo uporabiti kemična sredstva, ki čim bolj prepojijo les. V praksi te pripravke najpogosteje nanašamo s premazovanjem. Zavedamo se, da premazovanje ni najbolj učinkovita oblika zaščite, čeprav v nam dostopni literaturi še nismo zasledili podatka, kolikšno zaščito sploh predstavlja premazovanje. Da bi osvetlili ta problem, smo izdelali vzorce iz zračno suhe smrekovine dimenzij 2,5 cm × 2,5 cm × 5 cm in vanje iz čelne smeri zavrtali luknje, v katere smo vstavili lesene palčke. Čelne površine smo zatesnili z epoksidnim premazom. Vzorce smo nato površinsko zaščitili z različnimi zaščitnimi sredstvi in jih po fiksaciji sredstva izpostavili delovanju lesnih gliv. V določenih časovnih obdobjih smo iz vzorcev odstranili palčke in jih v sterilnih pogojih postavili na hranilno gojišče ter opazovali, ali so hife vzniknile ali ne. Naši rezultati nakazujejo, da površinska zaščita ne nudi zadostne zaščite pred glivami; po drugi strani pa se postavlja vprašanje, ali je bila uporabljena metoda primerna za določanje učinkovitosti zaščitnih pripravkov.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630*841.1
- CX wood preservation/brushing/biocides/fungi/hyphae penetration
- AU KOS, David
- AA HUMAR, Miha (supervisor)/PETRIČ, Marko (reviewer)
- PP SI-Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2008
- TI INFLUENCE OF BIOCIDAL SURFACE COATINGS ON PENETRATION OF HYPHAE INTO SPRUCEWOOD
- DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
- NO VIII, 31 p., 11 tab., 2 fig., 16 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB To protect wood against wood decay fungi and insects, wood preservatives that fully penetrate into wood, need to be applied. In practice, wood preservatives are applied only by brushing. Such preservation is considered insufficient, but there are no literature data about fungicidal effectiveness of such a procedure. Small holes were drilled into specimens (2.5 cm × 2.5 cm × 5 cm), made of Norway spruce sapwood, for this issue. Small sticks were introduced into these specimens and axial surfaces were sealed with epoxy coating. Longitudinal surfaces of the specimens were afterwards surface treated with 4 different commercial wood preservatives, and exposed to 3 different wood decay fungi. In defined time periods, the sticks were isolated from the specimens and transferred to petri dishes with nutrient medium. Afterwards we observed, whether hyphae germinated or not. Our results indicate that surface protection with biocides is not sufficient against wood decay fungi. On the other hand, there was only 1 test applied, and we are not certain if the optimal procedure for estimation of fungal colonization was used.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
1 UVOD	1
1.1 DELOVNE HIPOTEZE	2
1.2 CILJ NALOGE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 ANORGANSKA ZAŠČITNA SREDSTVA ZA LES	3
2.2 ORGANSKA ZAŠČITNA SREDSTVA ZA LES	5
2.2.1 Klasična organska zaščitna sredstva za les	5
2.2.2 Organokovinske spojine	6
2.3 NOVEJŠA ORGANSKA ZAŠČITNA SREDSTVA ZA LES	8
2.4 NARAVNE SNOVI ZA ZAŠČITO LESA	10
2.5 POSTOPKI KEMIČNE ZAŠČITE LESA	11
2.6 RAZREDI IZPOSTAVITVE	12
3 MATERIAL IN METODE	15
3.1 PRIPRAVA VZORCEV	15
3.2 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	16
3.2.1 Belocid	16
3.2.2 Borosol	16
3.2.3 Borova kislina	17
3.2.4 Silvanolin	18
3.3 ZAŠČITA VZORCEV	19
3.4 PRIPRAVA HRANILNEGA GOJIŠČA	19
3.5 UPORABLJENE GLIVE	20
3.5.1 Bela hišna goba (<i>Antrodia vailantii</i>)	20

3.5.2	Siva hišna goba (<i>Serpula lacrymans</i>)	21
3.5.3	Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)	21
3.6	IZPOSTAVITEV VZORCEV DELOVANJU GLIV	22
3.7	UGOTAVLJANJE OKUŽENOSTI VZORCEV	22
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	23
4.1	MOKRI NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA	23
4.2	PRODIRANJE HIF V KONTROLNE-NEIMPREGNIRANE VZORCE	24
4.3	PRODIRANJE BELE HIŠNE GOBE V ZAŠČITENE IN KONTROLNE VZORCE	25
4.4	PRODIRANJE NAVADNE TRAMOVKE V ZAŠČITENE IN KONTROLNE VZORCE	26
4.5	PRODIRANJE SIVE HIŠNE GOBE V ZAŠČITENE IN KONTROLNE VZORCE	27
5	SKLEPI	29
6	VIRI	31
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335-1.1995).....	13
Preglednica 2: Fizikalne in kemijske lastnosti Belocida (Varnostni list Belocid, 2002): ...	16
Preglednica 3: Fizikalne in kemijske lastnosti Borosola (Varnostni list Borosol, 2003):...	17
Preglednica 4: Fizikalne in kemijske lastnosti borove kisline (Varnostni list borova kislina, 2003):.....	18
Preglednica 5: Fizikalne in kemijske lastnosti Silvanolina (Varnostni list Silvanolin, 2007):	18
Preglednica 6: Uporabljeni izolati lesnih gliv (Raspor s sod., 1995)	20
Preglednica 7: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov.	23
Preglednica 8: Delež koloniziranih nezaščitenih smrekovih vzorcev izpostavljenih lesnim glivam. Primerjava literaturnih podatkov (C), (Andoljšek, 2003) in naših rezultatov (K), po izpostavitvi glivam rjave trohnobe za en, dva, štiri, pet, šest ali osem tednov.	24
Preglednica 9: Delež koloniziranih vzorcev izpostavljenih beli hišni gobi (<i>Antrodia vailantii</i>) v odvisnosti od časa izpostavitve in uporabljenega biocidnega pripravka (število koloniziranih vzorcev/število izpostavljenih vzorcev)...	25
Preglednica 10: Delež koloniziranih vzorcev izpostavljenih navadni tramovki (<i>Gloeophyllum trabeum</i>) v odvisnosti od časa izpostavitve in uporabljenega biocidnega pripravka (število koloniziranih vzorcev/število izpostavljenih vzorcev).....	26
Preglednica 11: Delež koloniziranih vzorcev izpostavljenih sivi hišni gobi (<i>Serpula lacrymans</i>) v odvisnosti od časa izpostavitve in uporabljenega biocidnega pripravka (število koloniziranih vzorcev/število izpostavljenih vzorcev)...	28

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Preklan in navpično postavljen vzorec pred izpostavitvijo lesnim glivam.	15
Slika 2: Rast sive hišne glive iz okuženih palčk	22

1 UVOD

Les je vsakodnevno izpostavljen delovanju biotskih in abiotskih dejavnikov. Najpomembnejši biotski vzrok za razkroj lesa v našem podnebnem pasu so glive razkrojevalke lesa. V naravi je razkroj lesa nujno potreben, za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehitel in nezaželen, zato ga želimo upočasniti.

Najbolj naravni in najmanj škodljivi metodi zaščite lesa sta konstrukcijska zaščita in izbira lesa, ki je bolj odporen proti delovanju biotskih dejavnikov. Ker pa konstrukcijske zaščite večkrat ne moremo zagotoviti, trajnejših lesov pa primanjkuje, oziroma njihova uporaba ekonomsko ni upravičena, se moramo posluževati drugačne zaščite.

Najbolj učinkovito zaščito lesa pred biotskimi dejavniki nudi kemična zaščita. Uporaba biocidnih pripravkov podaljša življenjsko dobo lesa za nekajkratno vrednost naravne trajnosti. Taka zaščita se priporoča tam, kjer je to potrebno in lesa nismo uspeli zavarovati na drug, okolju prijaznejši način. Klasična zaščitna sredstva predstavljajo nevarnost za ljudi in okolje, med impregnacijo, med uporabo in po koncu življenjske dobe. Zato se danes uporabljajo bistveno manj toksični pripravki kot pred desetletji. Nižja toksičnost za neciljno populacijo pa se velikokrat odraža tudi v manjši učinkovitosti proti lesnim škodljivcem. V zadnjem desetletju se je zamenjala večina klasičnih biocidnih pripravkov za les, pri tem pa se postopki zaščite velikokrat niso spremenili.

Najučinkovitejši postopek zaščite je kotelska impregnacija. Manjši uporabniki (tesarji, mizarji, domači mojstri) biocidne pripravke največkrat nanašajo s premazovanjem ali kratkotrajnim potapljanjem. S premazovanjem zaščitimo le zunanji sloj (1 mm), sredica pa ostane nezaščiten. Pri tem se postavlja vprašanje, kako učinkovit je tak postopek zaščite. V literaturi še nismo zasledili nobenih podatkov o tem, ali površinski premaz predstavlja zadostno oviro, ki prepreči vdor lesnim glivam v sredico.

1.1 DELOVNE HIPOTEZE

Biocidi vplivajo na kolonizacijo lesnih vzorcev z lesnimi glivami. Pričakujemo, da bodo biocidni premazi preprečili ali vsaj zavrli vdor hif v sredico vzorcev.

1.2 CILJ NALOGE

Določiti vpliv premazovanja lesa z biocidnimi pripravki na prodiranje gliv rjave trohnobe v les.

2 PREGLED OBJAV

Les je naraven material, ki je ves čas izpostavljen različnim biotskim in abiotskim dejavnikom razgradnje.

Najpomembnejši biotski vzrok za razvrednotenje lesa v našem podnebnem pasu so glive razkrojevalke lesa. V naravi je razkroj lesa nujno potreben, za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehitel in nezaželen, zato ga želimo upočasniti.

Les nekaterih drevesnih vrst (jedrovina hrasta, robinije, negnoja in kostanja) (že) brez kakršnegakoli človekovega poseganja glive in insekti ne morejo razkrajati. Za tak les pravimo, da ima veliko naravno odpornost. Vendar je takšnega lesa malo, zato je drag in se povečini uporablja za izdelke z višjo dodano vrednostjo. V Sloveniji prevladujejo drevesne vrste (smreka, jelka in bukev) z zelo neodpornim lesom. Trajnost neodpornega lesa lahko najbolj učinkovito podaljšamo s kemično zaščito lesa. Zaradi dejstva, da kemična zaščitna sredstva lahko onesnažujejo okolje in škodljivo delujejo na človeka, imajo nekemični ukrepi vedno prednost pred kemičnimi. Kemijske zaščite lesa uporabljamo čim manj, le kadar lesa nismo mogli obvarovati na konstrukcijski ali kak drug način.

Les so ščitili že pred več tisoč leti. Prvi znani zapis najdemo v Svetem pismu, kjer je opisano, kako je Noe zaščitil svojo barko s katranskim oljem. Vendar o pravi zaščiti lesa lahko govorimo šele v 19. stoletju, ko so se začele komercialno uporabljati vodotopne anorganske soli. Prva izmed njih (1832) je bila vodna raztopina zelo strupenega živosrebrovega klorida. Kmalu zatem (1838) je Boucherie patentiral metodo, pri kateri so vodo v sveže posekanem lesu nadomestili z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Velika slabost bakrovega(II) sulfata je slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost iz lesa.

2.1 ANORGANSKA ZAŠČITNA SREDSTVA ZA LES

Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Ugotovil je, da se normalno topne bakrove spojine z dodajanjem kromovih spojin vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Vendar omenjeni zaščitni pripravek še vedno ni nudil popolne zaščite lesu. Zaščiten les je bil še vedno dovzeten za napade

termitov. Ta problem je rešil indijski raziskovalec Sonti Kamesam, ki je odkril, da kromovi ioni ne izboljšajo samo fiksacije bakrovih spojin, temveč tudi arzenove. Ameriško združenje za zaščito lesa je to zmes kasneje preimenovalo v CCA. V letu 1995 naj bi v svetu porabili približno 130.000 ton pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin, vseh ostalih vodotopnih pripravkov pa le 20.000 ton.

Zaradi naraščajočih okoljskih in zdravstvenih kriterijev, so v zadnjem času močno omejili ali celo prepovedali vrsto klasičnih anorganskih zaščitnih sredstev za les (Humar, 2004). Uporaba arzenovih spojin za zaščito lesa je danes na območju celotne Evropske skupnosti prepovedana, v ZDA pa je uporaba pripravkov CCA dovoljena le še za zaščito lesene infrastrukture, ki ni v stiku z ljudmi. V Sloveniji in še nekaterih drugih evropskih državah smo uporabo arzenovih spojin za zaščito lesa prepovedali že pred skoraj dvajsetimi leti. Insekticidno vlogo arzenovih spojin v zaščitnih pripravkih so nadomestile borove spojine. Ta tip pripravkov so poimenovali pripravki CCB.

Naslednja generacija zaščitnih sredstev za les bo še vedno vsebovala bakrove soli zaradi ugodnega razmerja med ceno, fungicidnimi lastnostmi in strupenostjo. Insekticidno vlogo v teh pripravkih bodo imele borove spojine. Spojine bakra so namreč relativno poceni, v primerjavi z nekaterimi drugimi biocidi so manj strupene, imajo tudi razmeroma dobre fungicidne in fungistatične lastnosti. Samo srebrovi in živosrebrovi ioni imajo še večji fungicidni učinek kot bakrovi, vendar le ti bistveno bolj obremenjujejo okolje.

V zadnjih letih je poraba bakrovih spojin v biocidne namene celo porasla. Glavni vzroki za to so: hiter razvoj držav tretjega sveta in s tem povezane povečane potrebe po hrani in biocidih pa tudi zakonska omejitev oziroma prepoved nekaterih klasičnih biocidov zaradi njihove okoljske neprimernosti. Poleg tega je toleranca organizmov na baker v primerjavi z nekaterimi organskimi pripravki še vedno relativno majhna. Zaradi dokazanih rakotvornih lastnosti kromovih spojin so v EU njihovo uporabo že sedaj zelo omejili in jo dovolijo le še v industrijske namene.

V zaščitnih pripravkih naslednje generacije bo potrebno rešiti vezavo bakrovih aktivnih komponent v les brez uporabe kromovih spojin. Ena od že dolgo znanih možnosti je uporaba amoniaka. Ko je amoniak iz impregniranega lesa izhlapel, so v lesu ostali v vodi netopni kompleksi bakra in amoniaka. Žal se ta zaščitni pripravek zaradi izredno dražčega amoniaka ni uveljavil. Kasneje so skušali amoniak v zaščitnih pripravkih nadomestiti z amini (trietanolamin, etanolamin). Pripravki na osnovi bakrovih soli in aminov so že nekaj

let v komercialni uporabi in jih poznamo pod različnimi komercialnimi imeni kot so: Silvanolin, Kuproflorin, Tanalith E, ACQ, Impralit KDS...

Druga alternativa uporabi kromovih spojin za vezavo bakrovih spojin v les je uporaba bakrovega kompleksa Cu-HDO. Ta kompleks je v alkalnem topen v vodi, v lesu pa zaradi kislega okolja izpade kot netopna sol.

Uporaba borovih spojin za zaščito lesa se bo verjetno povečevala še hitreje kot uporaba bakrovih. Borove spojine so toksične za veliko večino ksilofagnih insektov ter gliv, so brez vonja, ne izparevajo, ne spreminjajo mehanskih lastnosti in naravne barve lesa; povečajo pa protipožarno odpornost, zato so še posebej primerne za zaščito ostrešij. Po drugi strani pa je toksičnost borovih spojin za sesalce minimalna in je primerljiva s toksičnostjo običajne kuhinjske soli (Humar in Pohleven, 2005).

2.2 ORGANSKA ZAŠČITNA SREDSTVA ZA LES

2.2.1 Klasična organska zaščitna sredstva za les

Najstarejše organsko zaščitno sredstvo je katran, ki je stranski produkt suhe destilacije lesa. Prvo uporabo za premazovanje lesa zasledimo že pred skoraj 6000 leti. Katran so za zaščito ladij uporabljali tudi Grki in Rimljani. Kasneje (1838) so katran nadomestili s kreozotnim oljem, ki so ga pridobivali kot stranski produkt med suho destilacijo premoga pri proizvodnji koksa. V času po industrijski revoluciji je nastalo ogromno tega stranskega produkta, ki ga je Bethell zelo uspešno uporabil za kotelske postopke impregnacije lesa. Kreozotno olje se je še posebej uveljavilo za zaščito železniških pragov, saj so v tem obdobju po Evropi na veliko gradili železniške proge. V te namene se ta zaščitni pripravek uporablja že več kot 120 let.

V Sloveniji je uporaba kreozotnega olja za zaščito lesa dovoljena, če je koncentracija benzo[a]pirenov nižja od 50 ppm. V bližnji prihodnosti pa bodo tudi kreozotno olje po vsej verjetnosti umaknili iz uporabe.

Poleg naftenatov in kreozotnega olja se je zaradi odličnih fungicidnih lastnosti v prejšnjem stoletju za zaščito lesa porabilo tudi veliko pentaklorofenola, bolj znanega kot PCP. PCP so razvili zaradi nevšečnega videza lesa, impregniranega s kreozotom. Sinteza PCP je zelo

enostavna, učinkovitost na glive pa zelo visoka. Za izboljšanje odpornosti proti insektom so PCP kombinirali z lindanom (heksaklorocikloheksan). Odlično insekticidnost lindana so odkrili že leta 1933, fungicidnost PCP-ja pa tri leta kasneje. Za zaščito lesa sta se pričela uporabljati po drugi svetovni vojni. Zaradi strupenosti je lindan že od leta 1985, PCP pa od 1989 prepovedan v večjem delu Evrope. Kljub strupenosti pa je njuna uporaba v nekaterih manj razvitih deželah še vedno dovoljena.

2.2.2 Organokovinske spojine

Organokovinske spojine postajajo vse pomembnejše, ker so bolj fungicidno aktivne v primerjavi s prostimi kovinskimi ioni (Humar, 2004). Njihova biološka aktivnost se zelo spreminja glede na vrsto in obliko organske molekule. Največkrat delujejo na membrani mitohondrijev. Poleg tega lahko organokovinske spojine s cepitvijo vezi med kovinskim in organskim delom tvorijo proste radikale, lahko pa organokovinske spojine razdiralno delujejo na celično membrano. Za zaščito lesa se uporabljajo naslednje organometalne spojine: organokositrove, organobakrove, organoborove, organosilicijeve, organoaluminijeve. Uporaba teh biocidov je v skladu z Direktivo o biocidih (1998) za zaščito lesa od 1. septembra 2006 prepovedana.

Organokositrove spojine

Dobre fungicidne in tudi insekticidne lastnosti organokositrovih spojin so opazili že leta 1954, za zaščito lesa pa so jih zaceli uporabljati leta 1969. Najpomembnejša aktivna komponenta v tej skupini je tributilkositrov oksid (TBTO). TBTO se je najpogosteje uporabljal za zaščito oken v Veliki Britaniji ter za represivno zaščito lesenih umetniških predmetov, okuženih z glivami razkrojjevalkami lesa, ki povzročajo rjavo trohnobo. Poleg tega se je TBTO veliko uporabljal tudi za zaščito lesenih delov v stiku z morskovo vodo. Danes je uporaba TBTO za les v stiku z vodo zaradi kopičenja TBTO v živih organizmih prepovedana. Tudi v druge namene se TBTO zaradi okoljske neprimernosti skoraj ne uporablja več.

Organobakrove spojine

Poleg organokositrovih spojin so organobakrove spojine zagotovo najpomembnejši biocidi v tej skupini.

Najbolj poznani so bakrovi naftenati, ki spadajo med manj toksične zaščitne pripravke. Imajo dobro fungicidno in termiticidno delovanje, poleg tega pa delujejo tudi vodoodbojno. Za zaščito lesa se uporabljajo že od leta 1911. Največja slabost naftenatov je dejstvo, da obarvajo les, da ne delujejo insekticidno ter da kot topilo uporabljamo lak bencin, zato njihova uporaba v zadnjem času močno upada. Nadomestil jih je okolju prijaznejši kompleks, poimenovan Cu-HDO. Ta kompleks je topen v bazičnem, ko pa ga vnesemo v les, zaradi velike pufirske kapacitete izpade in se iz lesa ne izpira več. Odlično deluje tako proti glivam kot tudi proti insektom. Ta zaščitni pripravek je ena glavnih alternativ uporabi kromovih spojin v bakrovih zaščitnih pripravkih. V nekaterih pripravkih so baker v kompleksih Cu-HDO nadomestili z aluminijem, vendar se ta sistem zaradi slabše učinkovitosti ni uveljavil.

Organoborove spojine

Najpomembnejša aktivna snov iz te skupine je trimetil borat ($((\text{CH}_3\text{O})_3\text{B})$). Ta spojina je dober fungicid in insekticid. Najpomembnejša prednost tega pripravka je, da lesa s tem pripravkom ne impregniramo, temveč ga v bistvu dimimo. Les je v komori s pod pritiskom izpostavljen param trimetil borata. V lesu trimetil borat reagira z vodo, pri tem pa nastane stranski produkt metanol. Prednost tega postopka so kratki časi obdelave, enostavna oprema impregnacijske postaje in okoljska sprejemljivost. Obdelan les je takoj po končanem postopku suh in takoj primeren za transport in nadaljnjo obdelavo. Žal se borove spojine v les ne vežejo in v kolikor ne zaščitimo lesa tudi s površinskimi premazi, se iz njega izpirajo.

Organosilicijeve spojine

Silafluofen je novejši insekticid, ki zelo učinkovito ščiti les tudi pred termiti. To zaščitno sredstvo je dobra alternativa lindanu in piretroidom. Kompatibilen je tako s triazoli, kot tudi s kvartarnimi amonijevimi spojinami. Sredstvo je odporno tudi proti izpiranju.

2.3 NOVEJŠA ORGANSKA ZAŠČITNA SREDSTVA ZA LES

Težišče raziskav je usmerjeno k razvoju novih zaščitnih sredstev, ki so okoljsko primernejša. Večina novejših aktivnih komponent za zaščito lesa je organskih. Novejših anorganskih komponent se zaradi nevarnosti bioakumulacije težkih kovin, skoraj ne razvija več. Razvoj novega, okoljsko primernega zaščitnega sredstva je dolgotrajen proces in lahko traja tudi več kot 10 let. Za novejše pripravke je zelo zaželeno, da so topni v vodi. Alternativa okoljsko vprašljivim topilom so naravna topila, kot so terpentinsko olje in alkoholi.

Razvoj novih aktivnih pripravkov pa v največji meri ovira izredno drag postopek registracije novih učinkovin, kar relativno majhen trg zaščitnih pripravkov za les težko prenese. Povprečen znesek registracije posameznega pripravka znaša med 3 in 4 milijone evri (Humar, 2004). Zato se v zaščito lesa danes večinoma uvajajo fitofarmaceutvske aktivne učinkovine.

Piretroidi

Piretroidi so sintetični analogi piretrinov, ki jih v cvetni glavici akumulira rastlina bolhač (*Tanacetum cinerariifolium*). Naravni piretrini so mešanica šestih estrov krizantemske in piretrinske kisline. Tako naravni piretrini, kot tudi sintetični piretroidi, so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter žuželk. Poleg zaščite lesa se uporabljajo tudi v kmetijstvu, hortikulturi in veterini. Naravni piretrini so manj strupeni za sesalce, a so žal tudi manj stabilni. Njihovo pridobivanje je bistveno dražje kot sinteza piretroidov. Ena od zelo obetavnih možnosti cenejšega pridobivanja piretrinov je uporaba rastlinskih tkivnih kultur

bolhača. Žal so te raziskave še v začetnih fazah, do takrat pa bomo morali uporabljati sintetične biocide.

Najpogosteje uporabljena sintetična piretroida sta Deltametrin in Permetrin. Najdemo ju v večini insekticidov, ki jih uporabljamo tudi doma (Biokil, Pips...). Piretroidi so uspešno nadomestili prepovedani lindan, saj so učinkoviti že v manjših koncentracijah, so manj toksični za sesalce ter ne prihaja do bioakumulacije v živalih, kot na primer pri lindanu. Vendar piretroidi niso tako nedolžni, kot se zdi na prvi pogled. Pri dolgotrajni uporabi so opazili povečano število okvar živčevja tako pri ljudeh, kot tudi pri živalih. Zato so v Nemčiji že leta 1993 uporabo deltametrina v zaprtih prostorih močno omejili.

Triazoli

Triazoli so odlični in že uveljavljeni fungicidi, ki jih skoraj dvajset let uporabljamo za zaščito oken in zunanjih vrat. Ti biocidi so zelo uspešno nadomestili prepovedan pentaklorofenol. V les dobro prodirajo in se iz njega ne izpirajo. Za zaščito lesa se najpogosteje uporabljata vodotopni propiconazol ter v organskih topil topen tebuconazol. Obe učinkovini sta stabilni, zelo pozitivna je tudi lastnost, da se ne izpirata iz lesa. Komercialno sta dostopni v kombinaciji s kakšnim insekticidom, najpogosteje s permetrinom.

Karbamati

Za zaščito lesa se karbamati uporabljajo že od leta 1975. Najpomembnejša aktivna snov v tej skupini je IPBC. IPBC učinkovito preprečuje razvoj gliv ter plesni na zaščitenem lesu. V ta namen se uporablja od leta 1984. Danes se večinoma uporablja za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva. Dodajajo ga tudi barvam in lakom za zunanjo uporabo. IPBC je trenutno eden izmed okoljsko najprimernejših organskih fungicidov, uporabljanih za zaščito lesa.

Izotiazoloni

Izotiazoloni so poznani pod komercialnim imenom Kathone CG. Najprej so jih uporabljali kot dodatek (konzervans) kozmetičnim pripravkom (kreme, ličila...), kasneje pa so

ugotovili, da bi jih lahko uporabili tudi v zaščiti lesa. Ugotovili so, da imajo dobre fungicidne in baktericidne lastnosti, da so biorazgradljivi, kar je še posebej pomembno za odpadni zaščiteni les, ki ga umaknemo iz uporabe.

Alkilamonijeve spojine

Fungicidno delovanje alkilamonijevih spojin (AAC) je poznano že od leta 1965, vendar se zaradi cenejših in učinkovitejših anorganskih zaščitnih sredstev uporaba AAC spojin ni uveljavila. AAC spojine delimo v dve skupini. V prvo spadajo primarni, sekundarni in terciarni amini, v drugo pa kvartarni. Zaradi prepovedi uporabe kromovih soli za zaščito lesa, so AAC soli zaceli dodajati vodotopnim bakrovim pripravkom. Bakrove spojine (bakrov karbonat ali bakrov hidroksid) reagirajo z AAC spojinami in se na ta način vežejo v les. Ta kombinacija se večinoma uporablja za zaščito konstrukcijskega lesa (ostrešja, drogovi, ograje). Njena prednost je dejstvo, da lahko tako zaščiten les uporabljamo tudi za zaščito lesa v stiku z zemljo. AAC spojine se dandanes veliko uporabljajo za zaščito lesa, ker imajo širok spekter delovanja (fungicid, baktericid, termiticid, algicid), poleg tega jih lahko kombiniramo z anorganskimi aktivnimi komponentami, ter zaradi nizke toksičnosti za sesalce.

2.4 NARAVNE SNOVI ZA ZAŠCITO LESA

V zadnjem času se kupci odločajo za les, ker je to naraven, človeku in okolju prijazen material s kopico dobrih lastnosti, zato vedno redkeje posegajo po lesenih izdelkih, zaščitnih s sintetičnimi biocidi (Humar, 2004). Dandanes strokovnjaki iščejo nove možnosti zaščite lesa. Ena izmed njih je uporaba naravnih snovi z biocidnimi lastnostmi. Pri tem se srečamo s kopico problemov: zaščita ponavadi ni dolgotrajna, kemična sestava naravnih biocidov je zelo variabilna in odvisna od zunanjih faktorjev. Za povrh je večina naravnih biocidov neodporna proti UV žarkom. Do idej za naravne produkte skušamo priti na dva načina: s pregledom tradicionalnih zaščitnih sredstev ter s pomočjo ugotavljanja kemične sestave lesa trajnih drevesnih vrst. Za zaščito lesa so ljudje včasih uporabljali prav neverjetne kombinacije, ki so se obdržale do današnjih dni. Francozi so še v dvajsetem

stoletju uporabljali mešanico vinske kisline, česna, čebule in soli. Učinkovitost omenjenega »zaščitnega sredstva« ne zadosti tudi najmilejšim standardom. K veliki trajnosti lesa nekaterih drevesnih vrst v največji meri prispevajo tanini, zato so skušali les impregnirati z njimi. Lesu so s tem dvignili odpornost proti glivam in insektom, problem pa je v tem, ker tanini z lesom ne reagirajo, zato se iz njega izpirajo. Veliko boljše so se izkazala eterična olja, iz lesa se ne izpirajo, so učinkovita, žal pa so za komercialno uporabo veliko predraga.

Na Japonskem, v Skandinaviji in v Ameriki so v zadnjem času zaceli delati poskuse s hitinom. Hitin je naraven biopolimer, glavna sestavina gliv in insektov. Odlikuje ga velika odpornost proti abiotskim in biotskim dejavnikom razkroja. Za zaščito lesa so ga deacetilirali in tako naredili topnega v vodni metanolni raztopini. Prve raziskave nakazujejo zelo obetajoče rezultate. Zaščitni pripravek na tej osnovi so poimenovali hitozan.

2.5 POSTOPKI KEMIČNE ZAŠČITE LESA

Poznamo več postopkov zaščite lesa. Eden najpogostejših in enostavnejših načinov je premazovanje. V večini primerov je na ta način mogoče doseči le površinsko zaščito. Zaradi nizke viskoznosti in majhne količine sredstva med ščetinami čopiča, je mogoče nanašati na les le malo sredstva naenkrat. Med vsemi postopki je ta način najmanj učinkovit. Najtežje je namreč doseči enakomerno zaščito lesa in razpoke ostanejo pogosto nezaščitene.

Naslednji postopek, ki je po učinkovitosti najbližje premazovanju, je brizganje. Prednost brizganja pred premazovanjem je v tem, da sredstvo prodre tudi v razpoke. Pomanjkljivost je velika poraba in obremenitev nanašalca.

Podobne lastnosti kot s premazovanjem ali brizganjem, vendar z bistveno manjšo obremenitvijo nanašalca, dosežemo z oblivanjem.

Potapljanje je postopek, s katerim dosežemo različne navzeme in penetracije pripravkov v les. Navzem in penetracija sta v največji meri odvisni od časa potapljanja.

Bistveno boljšo zaščito dosežemo s kotelskimi postopki. Pri teh rešitvah dosežemo boljšo penetracijo z uporabo podtlaka, nadtlaka ali kombinacijo obeh, kar pomaga pri prodiranju sredstva v les. Po drugi strani so kotelski postopki zaščite najdražji, saj potrebujemo drago opremo, kar za manjše obrtnike pogosto ni ekonomsko upravičeno.

V novejšem času pa se vedno bolj uveljavlja tudi superkritični postopek impregnacije. Ta impregnacija poteka v posebnih kotlih, z zelo visokimi tlaki (100 – 150 bar). Pri takšnih pogojih, se tekočine obnašajo kot plini in v lahko v celoti prepojijo celično steno. Ta rešitev se zaradi visoke cene uporablja za impregnacijo lameliranih lepljenih nosilcev.

Pomemben kazalnik kvalitete zaščite predstavlja globina penetracije sredstva. Čim večja je penetracija, tem kvalitetnejše je les zaščiten. Globino penetracije izražamo v mm in je odvisna od: vrste lesa, deleža ranega in kasnega lesa, širine branik, smeri vlaken, hrapavosti površine, vlage lesa, lastnosti in koncentracije kemičnega sredstva, temperature sredstva in postopka zaščite (Uhelj, 2006).

2.6 RAZREDI IZPOSTAVITVE

Za kateri postopek zaščite in tip pripravka se bomo odločili, v največji meri zavisi od mesta uporabe lesa. Na nekaterih mestih je les bolj izpostavljen biotskim dejavnikom, na drugih pa manj. Da bi se lažje odločili kako ustrezno zaščititi les, so evropski strokovnjaki razvrstili les v pet razredov izpostavitve (preglednica 1).

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335-1.1995):

Razred izpostavitve	Mesto uporabe	Vlažnost lesa	Izdelki v posamičnih razredih izpostavitve
I.	Nad tlemi, pokrito, vedno suho	Pod 20 %	Notranje pohištvo
II.	Pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	Občasno nad 20 %	Stavbno pohištvo
III.	Nad tlemi, nepokrito, pogosto močenje	Pogosto nad 20 %	Vrtno pohištvo
IV.	V tleh ali vodi, stalno vlažno	Stalno nad 20 %	Stebri, pomoli
V.	V morski vodi	Stalno nad 20 %	Pomoli, ladje, čolni

Najnižja stopnja izpostavitve (prvi razred) pomeni, da je les izpostavljen le klimatskim nihanjem, ki so običajna v bivalnih prostorih. Lesna vlažnost je v tem primeru dovolj nizka, da je biološka ogroženost nizka. Les je odporen tudi proti žuželkam. Med abiotskimi dejavniki so mehanske obrabe ter morebitni učinki nepravilnega in neprevidnega ravnanja ljudi.

V drugi razred ogroženosti sodi les (v celoti ali le del), ki je občasno izpostavljen visoki relativni zračni vlažnosti (90 %). Vlažnost lesa lahko naraste nad mejo biološke odpornosti (več kot 20 %), ki omogoča razvoj gliv. Na dekorativnih lesnih površinah je neugoden že razvoj plesni ali glivno obarvanje (najpogosteje glive modrivke). Konstrukcijski lesni elementi niso v neposrednem stiku s tlemi.

V tretjem razredu ogroženosti, vlažnost lesa pogosto presega mejo biološke odpornosti, zato je v ugodnih temperaturnih razmerah velika nevarnost biološke okuženosti z žuželkami in modrivkami, ugodne pa so tudi razmere za razvoj gliv razkrojevalk. Les je

neposredno izpostavljen padavinam, zato se zaščitna sredstva iz njega izpirajo.

V četrti razred ogroženosti sodi les, ki je v stalnem stiku z vodo ali drugo vlažno podlago (zemljo), zato je njegova vlažnost stalno nad 20 %. Biološke okužbe lesa z insekti, glivami, ki povzročajo obarvanja, in glivami razkrojevalkami so stalne, prav tako izpiranje zaščitnih sredstev.

Ogroženost lesa je največja v petem razredu. Les v stiku z morskimi vodo je izpostavljen morskemu škodljivcu (*Teredo navalis* in *Limnoria lignorum*). Poleg tega je nenehno izpostavljen delovanju morske vode, zato se aktivne učinkovine močno izpirajo iz lesa (SIST EN 335-1, 1995).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 PRIPRAVA VZORCEV

Za testiranje smo pripravili vzorce iz beljave smrekovine (*Picea abies*). Dimenzije vzorcev so bile 2,5 cm × 2,5 cm × 5 cm. Les za vzorce je bil zdrav, brez vidnih napak, grč in zračno suh. V čelni smeri smo zavrtali v vzorce po eno luknjo 3,5 cm globoko in vanjo vstavili leseno palčko. Čelne površine vzorcev smo zatesnili z epoksidnim premazom. Vzorce smo nato na oštevilčili (Slika 1).



Slika 1: Prekran in navpično postavljen vzorec pred izpostavitvijo lesnim glivam.

3.2 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Vzorce smo premazali s štirimi različnimi komercialnimi pripravki: Belocid, Borosol, Silvanolin in 0,5 % raztopina borove kisline.

3.2.1 Belocid

Belocid je brezbarvno tekoče sredstvo, izdelano na osnovi organskih topil in naj sodobnejših biocidov. Uporablja se za preventivno in naknadno zaščito lesa. Vsebuje insekticidne in fungicidne učinkovine in sicer: permetrin, triazole in karbamate. Belocid proizvaja Belinka d.d. (Preglednica 2).

Preglednica 2: Fizikalne in kemijske lastnosti Belocida (Varnostni list Belocid, 2002):

Izgled in vonj:	Rjava transparentna tekočina, z značilnim vonjem
Specifična teža (H ₂ O = 1):	0,80 g/cm ³
Topnost v vodi:	Z vodo se ne meša
Varstvo pri delu:	Zaščita oči in dihal
Postopki zaščite:	Brizganje ni priporočljivo
Hlapno, vol. %:	ca 90 %
Plamenišče:	> 61 °C
Odstranjevanje:	Na posebnih odlagališčih

3.2.2 Borosol

Borosol je rumenkasta raztopina, brez neprijetnega vonja, ne vsebuje težkih kovin in drugih toksičnih ali lahko hlapnih substanc. Uporablja se za preventivno zaščito lesa v prvem in drugem razredu izpostavitve. Les ščiti pred insekti in glivami. Borosol je sestavljen iz borovih učinkovin in trietanolamina. Borosol proizvaja podjetje Regeneracija d.o.o. (Preglednica 3).

Preglednica 3: Fizikalne in kemijske lastnosti Borosola (Varnostni list Borosol, 2003):

Izgled in vonj:	Brez dodanega barvila (les rumenkasto obarva), brez vonja
Specifična teža ($H_2O = 1$):	$1,3 \text{ g/cm}^3$ do $1,4 \text{ g/cm}^3$
Topnost v vodi:	Z vodo se meša v vseh razmerjih
Varstvo pri delu:	Zaščita oči in dihal
Postopki zaščite:	Vsi postopki zaščite
Gorljivost:	Zmanjša gorljivost lesa
Naknadna obdelava:	Omogočena
Plamenišče:	Ni vnetljivo
Izpiranje:	Se izpira iz lesa
Odstranjevanje:	Na posebnih odlagališčih

3.2.3 Borova kislina

Borova kislina je ena izmed najpomembnejših učinkovin za zaščito ostrešij in lesa v prvem in drugem razredu izpostavitve. Učinkovito deluje proti glivam in insektom, a se iz lesa izpira, zato se podobno kot Borosol ne sme uporabljati za zaščito lesa na prostem. 0,5 % raztopino borove kisline smo pripravili tako, da smo borovo kislino (H_3BO_3 , 61,83 g/mol) (Merck) dodali destilirani vodi in mešali z magnetnim mešalom toliko časa, dokler se kislina ni popolnoma raztopila. Vodna raztopina borove kisline je edini nekomercialni pripravek, vendar je pogosto uporabljena učinkovina, zato smo jo vključili v raziskavo.

Preglednica 4: Fizikalne in kemijske lastnosti borove kisline (Varnostni list borova kislina, 2003a):

Izgled in vonj:	Trdno, belo, brez vonja
Specifična teža:	1,44 g/cm ³
Topnost v vodi:	50 g/l
pH pri 33 g/L H ₂ O:	3,8 – 4,8
Plamenišče:	Ni vnetljivo
Odstranjevanje:	Na posebnih odlagališčih

3.2.4 Silvanolin

Silvanolin je nov pripravek, ki ga proizvaja podjetje Silvaprodukt. Nadomestil je klasični pripravek Silvanol GB. Pripravek je sestavljen iz bakrovih učinkovin in kvartarne amonijeve spojine (fungicida); borovih spojin (insekticid in sekundarni fungicid) in oktanojske kisline in etanolamina, ki izboljšata vezavo bakrovih učinkovin v les (Humar in Pohleven, 2006).

Preglednica 5: Fizikalne in kemijske lastnosti Silvanolina (Varnostni list Silvanolin, 2007):

Izgled in vonj:	Les obarva zeleno, brez vonja
Varstvo pri delu:	Zračenje, izogibanje vdihavanju
Temperatura nanašanja:	Med 5 °C in 30 °C
Postopki zaščite:	Primeren za skoraj vse postopke zaščite
Čas sušenja:	24 do 48 ur
Gorljivost:	Zmanjša gorljivost lesa
Naknadna obdelava lesa:	Omogočena
Vijačenje in žebljanje:	Protikorozijsko zaščiteno
Odstranjevanje:	Na posebnih odlagališčih
Specifična teža	1,02 g/cm ³

3.3 ZAŠČITA VZORCEV

Pred zaščito smo vzorce stehali na 0,01g natančno. Ker je premazovanje popolnoma primerljivo s kratkotrajnim potapljanjem, smo si premazovanje olajšali tako, da smo vzorce namesto premazovanja za deset sekund potopili v zaščitni pripravek. S predhodnimi eksperimenti smo potrdili, da smo s tem postopkom zaščite na vzorce nanegli primerljivo količino biocidnih pripravkov kot s premazovanjem. Poleg tega smo se na ta način izognili neenakomernemu nanosu s čopičem in vplivu nanašalca. Vzorce smo po zaščiti takoj stehali in jim gravimetrično določili moker navzem zaščitnega sredstva. Z vsakim zaščitnim pripravkom smo zaščitili po šestdeset vzorcev, torej skupno dvesto štirideset vzorcev. Sto dvajset vzorcev nismo zaščitili in so nam služili kot kontrolni vzorci.

3.4 PRIPRAVA HRANILNEGA GOJIŠČA

Hranilna gojišča za testne glive smo pripravili v steklenih kozarcih volumna 500 mL. Za vsak kozarec smo pripravili aluminijast pokrovček z luknjo, ki smo jo zamašili z vato. Luknja omogoča dihanje, vata pa preprečuje kontaminacijo. Kozarce in pokrovčke smo umili z destilirano vodo in razkužili z etanolom. Hranilno gojišče smo pripravili iz krompirjevega glukoznega agarja (PDA, Difco), po navodilih proizvajalca. V 1 L destilirane vrele vode smo zamešali 39 g agarja. Nato smo v vsak kozarec vlili 50 mL še vročega hranilnega gojišča. Zaprte kozarčke s hranilnim gojiščem smo nato sterilizirali v avtoklavu ($t = 30 \text{ min}$; $T = 121^\circ\text{C}$). Še vroče kozarce smo postavili v brezprašno komoro, kjer smo jih še dodatno obsevali z UV svetlobo. Na ohlajeno in utrjeno hranilno gojišče smo položili sterilizirano plastično mrežico. Vse kozarce smo nato inokulirali z izbrano kulturo micelija gliv (Preglednica 6). Inokulirane kozarce smo nato postavili v rastno komoro z optimalnimi pogoji za rast micelija gliv ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 85 \%$) (SIST EN 113, 1995).

3.5 UPORABLJENE GLIVE

Uporabili smo glive iz skupine prostotrosnic (*Basidiomycotina*), ki jih imenujemo tudi prave razkrojevalke lesa. Izolate kultur gliv smo dobili iz trajne zbirke na Katedri za patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo na Biotehniški fakulteti. Uporabili smo tri vrste lesnih gliv (preglednica 6). Zavestno smo uporabili le glive rjave trohnobe, saj le-te najpogosteje okužujejo les v uporabi.

Preglednica 6: Uporabljeni izolati lesnih gliv (Raspor s sod. 1995):

Latinsko ime	Slovensko ime	okrajšava	ZIM	trohnoba
<i>Antrodia vailantii</i>	Bela hišna goba	Pv	BF L037	rjava
<i>Serpula lacrymans</i>	Siva hišna goba	Sl	BF L044	rjava
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	Navadna tramovka	Gt	BF L017	rjava

3.5.1 Bela hišna goba (*Antrodia vailantii*)

Pojavlja se v Evropi kot razkrojevalka lesa v stavbah in na prostem. Največkrat jo najdemo v vlažnem lesu iglavcev, zlasti, če se vlaga nabira v obliki kapljic. Na okuženem lesu se pojavi kot belo podgobje, ki ohrani barvo tudi ko se goba postara. Goba se razrašča v vse smeri naokrog. Iz podgobja se razvijejo beli rizomorfi, ki so prožni in se ne lomijo niti takrat, ko so že posušeni. Trosnjaki so kožasti, mladi so beli, ko ostarijo postanejo rumenkasti.

Optimalni pogoji za razvoj bele hišne gobe so temperatura okoli 27 °C in 40 % vlažnost lesa. Bela hišna goba prenese tudi do pet let trajajoče sušno obdobje in nato ob dobrih pogojih spet oživi.

Bela hišna goba povzroča rjavo destruktivno trohnobo. Les, okužen s to glivo, zelo hitro izgubi svoje lastnosti. Bela hišna goba razkraja predvsem suh tehničen les, zato povzroča veliko škodo. Za nekatere izolate bele hišne gobe je značilna velika odpornost na zaščitne pripravke, ki vsebujejo bakrove učinkovine (Benko in sod., 1987).

3.5.2 Siva hišna goba (*Serpula lacrymans*)

Razširjena je po vsej Evropi, zlasti v krajih z višjo relativno zračno vlago in manjšim številom sončnih dni. Najpogosteje jo najdemo v vlažnih starih stavbah. Siva hišna goba poleg lesa razkraja vse materiale, ki vsebujejo celulozo.

Trosnjak je sprva mesnat, nato kožast in s celo površino priraste na podlago. Mladi trosnjaki so svetlo sivi, z dozorevanjem postajajo rdečkasto rjavi. Rob vselej ostane svetel, skoraj bel. Trosovnica je na zgornji strani trosnjaka in je nagubana. V gubah se razvijajo trosi. Na površini trosovnice se pojavljajo kapljice vode, po čemer je dobila ime (*lacryma* – lat. solza). Te kapljice vode nastajajo kot produkt kemične razgradnje glukoze, zato se solzivka lahko razvija v popolnoma suhem lesu, saj si potrebno vlago ustvarja sama. Siva hišna goba se dobro razvija v mračnem, vlažnem in neprezračnem prostoru.

Gliva povzroča rjavo, suho, destruktivno trohnobo. Okužen les se takoj spremeni. Najprej postane svetlejši, potem rumeno rjav in lažji, nato se zmešča in postane siv, rumenkasto rjav, ter prizmatično razpoka.

Siva hišna goba je najnevarnejša in najbolj razširjena razkrojevalka vgrajenega gradbenega lesa. Škode ne povzroča samo na lesu, saj povzroča tudi korozijo betona, opeke in drugih materialov (Benko in sod., 1987).

3.5.3 Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

Razširjena je v Evropi in Ameriki, najdemo jo tudi drugod po svetu. Je najhujša razkrojevalka hlodovine iglavcev, listavcev praviloma ne okužuje. Zelo je razširjena na lesnih skladiščih, najdemo jo tudi na obdelanem masivnem lesu kot so drogovi, pragovi, mostovi, jamski les, strešna konstrukcija.

Trosnjak je najprej rumenkast, pozneje postane temno siv z rumenim (včasih črnim) robom. Zgornja površina klobuka je dlakava in temno rjava.

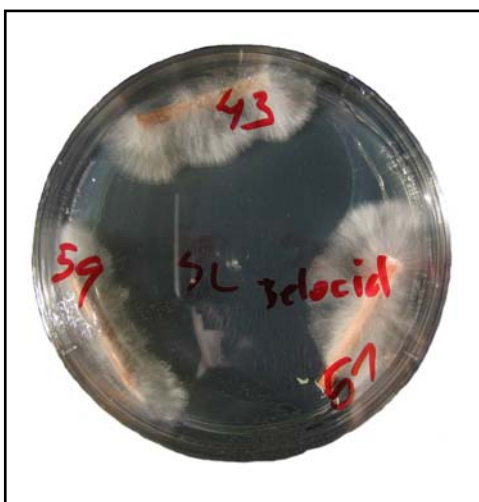
Les ponavadi trohni v notranjosti in lahko tudi popolnoma strohni, medtem, ko zunanji del lesa ostane nespremenjen. Prvo znamenje razkroja je blede rumena barva lesa, ki postaja vse mehkejši. V končni fazi je trohnoba temna, prizmatična (Benko in sod., 1987).

3.6 IZPOSTAVITEV VZORCEV DELOVANJU GLIV

Impregnirane in kontrolne vzorce smo sterilizirali v avtoklavu (121 °C; 30 min) in jih zavite v papir prenesli v brezprašno komoro. Po dva vzorca smo vlagali v z glivo prerasle kozarce, enega zaščitene in drugega kontrolnega nezaščitene. Kozarce z vzorci smo nato postavili nazaj v rastno komoro (SIST EN 113, 1995).

3.7 UGOTAVLJANJE OKUŽENOSTI VZORCEV

V določenih časovnih razmikih smo vzorce izolirali iz gojitvenih kozarcev. Naključno smo izbrali po tri vzorce, za vsak zaščitni pripravek in še tri za kontrolo, torej skupaj petnajst vzorcev. Vzorce smo najprej površinsko sterilizirali z etanolom in UV svetlobo, jih nato razpolovili in iz njih odvzeli palčko (»vabo«) v sredini. Palčke, iz sredine vzorcev, smo nato položili na hranilno gojišče in opazovali, ali se bo iz palčk gliva razvila ali bo petrijevka ostala nepreraščena. Na podlagi kontrolnih vzorcev smo videli, koliko časa potrebuje gliva, da okuži les. Iz primerjave impregniranih in kontrolnih vzorcev pa smo ocenili, kako je zaščitno sredstvo zaščitilo les pred prodiranjem hif v notranjost.



Slika 2: Rast sive hišne gobe iz okuženih palčk

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA

Med premazovanjem smo gravimetrično določili moker navzem zaščitnega sredstva. Ta podatek nam pove koliko zaščitnega pripravka smo nanесли na les med postopkom zaščite. Na vzorce smo nanесли samo po en nanos zaščitnega pripravka. V preglednici 7 so prikazane povprečne vrednosti navzema pri vseh vzorcih, ki smo jih zaščitili.

Preglednica 7: Povprečni mokri navzem zaščitnih pripravkov:

Zaščitni pripravek	Belocid	Borosol	Borova kislina	Silvanolin
Nanos [g]	0,24	0,39	0,50	0,46
Nanos [kg/m ²]	0,48	0,78	1,00	0,92
Nanos [kg/m ³]	48	78	100	92

Kljub temu, da so bili vsi vzorci izdelani iz smrekovine in zaščiteni z istim postopkom, pri istih laboratorijskih pogojih, vidimo, da se navzemi med seboj močno razlikujejo. Najnižji navzem smo določili pri pripravku Belocid, kjer so vzorci v povprečju vpili 0,24 g pripravka. Najvišji navzem pa smo opazili pri vodni raztopini borove kisline. Pri interpretaciji rezultatov pa moramo biti previdni, saj se moramo zavedati, da ima Belocid nižjo gostoto (0,80 g/cm³) kot vodna raztopina borove kisline ali Silvanolin (1,02 g/cm³). Najvišjo gostoto pa ima Borosol kar 1,4 g/cm³ (Varnostni listi, 2002; 2003; 2003a, 2007). Vendar del razlike lahko pojasnimo z gostoto, vseh pa zagotovo ne. Očitno je, da se vodni pripravki hitreje vpijajo v les kot pripravki na osnovi topil.

4.2 PRODİRANJE HIF V KONTROLNE-NEIMPREGNIRANE VZORCE

Preglednica 8: Primerjava deleža koloniziranih nezaščitenih smrekovih vzorcev (C), (Andoljšek, 2004) in naših koloniziranih nezaščitenih vzorcev (K), po izpostavitvi glivam rjave trohnobe za en, dva, štiri, pet, šest ali osem tednov:

Gliva	Delež koloniziranih vzorcev [%]											
	1. teden		2. tedna		4. tedni		5. tednov		6. tednov		8. tednov	
	C	K	C	K	C	K	C	K	C	K	C	K
<i>A. vailantii</i>	0	0	100	0		0	100			33	100	100
<i>G. trabeum</i>	66	0	100	0		100	100			100	100	100
<i>S. lacrymans</i>		0		0		100				66		100

V kolikor primerjamo podatke Andoljška (2004) z našimi podatki o kolonizaciji smrekovine, opazimo zelo primerljive rezultate. Najhitrejšo razraščeno micelija po površini smo opazili pri glivi *Antrodia vailantii*. V hitrosti kolonizacije pa prihaja do razlik. Razlike v kolonizaciji vzorcev izhajajo iz tega, da smo mi uporabili vzorce dimenzij 2,5 cm × 2,5 cm × 5 cm, Andoljšek (2004) pa je uporabil vzorce dimenzij 1,5 cm × 2,5 cm × 5 cm. To pomeni, da je gliva za kolonizacijo pri Andoljšku potrebovala do kontrolne palčke 60 % krajšo pot kot pri naših vzorcih. Gliva *Antrodia vailantii* je pri Andoljšku (2004) okužila kontrolne palčke že pri dveh tednih, naše vzorce pa je v celoti kolonizirala šele po šestih tednih. Dodaten vzrok za razliko je dejstvo, da je imel Andoljšek (2004) eno čelno površino prosto, mi pa smo z epoksidnim premazom zatesnili obe aksialni ploskvi vzorca. Splošno znano pa je, da je prodiranje gliv v aksialni smeri hitrejše kot v radialni oziroma tangencialni smeri. Opazili smo, da gliva *Gloeophyllum trabeum* prodre do kontrolne palčke hitreje kot ostale glive, saj pri Andoljšku že prvi teden okuži 66 % kontrolnih palčk, pri nas jih pa okuži 100 % po štirih tednih izpostavitve glivi. Za primerjavo smo dodali tudi *Serpulo lacrymans* in ugotovili, da je zelo agresivna gliva.

4.3 PRODİRANJE BELE HIŠNE GOBE V ZAŠČITENE IN KONTROLNE VZORCE

Preglednica 9: Delež koloniziranih vzorcev, izpostavljenih beli hišni gobi (*Antrodia vaillantii*) v odvisnosti od časa izpostavitve in uporabljenega biocidnega pripravka (število koloniziranih vzorcev/število izpostavljenih vzorcev):

Pripravek	Belocid	Borosol	Borova kislina	Silvanolin	Kontrola
Čas izpostavitve (teden)					
2	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
4	0/3	0/3	0/3	2/3	0/3
6	1/3	3/3	1/3	1/3	1/3
8	3/3	2/3	2/3	3/3	3/3
12	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
16	3/3	3/3	2/3	3/3	3/3

Prve znake kolonizacije kontrolnih vzorcev opazimo po 6 tednih, vsi vzorci pa so bili popolnoma kolonizirani po osmih tednih. Zanimivo je, da smo pri impregniranih vzorcih v primeru zaščite s pripravkom Silvanolin in Borosol opazili hitrejšo kolonizacijo kot pri kontrolnih vzorcih. Razloga za to sta, domnevamo, dva. Bela hišna goba je tolerantna na bakrove pripravke. Nizke koncentracije bakrovih ionov celo spodbujajo rast tolerantnih izolatov (Humar in sod. 2006). Drugi razlog za to razliko pa se skriva v dejstvu, da bela hišna goba večinoma tvori površinski micelij. Pri kontrolnih vzorcih je najprej prerasla zunanji del, kasneje, ko je dodobra prerasla zunanji del lesa, pa je začela prodirati še navznoter. Pri impregniranih vzorcih, z zaščitenjo zunanjo plastjo, pa se je gliva »izognila« biocidom in najprej začela kolonizirati notranjost. Po drugi strani pa se zavedamo, da smo pri vzorcih zaščitili le zunanjo plast in je večina volumna lesa ostala nezaščitenega.

Kakorkoli, presenetila nas je hitra kolonizacija lesa, zaščitenega z Belocidom. Ta pripravek je prvenstveno namenjen za kurativno zaščito lesa in zato vsebuje višje deleže aktivnih učinkovin, kot pripravki za preventivno zaščito (Anonimus, 2002). Zato smo pričakovali, da se bo bolj izkazal, kot pripravki za preventivno zaščito lesa. Zelo dobro pa se je izkazala čista vodna raztopina borove kisline (Preglednica 9). To dokazuje, da ima ta učinkovina še veliko potencialov v preventivni zaščiti lesa, še posebej zato ker je bela hišna goba ena

izmed gliv, ki ima največjo odpornost na večino zaščitnih pripravkov, še posebej tistih na osnovi bakra (Preglednica 9).

4.4 PRODİRANJE NAVADNE TRAMOVKE V ZAŠČITENE IN KONTROLNE VZORCE

Gliva tramovka (*Gloeophyllum trabeum*) je sredico prvih vzorcev kolonizirala že po 4 tednih, kar je bistveno hitreje kot pri beli hišni gobi. Tu se vidi bistvena razlika med delovanjem bele hišne gobe in tramovke. Tramovko pogosto najdemo na lesu na prostem, medtem ko bela hišna goba večinoma razkrajajo les v zaprtih prostorih. Na prostem so glive izpostavljene bolj ostrim pogojem, zato večinoma razkrajajo najprej sredico, zunanji sloj pa pustijo nedotaknjen, da jih ščiti pred UV žarki, izsušitvijo... To je verjetno razlog, da je tramovka hitreje kolonizirala sredico kot bela hišna goba.

Preglednica 10: Delež koloniziranih vzorcev, izpostavljenih navadni tramovki (*Gloeophyllum trabeum*) v odvisnosti od časa izpostavitve in uporabljenega biocidnega pripravka (število koloniziranih vzorcev/število izpostavljenih vzorcev):

Pripravek	Belocid	Borosol	Borova kislina	Silvanolin	Kontrola
Čas izpostavitve (teden)					
2	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
4	3/3	0/3	0/3	1/3	3/3
6	1/3	0/3	1/3	3/3	3/3
8	1/3	0/3	0/3	2/3	3/3
12	3/3	0/3	0/3	3/3	3/3
16	3/3	0/3	3/3	3/3	3/3

Podobno hitro kot kontrolne vzorce je tramovka kolonizirala tudi vzorce, zaščitene z Belocidom, kjer smo po 4 tednih ravno tako zaznali popolno kolonizacijo vseh treh vzorcev. Vendar po šestih in osmih tednih izpostavitve tega nismo potrdili. Razlogov za to bi lahko bilo več. Morda so imeli vzorci slabo zatesnjene čelne površine ali pa so med

sterilizacijo in sušenjem razpokali. Za nazaj je te trditve zelo težko ovreči ali potrditi, a velja omeniti, da znakov razpok na vzorcih nismo opazili. Po drugi strani tudi pripravke Silvanolin ni dobro zaščitil lesa pred tramovko, kljub temu da tramovka velja za na baker občutljivo vrsto (Humar in sod., 2006).

Podobno kot pri beli hišni gobi, so se odlično obnesli pripravki na osnovi bora, Borosol in vodna raztopina borove kisline. Tramovka vzorcev, zaščiteneh z Borosolom, ni kolonizirala niti po 16 tednih izpostavitve, vzorce zaščitene z vodno raztopino borove kisline pa šele po 16 tednih (Preglednica 10).

Očitno je, da borove učinkovine dobro delujejo tudi na tramovko. Žal večji razmah borovih učinkovin za zaščito lesa na prostem preprečuje izpiranje iz lesa (Lesar in Humar, 2007).

4.5 PRODIRANJE SIVE HIŠNE GOBE V ZAŠČITENE IN KONTROLNE VZORCE

Siva hišna goba (*Serpula lacrymans*) je podobno kot bela hišna goba ena izmed najpomembnejših uničevalk lesa v bivanjskem okolju. Zanja je značilna hitra rast in dejstvo, da lahko razkraja tudi suh les. Siva hišna goba je podobno kot navadna tramovka, že po štirih tednih okužila vse kontrolne vzorce. Podobno smo opazili tudi pri vzorcih, površinsko zaščiteneh z Belocidom. Očitno je, da ta pripravek bistveno ne zavira rasti tudi te glive razkrojevalke (preglednica 11).

Preglednica 11: Delež koloniziranih vzorcev, izpostavljenih sivi hišni gobi (*Serpula lacrymans*) v odvisnosti od časa izpostavitve in uporabljenega biocidnega pripravka (število koloniziranih vzorcev/število izpostavljenih vzorcev):

Pripravek	Belocid	Borosol	Borova kislina	Silvanolin	Kontrola
Čas izpostavitve (teden)					
2	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
4	3/3	0/3	1/3	0/3	3/3
6	3/3	1/3	2/3	3/3	2/3
8	3/3	1/3	2/3	3/3	3/3
12	3/3	2/3	3/3	3/3	3/3
16	3/3	1/3	3/3	3/3	3/3

Po šestih tednih izpostavitve je siva hišna goba popolnoma okužila tudi vzorce, zaščitene s Silvanolinom, po 12 tednih pa še tiste, prepojene z vodno raztopino borove kisline. Najbolj so bili zaščiteni vzorci potopljeni v Borosol, pa še ti so bili delno okuženi (Preglednica 11).

Gliva *S. lacrymans* se je izkazala kot najbolj odporna gliva na vse uporabljene pripravke. To dejstvo nam povzroča lahko nekaj težav tudi v praksi, saj je to ene najpomembnejših gliv, ki poleg tega tudi zelo hitro preraste les.

5 SKLEPI

Navzem zaščitnega sredstva je pri premazovanju oziroma kratkotrajnem potapljanju premajhen, oz. premalo globok, da bi nudil odpornost proti prodiranju hif v notranjost lesa pri direktni izpostavitvi glivam. Pri vakuumsko zaščitnih vzorcih, kjer je impregniran celoten presek, opazimo bistveno počasnejšo kolonizacijo (Andoljšek, 2004). Pri pripravkih na vodni osnovi smo opazili višje navzeme, kot pri sredstvih na osnovi organskih topil, kar pa se ni bistveno odražalo v učinkovitosti proti glavam razkrojevalkam.

Okužbo večine kontrolnih vzorcev opazimo že pri četrtem tednu izpostavitve glivam (*Serpula lacrymans* in *Gloeophyllum trabeum*). Gliva *Antrodia vailantii* pa okuži kontrolne vzorce šele po šestih tednih izpostavitve.

Pri zaščitnih vzorcih je kolonizacija odvisna od vrste glive in uporabljenega zaščitnega pripravka. Tako smo opazili, da gliva *Antrodia vailantii* okuži večino vseh premazanih vzorcev že v šestem tednu, to pa je enako času, v katerem okuži tudi kontrolne vzorce. Gliva *Gloeophyllum trabeum* izraža veliko odpornost na pripravke Belocid in Silvanolin. Z omenjenima pripravkoma zaščitene vzorce je okužila že v četrtem tednu izpostavitve, tako kot kontrolne vzorce. Vzorce, zaščitene z borovo kislino, okuži v šestem tednu izpostavitve, medtem, ko vzorcev, zaščitnih z Borosolom, sploh ne okuži. Gliva *Serpula lacrymans* kolonizira vse vzorce v šestem tednu izpostavitve. Opazili smo, da je to najbolj agresivna gliva, čeprav je pri preraščanju čez površino vzorcev najbolj zaostajala, pa je kasneje najhitreje prodrla v notranjost vzorcev.

Rezultati našega eksperimenta na prvi pogled nakazujejo, da so vsi pripravki neučinkoviti. Vendar se moramo zavedati da smo s kratkotrajnim potapljanjem zaščitili le zunanji sloj in da zaščitni pripravek ni prodril v les več kot 1 mm globoko. To pomeni, da je bilo več kot 90 % volumna lesnih vzorcev nezaščitnih. Poleg tega se na koncu lahko vprašamo ali je bila ta metoda primerna za oceno delovanja zaščitnih pripravkov? V praksi je zelo redko da bi glive primarno les okužile s hifami ali rizomorfi. Do tega pride najpogosteje pri lesu v

stiku z zemljo, zelo redko pa do tega pojava pride v hišah. Ponavadi na les pade ena ali več spor, ki v ugodnih primerih tudi skali in iz nje se razvije gliva. Morda bi bilo primerneje, če bi določali učinkovitost površinskih premazov tako, da bi na les postavili vcepek in nato spremljali ali le ta propade ali se iz njega razvije gliva. Iz naših podatkov pa je dobro razvidno, da nobeden izmed uporabljenih pripravkov ne predstavlja ovire za lesne glive in da zlahka prodrejo skozi površinski premaz. Naš eksperiment je potrdil splošno znano dejstvo, da površinska zaščita ne nudi zadostne zaščite pred lesnimi glivami.

Kljub temu, da je površinska zaščita daleč najbolj pogost postopek zaščite, je pri tem potrebno opozoriti, da ta postopek zaščite ne nudi zadostne zaščite pred lesnimi glivami. Verjetno je, da ta postopek zaščite prepreči kalitev spor, v kolikor pa na posameznem mestu pride do razkroja, ta oblika zaščite glive ne bo ustavila.

V kolikor pa primerjamo naše rezultate z rezultati Andoljška (2004), pa vidimo, da so bili časi kolonizacije pri globinsko impregniranih vzorcih bistveno daljši. To potrjuje zgornjo domnevo, da moramo les globinsko impregnirati, v kolikor želimo doseči zadovoljivo učinkovitost pred lesnimi glivami.

6 VIRI

1. Andoljšek, U. 2004. Prodiranje hif v vzorce lesa zaščitene s CCB pripravki. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 38 str.
2. Benko R., Kervina – Hamović L., Gruden M. 1987. Patologija lesa, lesna fitopatologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 122 str.
3. Biocidal Products Directive (98/8/EC), 1998: Official Journal of the European Communities L 123: 63 str.
4. Humar, M., Bučar, B., Pohleven, F. 2006. Brown-rot decay of copper-impregnated wood. *Int. biodeterior. biodegrad.* 58, 1: 9-14.
5. Humar, M., Pohleven, F. 2006. Solution for wood preservation : no. WO 2006/031207 A1. Geneva: World intellectual property organization
6. Humar, M., Pohleven, F.. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa = Copper based formulations and wood preservation. *Les (Ljublj.)*, 57, 3: 57-62.
7. Humar, M. 2004. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. Študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
8. Lesar, B., Humar, M. 2007. Borove spojine za zaščito lesa. Del. 2, Vezava v les ter fungicidne in insekticidne lastnosti. *Les*, Ljubljana, 59, 9/10: 216 – 222.
9. Raspor P., Smole–Možina S., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F.V., Hacin J. 1995. ZIM: zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Katedra za biotehnologijo: 98 str.
10. SIST EN 113. 1995. Determination of toxic values of wood preservatives against wood destroying Basidiomycetes cultured on agar medium.
11. SIST EN 335-1. 1995. Trajnost lesa in lesnih materialov – Definicija razredov ogroženosti pred biološkim napadom - 1. del: Splošno. 1995: 10 str.
12. Uhelj, A. 2006. Vpliv lastnosti vode na izpiranje bakrovih pripravkov iz lesa. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 32 str.
13. Varnostni list Belocid. 2002. Ljubljana, Belinka
14. Varnostni list Borosol. 2003. Lesce, Regeneracija
15. Varnostni list Borova kislina. 2003a. Zagreb, Kemika
16. Varnostni list Silvanolin. 2007. Ljubljana, Silvaproduct

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Mihi Humru za vso pomoč in strokovno vodenje pri izdelavi diplomskega dela, prav tako se zahvaljujem doc. dr. Leonu Oblaku za recenzijo. Zahvalil bi se tudi osebju katedre za patologijo in zaščito lesa za vso pomoč pri izvajanju poizkusov.

Zahvalo izrekam vsem, ki so kakorkoli pomagali pri nastajanju diplomskega dela, še posebej mojemu sosedu Mateju Pivec za izdelavo vzorcev.

