

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Gregor SMRDELJ

**FUNGICIDNE LASTNOSTI LESA
IMPREGNIRANEGA Z VODNIMI EMULZIJAMI
VOSKOV**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**FUNGICIDAL PROPERTIES OF WOOD
IMPREGNATED WITH WATER BASED WAX
EMULSIONS**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2009

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno 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 diplomskega dela imenoval doc. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Gregor Smrdelj

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
DK UDK 630*841
KG vodne emulzije voskov/zaščita lesa/lesne glive/montanski vosek/polietilenski vosek
AV SMRDELJ, Gregor
SA HUMAR, Miha (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2009
IN FUNGICIDNE LASTNOSTI LESA IMPREGNIRANEGA Z VODNIMI EMULZIJAMI VOSKOV
TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP X, 40 str., 11 pregl., 18 sl., 29 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Večina slovenskih lesnih vrst ima neodporen les, zato mu pogosto želimo izboljšati to pomankljivost. V preteklosti so se v te namene uporabljali predvsem biocidni pripravki, danes pa želimo odpornost izboljšati predvsem z nekemičnimi rešitvami. Eno od možnosti predstavljajo tudi vodne emulzije voskov. Z namenom osvetliti to možnost smo z izbranimi emulzijami voskov (montanskega, polietilenskega in oksidirane polietilenskega voska) proizvajalcev BASF in Samson impregnirali smrekove in bukove vzorce in jih po 4 tednih sušenja izpostavili delovanju lesnih gliv. Bukove vzorce smo izpostavili delovanju gliv bele trohnobe (*Trametes versicolor*, *Hypoxylon fragiforme* in *Pleurotus ostreatus*), smrekove pa glivam, ki povzročajo rjavo trohnobo (*Gloeophyllum trabeum*, *Antrodia vaillantii* in *Serpula lacrymans*), kot to predpisuje standard SIST EN 113. Po 16 tednih smo vzorce izolirali in gravimetrično določili izgubo mase. Iz rezultatov je razvidno, da vodne emulzije lahko v določenih primerih dobro zaščitijo les pred glivami razkrojevalkami in podaljšajo življenjsko dobo lesa. Med testiranimi emulzijami sta se najbolj obnesli emulziji polietilenskega voska.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*841
CX wax water emulsion/wood preservation/wood decay fungi/montan wax/polyethylene wax
AU SMRDELJ, Gregor
AA HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2009
TI FUNGICIDAL PROPERTIES OF WOOD IMPREGNATED WITH WATER BASED WAX EMULSIONS
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO X, 40 p., 11 tab., 18 fig., 29 ref.
LA sl
AL sl/en
AB The majority of the Slovenian wood species has non-durable wood; therefore, there is general interest to overcome this issue. Biocidal preservatives were used in the past for these purposes, mainly. Nowadays, non-biocidal solutions are preferred. Water wax emulsions are one of the potential solutions. To elucidate this potential, several wax emulsions produced by BASF and Samson (montan, polyethylene, oxidized polyethylene wax) were use for impregnation of wood specimens. After 4 weeks of conditioning, spruce wood specimens were exposed to brown rot fungi (*Gloeophyllum trabeum*, *Antrodia vaillantii* in *Serpula lacrymans*) and beech wood blocks exposed to white rot fungi (*Trametes versicolor*, *Hypoxylon fragiforme* in *Pleurotus ostreatus*) according to the EN 113 procedure. After 16 weeks of exposure, specimens were isolated and their mass loss gravimetrically determined. It can be resolved that some of the wax emulsions can protect wood against wood decay fungi, water emulsions of polyethylene wax, being the most effective.

.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Okrajšave in simboli	IX
1 UVOD	1
2 PREGLED LITERATURE	2
2.1 LES	2
2.2 PREDSTAVITEV UPORABLJENIH VRST LESA	2
2.2.1 Bukovina	2
2.2.2 Smreka (<i>Picea abies</i>)	2
2.3 RAZREDI IZPOSTAVITVE	3
2.4 LESNE GLIVE	4
2.4.1 Glive povzročiteljice rjave – destruktivne trohnobe	5
2.4.1.1 <i>Antrodia vaillantii</i> - bela hišna goba	5
2.4.1.2 <i>Gloeopyllum trabeum</i> - navadna tramovka	6
2.4.1.3 <i>Serpula lacrymans</i> - siva hišna goba	6
2.4.2 Glive povzročiteljice bele - korozivne trohnobe	7
2.4.2.1 <i>Trametes versicolor</i> - pisana ploskocevka	7
2.4.2.2 <i>Hypoxylon fragiforme</i> - ogljena kroglica	7
2.4.2.3 <i>Pleurotus ostreatus</i> - bukov ostrigar	7
2.5 ZAŠČITA LESA	8
2.5.1 Kemična zaščita lesa	8
2.5.1.1 Anorganska zaščitna sredstva	9
2.5.1.2 Organska biocidna zaščitna sredstva	11
2.5.2 Postopki zaščite lesa	13
2.5.3 Trendi v zaščiti lesa	14
2.6 VOSKI	15
2.6.1 Montanski vosek	17
3 MATERIALI IN METODE	18
3.1 MATERIALI	18
3.1.1 Vzorci	18
3.1.2 Uporabljene lesne glive	18
3.1.3 Gojišče	19
3.1.4 Relevantne lastnosti uporabljenih voskov	19
3.2 METODE	21

3.2.1	Priprava vzorcev	21
3.2.2	Označevanje vzorcev	21
3.2.3	Impregnacija lesa	22
3.2.4	Priprava hranilnih gojišč	22
3.2.5	Vstavljanje vzorcev na hranilno gojišče	24
3.2.6	Določanje vlažnosti in izgube mase po razkroju	25
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	26
4.1	VSEBNOST SUHE SNOVI	26
4.2	MOKRI NAVZEM	28
4.3	IZGUBA LESNE MASE VZORCEV PO IZPOSTAVITVI LESNIM GLIVAM	29
4.3.1	Izgube mas bukovih vzorcev izpostavljenih glivam povzročiteljicam bele trohnobe	30
4.3.1.1	Izgube mas impregniranih in kontrolnih bukovih vzorcev izpostavljenih Ogljeni kroglici (<i>Hypoxylon fragiforme</i>)	30
4.3.1.2	Izgube mas impregniranih in kontrolnih bukovih vzorcev izpostavljenih pisani ploskocevki (<i>Trametes versicolor</i>)	31
4.3.1.3	Izgube mas impregniranih in kontrolnih bukovih vzorcev izpostavljenih bukovemu ostrigarju (<i>Pleurotus ostreatus</i>)	32
4.3.2	Izgube mas smrekovih vzorcev izpostavljenih glivam povzročiteljicam rjave trohnobe	33
4.3.2.1	Izgube mas impregniranih in kontrolnih smrekovih vzorcev izpostavljenih navadni tramovki (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)	33
4.3.2.2	Izgube mas impregniranih in kontrolnih smrekovih vzorcev izpostavljenih beli hišni gobi (<i>Antrodia vaillantii</i>)	34
4.3.2.3	Izgube mas impregniranih in kontrolnih smrekovih vzorcev izpostavljenih sivi hišni gobi (<i>Serpula lacrymans</i>)	35
5	SKLEPI	36
6	POVZETEK	37
7	VIRI	38
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	3
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335 – 1/2, 1992)	4
Preglednica 3: Organska biocidna sredstva in predviden namen uporabe	11
Preglednica 4: Lesne glive rjave trohnobe uporabljene pri izvedbi poskusov	19
Preglednica 5: Lesne glive bele trohnobe uporabljene pri izvedbi poskusov	19
Preglednica 6: Relevantne lastnosti uporabljenih emulzij voskov	20
Preglednica 7: Označevanje smrekovih vzorcev	21
Preglednica 8: Označevanje bukovih vzorcev	21
Preglednica 9: Povprečne vsebnosti suhe snovi pri emulzijah proizvajalca BASF, ki so bile razredčene z vodo v razmerju 50 : 50	26
Preglednica 10: Povprečne vsebnosti suhe snovi pri emulzijah proizvajalca BASF, ki so bile razredčene z vodo v razmerju 75 : 25	27
Preglednica 11: Povprečne vsebnosti suhe snovi pri izhodiščni emulziji LGEm (LGE 100) in emulziji LGE razredčeni v razmerju 50 : 50 (LGE 50)	27

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Najpomembnejši postopki zaščite lesa	14
Slika 2: Dimenzije in orientiranost vzorca	18
Slika 3: Vakuumska - tlačna komora KAMBIČ	22
Slika 4: Kozarec z hranilnim gojiščem	23
Slika 5: Avtoklav za sterilizacijo hranilnega gojišča in lesnih vzorcev	23
Slika 6: Brezprašna komora	24
Slika 7: Shematski prikaz izvedbe fungicidnega testa po standardu SIST EN 113	24
Slika 8: Elektronska tehtnica SARTORIUS	25
Slika 9: Vizualni izgled suhega preostanka emulzij (od zgoraj – navzdol WE1, WE3, WE6, MW1)	27
Slika 10: Mokri navzem vodnih emulzij voskov v smrekove in bukove vzorce	28
Slika 11: Povezanost med mokrim navzemom pri smrekovih vzorcih in deležem suhe snovi v vodnih emulzijah	29
Slika 12: Izguba mase kontrolnih vzorcev po 16 tednih izpostavitve glivam	29
Slika 13: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi <i>Hypoxylon fragiforme</i>	30
Slika 14: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi <i>Trametes versicolor</i>	31
Slika 15: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi <i>Pleurotus ostreatus</i>	32
Slika 16: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi <i>Gloephyllum trabeum</i>	33
Slika 17: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi <i>Antrodia vaillantii</i>	34
Slika 18: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi <i>Serpula lacrymans</i>	35

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

WE1	oksidiran polietilenski vosek (proizvajalca BASF)
WE3	etilenski kopolimerni vosek (proizvajalca BASF)
WE6	oksidiran polietilenski vosek (proizvajalca BASF)
MW	montanski vosek (proizvajalca BASF)
LGE	montanski vosek (proizvajalca SAMSON)
Pv2	<i>Antrodia vaillantii</i> – bela hišna goba
Gt	<i>Gloeophyllum trabeum</i> - navadna tramovka
Sl5	<i>Serpula lacrymans</i> - siva hišna goba
Tv	<i>Trametes versicolor</i> - pisana ploskocevka
Hf	<i>Hypoxylon fragiforme</i> - ogljena kroglica
Plo5	<i>Pleurotus ostreatus</i> - bukov ostrigar

1 UVOD

Za zaščito lesa se tradicionalno uporabljajo biocidni pripravki. Zaradi vedno večje okoljske zavesti, je njihova uporaba vedno manj zaželena. Zato iščemo okolju in ljudem prijaznejše alternative za zaščito lesa. Eno od možnih rešitev nam ponujajo vodne emulzije voskov. Najbolj znani so montanski in karnauba voski, ki tvorijo izredno tanek in obstojen film. Ti voski se že komercialno uporabljajo v avtomobilskih pralnicah in sadjarstvu. Voski so relativno stabilne nestrupene kemikalije, ki jih človek uporablja za najrazličnejše namene že vse od prazgodovinskih časov. V lesarstvu se danes voski večinoma uporabljajo pri površinski obdelavi lesa. V prihodnosti bo uporaba voskov najverjetneje naraščala, zaradi njihovih ugodnih toksikoloških in okoljskih lastnosti.

Pod pojmom voski uvrščamo številne snovi, ki ne tvorijo kemijsko enotne skupine. Vsi voski so vodoodbojni materiali sestavljeni iz različnih komponent. Znano je, da se voski že uporabljajo za površinsko obdelavo lesa. V diplomski nalogi pa smo želeli ugotoviti, ali vodne emulzije voskov lahko uporabimo tudi za zaščito lesa pred glivami v drugem in tretjem razredu izpostavitve. Pričakujemo, da bo impregnacija lesa z vodnimi emulzijami voskov vsaj upočasnila razkrojne procese, verjetno pa jih ne bo povsem ustavila.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 LES

Les je botanično sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene rasti) producira navznoter, to je v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdo vlakneno snov pod skorjo debel in vej dreves ter grmov.

Lesne vrste se med seboj razlikujejo po barvi, mehanskih lastnostih in tudi po naravni odpornosti. V Sloveniji imamo na voljo največ smrekovega in bukovega lesa. Smrekovina pa je pomembna tudi iz komercialnega vidika, saj je večina lesa v drugem in tretjem razredu izpostavitve, ravno iz smrekovine.

2.2 PREDSTAVITEV UPORABLJENIH VRST LESA

Pri izdelavi diplomske naloge smo uporabili vzorce izdelane iz smrekovine in bukovine, zato sta v nadaljevanju na kratko predstavljeni ti dve lesni vrsti.

2.2.1 Bukovina

Les bukve (*Fagus sylvatica*) ima odtenke od blede rumenkaste barve pa vse do rdečkasto rjave barve. Barva je odvisna od načina sečnje in nadaljnje predelave. Bukev lahko vsebuje "rdeče srce". To je rdeče obarvan les v notranjosti debla, ki nastane zaradi poškodb drevesa. Gostota bukovega lesa je približno 700 kg/m^3 . Pri sušenju rada poka in se veži, sicer pa je to trden, žilav in proti obrabi odporen les. Bukovina nima visoke naravne odpornosti in v neugodnih okoliščinah hitro razpada je pa permeabilna in se zato dobro impregnira (zaščiti) (Anonymous, 2008a). Bukovina se poleg smrekovine in borovine najpogosteje uporablja v standardnih laboratorijskih testih. (Čufar, 2001)

2.2.2 Smreka (*Picea abies*)

Smrekov les je rdečkastobebe barve. Beljava se po barvi ne loči od jedrovine. Les lahko vsebuje smolne žepe (vrzel diskaste oblike napolnjena s smolo). Ti smolni žepi zelo motijo nadaljnjo obdelavo lesa. Njena gostota je nižja od bukovine (450 kg/m^3). Na splošno je smrekovina mehka, srednje trdna in žilava. Sušenje ne dela večjih težav in po sušenju je les dimenzijsko stabilen. To pomeni, da se le malo krči in nabreka, ko je enkrat posušen. Smrekovina nima visoke naravne odpornosti, poleg tega pa je še slabo impregnabilna.

Uporaba smrekovega lesa je vsestranska: gradbeni les (to je les, ki se ga uporablja na gradbiščih in za ostrejša ter za podobne konstrukcije), stavbno pohištvo (okna in vrata), opaži, pohištvo, stenske in stropne obloge, včasih pa tudi talne, furnir, vezan les, papir, pokrovi godal in klavirskih dnov.

Smrekov les je iskan tudi v proizvodnji ivernih plošč, vlaknenih plošč, panelk, zidarskih plošč in proizvodnji papirja (Anonymous, 2008b), (Čufar, 2001).

2.3 RAZREDI IZPOSTAVITVE

Les je kot naravni material podvržen propadanju. Ti procesi so v naravi nujno potrebni za ohranjanje naravnega ravnovesja. Do propadanja lahko pride zaradi biotskih in/ali abiotskih dejavnikov. Med pomembne abiotske dejavnike prištevamo ogenj, saj uniči ogromne količine lesne mase in dejansko smo proti njem do neke meje nemočni. Kljub temu, da je biotske dejavnike lažje nadzorovati, nam še vedno največ nevšečnosti povzročajo glive. Lesne glive so glavni biotski dejavnik razkroja na našem zemljepisnem področju. Zavedamo se, da je razkroj lesa v naravi nujno potreben, vendar ga v uporabi lesa skušamo omejiti. Ta proces za rabo lesnega izdelka poteka bistveno prehitro in nam s tem povzroča precej težav, tako ekonomskih kot tudi tehničnih.

Trajnost lesa lahko povečamo na več načinov. Eden izmed njih je vsekakor primerna izbira lesne vrste in z njo povezana naravna zaščita. Druga možnost pa je kemična zaščita ali modifikacija lesa. Vrsto zaščitnega pripravka in same zaščite izberemo glede na naravno odpornost lesa in mesto uporabe. Pri tem si pomagamo z evropskimi standardi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335 – 1/2, 1992) (preglednica 1) in povzročitelje (preglednica 2). Glede na razred izpostavitve lahko določimo potencialne možne škodljivce in s tem tudi preventivno zaščito.

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335 – del 1/2, 1992)

Razred izpostavitve	Mesto uporabe	Vlaženje	Vsebnost vlage
I.	nad tlemi, pokrito	stalno suho	pod 20 %
II.	nad tlemi, pokrito, nevarnost močenja	občasno močenje	občasno nad 20 %
III.	nad tlemi, nepokrito	pogosto močenje	pogosto nad 20 %
IV.	v tleh ali vodi	stalno izpostavljen močenju	stalno nad 20 %
V.	v morski vodi	stalno izpostavljen močenju morske vode	stalno nad 20 %

Les v prvem razredu izpostavitve ogrožajo le insekti in lokalni termiti, medtem ko ga v višjih razredih vedno bolj ogrožajo tudi glive (SIST EN 335 – 1/2, 1992), z izjemo petega razreda, kjer pa je izpostavljen le delovanju morskih škodljivcev.

Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335 – del 1/2, 1992)

Razred izpostavitve	Mesto uporabe	Povzročitelji ogroženosti			
		Insekti	Glive	Izpiranje	Modrivke
I.	nad tlemi, pokrito	+	-	-	-
II.	nad tlemi, pokrito, nevarnost močenja	+	+	-	-
III.	nad tlemi, nepokrito	+	+	+	+ / -
IV.	v tleh ali vodi	+	+	+	+

Tako imamo pri lesu v stiku s tlemi in vodo, ne glede na to ali je morska ali sladka, največ dejavnikov, ki ogrožajo les. Pri kemični zaščiti lesa v stiku z vodo moramo biti še posebej pozorni, saj moramo upoštevati okoljevarstvene vidike. S tem je mišljena predvsem uporaba čim manj strupenih sredstev z minimalnim izpiranjem. Na žalost je to zelo težko doseči, vendar čedalje več raziskav poteka v smeri okolju prijaznejših biocidov. Poleg učinkovite vezave v les, želimo pri novejših zaščitnih pripravkih doseči tudi čim bolj ciljno delovanje. Novejša zaščitna sredstva imajo posledično točno določen namen zaščite in ožji spekter delovanja (Humar, 2004a). Na primer: les zaščiten s pripravki na osnovi bakra in etanolamina, bomo uporabljali le v tretjem in četrtem razredu izpostavitve. V drugem razredu, pa bomo uporabljali za okolje bistveno manj obremenjujoče pripravke na osnovi borovih spojin.

2.4 LESNE GLIVE

Lesne glive uvrščamo med saprofite (gniloživke), ki z encimskimi in neencimskimi procesi razkrajajo komponente lesa ter se na ta način oskrbujejo z organskimi snovmi (glukozo) (Pohleven, 2000).

Glive so iz prehranjevalnega in razmnoževalnega dela, ki sta jasno ločena. Prehranjevalni (vegetativni) del sestavljajo zelo tanke niti (hife), ki nenehno rastejo in prodirajo v podlago (substrat), jo z encimi razkrajajo in črpajo iz nje hranljive snovi, ki jih potrebujejo za svojo rast. Preplet hif tvori podgobje ali micelij. Ko se podgobje oskrbi z dovolj energije, se razvijejo trosnjaki (razmnoževalni del), ki jih pri večini višjih gliv imenujemo goba. Na trosnjaku se tvorijo trosi, ki se ob dozoritvi sprostijo v ozračje (Schmidt, 1994).

Za razvoj in obstoj gliv so pomembni naslednji dejavniki: lesna vlažnost, relativna zračna vlažnost, temperatura, prisotnost kisika, svetloba, ustrezna vrednost pH. Vsi ti dejavniki morajo biti optimalni, da se lahko gliva normalno razvija in živi.

Lesne glive lahko delimo na podlagi številnih kriterijev. Najbolj se je uveljavila delitev, glede na spremembo barve lesa po okužbi. Glede na spremembe lesa ločimo naslednje skupine gliv:

- glive plesni, povzročiteljice površinskih sprememb barv,
- glive modrivke, obarvajo površine (beljavo),
- glive mehke trohnobe (soft rot),
- glive povzročiteljice rjave ali destruktivne trohnobe,
- glive bele ali korozivne trohnobe in piravosti.

Od teh največjo škodo na lesu povzročajo glive bele in rjave trohnobe.

Najpomembnejše glive, razkrojevalke že vgrajenega lesa, so hišne gobe; bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*), siva hišna goba (*Serpula lacrymans*), in kletna goba (*Coniophora puteana*), v ugrajenem in lesu na prostem pa veliko škode naredijo tudi tramovke (*Gloeophyllum* sp.).

Glavne posledice razkroja lesa zaradi delovanja gliv so:

- zaradi encimske razgradnje lesa pride do razkroja olesenele celične stene,
- masa lesa se manjša, les postaja lažji,
- trdota, trdnost in kalorična vrednost lesa se zmanjšujejo,
- barva in vonj lesa se spremenita (Benko in sod., 1987).

2.4.1 Glive povzročiteljice rjave - destruktivne trohnobe

Glive, povzročiteljice rjave ali destruktivne trohnobe, razkrajajo predvsem celulozo, medtem ko ostane lignin skoraj nepoškodovan. Najpogosteje se ta tip trohnobe pojavlja na lesu iglavcev. Les postaja temnejši od svoje naravne barve in začne pokati v pravilne prizme. Pri tem začne izgubljati tudi svojo maso, prav tako se mu poslabšajo tudi mehanske lastnosti. Zaradi opisanih značilnosti, rjavi trohnobi pogosto pravimo tudi destruktivna trohnoba. V laboratorijskih razmerah se v štirih mesecih zmanjša dinamična trdnost do 55 %, tlačna trdnost do 20 %, torzijska trdnost do 50 % (Seifert, 1968).

Rjavo trohnobo povzročajo številne glive. Pomembnejše predstavnice te skupine, ki smo jih uporabili pri izdelavi te diplomske naloge, pa so opisane v naslednjih podpoglavjih.

2.4.1.1 *Antrodia vaillantii* – bela hišna goba

Glivo *Antrodia vaillantii*, najdemo predvsem v severni in srednji Evropi. Okužuje vlažen les iglavcev, čeprav jo občasno najdemo tudi na lesu listavcev. Povzroča rjavo destruktivno trohnobo. Po nekaterih virih se udarna žilavost močno zmanjša že takrat, ko komaj zaznamo izgubo mase. Ta gliva povzroča ogromno škodo na tehničnem lesu. Pojavlja se tudi kot razkrojevalka vgrajenega lesa, predvsem v stiku z zemljo (drogovi, stebri v rudnikih...) in celo na poškodovanih drevesih. Najdemo jo tudi v prostorih, kjer prihaja do občasnega navlaževanja (kopalnica), sopare (kuhinja) in talne vode (kleti). S praktičnega vidika pa je bistvenega pomena dejstvo, da ne okužuje zračno suhega lesa.

Na okuženem lesu se po površini spodnje strani pojavi bogato izoblikovano belo površinsko podgobje. Podgobje se širi v obliki ledenih rož na oknih. Iz le tega se razvijejo

beli rizomorfi, ki so lahko debeli do 4 mm. Rizomorfi ostanejo beli in prožni tudi ko goba ostari. Z rizomorfi goba lahko prodira tudi skozi stene zidanih zgradb. Trosnjaki so plutasti, različno veliki ter na les priraščajo kot blazinice. Na površini je trosovnica obrnjena navzgor. Sestavljajo cevčice nepravilnih oblik. Trosi so elipsasto ovalni ali cilindrični. Barva trosnjakov se s starostjo spreminja; mladi so beli, starejši pa so rumenkasti.

Optimalni pogoji za rast bele hišne gobe so pri temperaturi 27° C in 40 % lesni vlažnosti. Pri takih pogojih lahko dnevni prirast gobe znaša do 12,5 mm. Posebno ji prija vlaga, ki prodira v les v obliki vodnih kapljic oziroma kondenza. V osnovi bela hišna goba zelo dobro prenaša izsušitev. Po nekaterih virih naj bi gliva celo po petih letih sušnega obdobja zopet pričela z rastjo, vendar samo če vlažnost lesa ponovno doseže 40 % (Unger in sod., 2001).

Zanimivo je tudi dejstvo, da postanejo nekateri izolati te glive tolerantni na bakrove biocide. Dejstvo potrjujejo opažanja v evropskih državah, saj gliva pogosto okuži in razkraja s pripravki CCA ali CCB impregniran les, ki se uporablja v stiku z zemljo.

2.4.1.2 *Gloeophyllum trabeum* - navadna tramovka

Gloeophyllum trabeum okužuje tako les iglavcev (smreka, bor) kot tudi listavcev (bukev, robinja). Po svetu je precej razširjena, saj jo poznajo v Evropi, Avstraliji, Afriki in Ameriki. Tako kot *Antrodia vaillantii*, tudi navadna tramovka povzroča rjavo prizmatično trohnobo je nevarna razkrojevka gradbenega ter stavbenega lesa. Jedrovina, okužena z navadno tramovko, v končni fazi razkroja pogosto obarvana rumenkasto. Okužuje predvsem lesene konstrukcije (ostrešja, mostovi, okenski okvirji, podboji, zunanje talne obloge...). Pojavlja se tudi na lesu, ki je v stiku z zemljo (drogovi, pragovi, v rudnikih, na ograjah...)

Gliva ima tanek klobuk, ki je sprva temno rumen s starostjo pa v večini primerov potemni do temno rjave barve. Optimalni pogoji za razvoj te glive so temperatura 35° C in vlažnost med 30 in 50 %. Tudi pri tej glivi naj bi podgobje in trosi v suhem stanju ohranili kalivost več kot leto dni (Unger in sod., 2001).

2.4.1.3 *Serpula lacrymans* - siva hišna goba

Serpula lacrymans je najbolj nevarna razkrojevka lesa v stavbah. Pojavlja se predvsem v kletih, v pritličjih starih stavb, zlasti na lesu iglavcev. Les se okuži s sivo hišno gobo, v kolikor znaša vlažnost lesa vsaj 20 % pri temperaturi od 3 do 26° C, v zatohlih prostorih. Les razkraja predvsem na notranji strani okenskih okvirov, vratnih podbojev, stenskih in talnih oblog. Sivo hišno gobo največkrat odkrijemo zaradi vonja po trohnobi. Poškodbe napada so vidne takoj. Največja težava povezana s sivo hišno gobo je dejstvo, da gliva po okužbi lahko razkraja les, tudi ko se le-ta osuši. Pri razgradnji celuloze namreč, kot stranski produkt nastaja voda, s katero si sama ustvari ustrezno vlažnost (Benko in sod., 1987).

2.4.2 Glive povzročiteljice bele - korozivne trohnobe

Razkroj gliv bele ali korozivne trohnobe je usmerjen predvsem na lignin, sposobne pa so tudi razkroja celuloze in hemiceluloze. Ta vrsta trohnobe je značilna predvsem za listavce. Glive izločajo encime peroksidaze, ki skupaj s peroksidom razgrajujejo lignin. Les postaja svetlejši od svoje naravne barve, pri piravosti pa so poleg svetlejšega lesa, vidne tudi tipične temne črte, ki ločujejo območja različnih stopenj razkroja lesa. Les se vlaknasto ali lamelno cepi. V laboratoriju v štirih mesecih razkroja glive zmanjšajo dinamično trdnost do 35 %, tlačno trdnost do 10 %, torzijsko trdnost pa do 18 %, kar je nekoliko manjši padec mehanskih lastnosti, kot ga opazimo pri glivah rjave trohnobe (Seifert, 1968).

V nadaljnjih podpoglavjih, so opisane tri tipične predstavnice bele trohnobe, ki smo jih uporabili v diplomski nalogi.

2.4.2.1 *Trametes versicolor* - pisana ploskocevka

Trametes versicolor sodi med najbolj razširjene glive in povzroča belo korozivno trohno in piravost. Okužuje predvsem les listavcev (bukev, hrast, kostanj), redkeje iglavcev (bor, smreka). Najdemo jo na štorih že odmrlih stoječih drevesih, hlodovini, drogovih, železniških pragovih... Pri manj odpornih vrstah okužuje tudi jedrovino, čeprav jo večinoma najdemo v beljavi.

Klobuk je tanek konzolnate oblike in različnih barv (od tod tudi ime). Himenij je sprva bel, s starostjo pa postaja siv. Spore so brezbarvne in cilindrične oblike. Optimalni pogoji za rast te glive so pri temperaturi 30° C in lesni vlažnosti okoli 45 %.

Gliva razkroja lignin in delno tudi celulozo. Okužbo prepoznamo po belih pegah na površini lesa, v zadnji fazi pa les postane bel in precej lahek. Ta gliva pogosto povzroča veliko škodo na lesu v uporabi, v gozdu pa ima zelo pomembno vlogo, saj reciklira minerale in nitrati v lesu, le-ti pa so pomembni za rast novih rastlin (Benko in sod., 1987).

2.4.2.2 *Hypoxylon fragiforme* - ogljena kroglica

Hypoxylon fragiforme je ena redkih vrst gliv, ki povzroča belo trohno in spada med zaprtotrošnice. Pogosto nastopa kot primarni saprofit bukve in drugih listavcev. Na lesu z drugimi glivami povzroča piravost, netipično belo trohno oz. temnenje lesa v pasovih, ki so med seboj ločeni s temnimi črtami. Trošnjake tvori v hemisferičnih do skoraj hemičnih stomah, ki imajo obliko čvrstih, trdnih kroglic premera 2 do 7 mm.

2.4.2.3 *Pleurotus ostreatus* - bukov ostrigar

Pleurotus ostreatus je razširjen po celem svetu. Gliva je tipičen sparofit, ki povzroča belo trohno. Najdemo ga predvsem na lesu listavcev (najpogosteje na bukovini) zelo redko pa tudi na iglavcih. V zadnjem času pa so zasledili da so z ostrigarjem okužene tudi vezane in iverne plošče.

Na lesu najdemo bel, usnjat micelij. Plodišča so sestavljena iz klobuka z betom, Klobuk je od sivo rjave do rumenkasto rjave barve. Po obliki spominja na školjko. Lamele na spodnji

strani so belkasto rjave in so prirasle k betu. Spore so brezbarvne, clinidrične oblike, velike $8 - 12 \mu\text{m} \times 3 - 4,5 \mu\text{m}$. Hife v notranjosti lesa so brezbarvne, tankostene, premera od $1 - 3 \mu\text{m}$.

Bukovemu ostrigarju ustreza temperatura okoli 27°C ter vlažnost lesa med 60 do 80 %. Pri teh pogojih lahko gliva zraste tudi 7,5 mm dnevno. Gliva ne prenese sušnih obdobj. Plodišča v sušnem obdobju ne tvorijo spor.

Bukov ostrigar je standardna gliva za testiranje odpornosti ivernih in OSB plošč na lesne glive. Bukov ostrigar ima tudi okusna užitna plodišča, zato ga zelo pogosto gojijo v prehrabene namene. Micelij bukovega ostrigarja lahko uporabimo tudi za razstrupljanje zemlje okužene z odpadnimi olji. V gozdu pa bi z micelijem bukovega ostrigarja lahko okužili šture in na ta način preprečili ali vsaj omejili nezaželeno okužbo s parazitskimi glivami (štorovka, jelov koreničnik) (Gorjak Saša, 2001).

2.5 ZAŠČITA LESA

Obstaja več rešitev, kako zaščititi les pred propadanjem. Najučinkovitejša, a pogosto tudi okoljsko najbolj sporna, je kemična zaščita. Zato jo uporabljamo le tam, kjer razkroja lesa nismo uspeli zaščititi na drug, okolju prijaznejši način.

2.5.1 Kemična zaščita lesa

Zaščita lesa je interdisciplinarna biotehniška veda, ki je tesno povezana z lesno patologijo, entomologijo, biologijo, kemijo, biotehnologijo ter z nekaterimi gospodarskimi panogami kot so: lesarstvo, gradbeništvo in drugimi. Kot veda, zaščita lesa preučuje razgradnjo lesa in ukrepe za povečevanje njegove trajnosti (npr. zaščita lesa slabo odpornih lesnih vrst s kemičnimi pripravki, modifikacija lesa...) (Kervina – Hamović, 1990). Zaščitni pripravki vsebujejo eno ali več aktivnih biocidnih snovi, pripravljenih v obliki za uničevanje, odvracanje, preprečevanje delovanja ali za kakršenkoli drugačen vpliv na škodljive organizme na kemijski ali biološki način (Humar, 2006). Sestavljeni so iz aktivnih komponent (biocidov) in transportnega sredstva, ki je lahko voda ali organsko topilo. Poleg tega vsebujejo še druge dodatke, ki zmanjšujejo površinsko napetost, fiksatorje (sredstvo za vezavo biocidov v les), UV absorberje in pigmente (Ribič, 2006). Po zakonu o kemikalijah, ki je usklajen z EU direktivo o biocidih BPD, delimo biocide glede na ciljni organizem, namen uporabe in kemijsko sestavo (BPD, 1998).

Ker lahko kemična zaščitna sredstva delujejo škodljivo na človeka in onesnažujejo okolje, si zadnja leta prizadevamo, da uporabljamo kemično zaščito le tam, kjer je to nujno potrebno in kjer lesa ne moremo zaščititi na drug, okolju prijaznejši način. K temu je pripomogla okoljska osveščenost z vedno ostrejšimi zahtevami in standardi, zaradi katerih kemična zaščitna sredstva zadnje čase doživljajo korenite spremembe in nove uveljavitve glede delitev (Pohleven in Petrič, 1992).

Dober zaščitni pripravek za zaščito lesa naj bi imel naslednje lastnosti (Kervina – Hamović, 1990; Humar, 2006):

- že v majhnih količinah deluje toksično na glive in insekte, ne pa na ljudi in živali,
- je brez močnega in obstojnega vonja in brez barve,
- enostaven za uporabo,
- globoko penetrira in se enakomerno porazdeli v lesu,
- omogoča možnost lepljenja lesa in površinske obdelave,
- ne deluje korozivno na druge materiale,
- ne zmanjšujejo mehanskih lastnosti in vnetljivosti lesa,
- je kemično stabilen in ne razpada na škodljive pline,
- hitro se suši in fiksira,
- naknadno se ne solzi,
- ni higroskopičen,
- na voljo je po ceni, ki ekonomsko upraviči zaščito lesa,
- je okoljsko sprejemljiv.

Na področju zaščite lesa se je v zadnjem času zgodilo več sprememb kot v zadnjih dvestotih letih. Izboljšala se je predvsem okoljska ozaveščenost, ki je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov, ki ne vsebujejo težkih in strupenih kovin ter topil (Preston, 2000).

Na splošno lahko delimo zaščitne pripravke na anorganske in organske. Vsaka skupina ima določene prednosti in slabosti, ki so opisane v naslednjih podpoglavjih.

2.5.1.1 Anorganska zaščitna sredstva

Uporabo anorganskih zaščitnih sredstev zasledimo že pri starih Grkih in Rimljanih, ki so les potapljali v slano vodo ali morje in ga tako ščitili pred biološkim razkrojem. Vendar pa o pravi zaščiti lesa lahko govorimo šele v 19. stoletju, ko so se začele komercialno uporabljati vodotopne anorganske učinkovine med katere prištevamo (Unger in sod., 2001; Humar, 2006):

- a) natrijev klorid (NaCl) kuhinjska sol ni pretirano strupena, se ne veže v les in ni učinkovit;
- b) živosrebrov klorid (HgCl_2) je zelo učinkovit, a zaradi velike strupenosti prepovedan;
- c) cinkov klorid (ZnCl_2) je fungicid, ki se zaradi slabe fiksacije v les skoraj ne uporablja (v EU uporaba za zaščito lesa ni več dovoljena);
- d) bakrove spojine so se v preteklosti za zaščito lesa uporabljale v številnih oblikah, redko samostojno. Navdano so jih kombinirali s kromovimi, arzenovimi ali borovimi spojinami, v novejšem času pa jih proizvajalci mešajo predvsem z etanolaminom;
 - bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) (uporaba za zaščito lesa v EU ni dovoljena),
 - bakrov oksid (CuO),
 - Cu-HDO,
 - bakrov hidroksid/karbonat,

- bakrov oktanoat (uporaba za zaščito lesa v EU ni dovoljena);
- e) arzenove spojine se za zaščito lesa v EU ne smejo več uporabljati (BPD, 1998), v uporabi pa so še vedno velike količine lesa zaščitenih s tem biocidom ter arzenove soli se še vedno uporabljajo v številnih azijskih in afriških državah ter Avstraliji; arzenov(III) oksid (As_2O_3) (arzenik),
- arzenov(V) oksid (As_2O_5),
 - arzeniti: Na_3AsO_3 ; K_3AsO_3 ,
 - arzenati: Na_3AsO_4 ; K_3AsO_4 ,
 - hidrogenarzeniti: Na_2HAsO_3 ; K_2HAsO_3 ,
 - hidrogenarzenati: Na_2HAsO_4 ; K_2HAsO_4 ;
- f) Fluorove spojine se v skladu z direktivo o biocidih ne smejo več uporabljati za zaščito lesa (BPD, 1998). Med najpomembnejše fluorove učinkovine spadajo:
- natrijev fluorid (NaF),
 - kalijev fluorid (KF),
 - kalijev hidrogen fluorid (KHF_2),
 - amonijev hidrogen fluorid (NH_4F ; $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$),
 - fluorosilikati (silikofluoridi) (SiF ; $\text{Zn}[\text{SiF}]$; $\text{Cu}[\text{SiF}]$; $\text{Na}_2[\text{SiF}]$);
- g) borove spojine so ena najbolj pomembnih skupin anorganskih biocidov, saj so zelo učinkovita in za sesalce skoraj nestrupena, žal pa se v les slabo vežejo in se v stiku z zemljo in ob padavinah iz njega močno izpirajo;
- borova kislina ($\text{B}(\text{OH})_3$; H_3BO_3),
 - boraks (natrijev tetra borat) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$,
 - trimetilborat ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) (uporablja se za plinski postopek zaščite);
- h) kromove spojine v bistvu niso biocidi, v lesu pa delujejo kot fiksativi, ki omogočijo vezavo bakrovih in arzenovih biocidov;
- natrijev dikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$),
 - kalijev dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),
 - krom(VI) oksid (CrO_3).

Navadno se anorganske učinkovine ne uporabljajo samostojno, temveč se jih med seboj kombinira. Komercialno so najpomembnejši zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin (fungicid), etanolamina (fiksativ) in borovih spojin (insekticid in sekundarni fungicid). Anorganska zaščitna sredstva imajo sledeče prednosti:

- lahko jih je transportirati,
- topna so v najcenejšem topilu - vodi,
- večinoma so brez motečega vonja,
- zaščiten les lahko nadaljnje obdelujemo,

- ne povečujejo vnetljivosti in gorljivosti lesa,
- z njimi lahko ščitimo suh in vlažen les,
- v nekatere vrste lesa (smreka, jelka) prodirajo bolje kot organski pripravki,
- impregniran les je po fiksaciji suh in čist.

Pomanjkljivosti teh pripravkov pa so naslednje:

- pri impregnaciji in pri sušenju (fiksaciji) les lahko nabrekne, se krivi ter razpoka,
- večina anorganskih soli lesu spremeni barvo in ga je težko lužiti (lisasta površina),
- nekatere glive zakisajo podlago ter na ta način povzročijo izpiranje iz lesa in
- odslužen les, impregniran s pripravki na osnovi As in/ali Cr, povzroča težave po koncu življenjske dobe

2.5.1.2 Organska biocidna zaščitna sredstva

Med najstarejše organsko zaščitno sredstvo uvrščamo katran, ki je stranski produkt suhe destilacije lesa. Prvo uporabo za premazovanje lesa zasledimo že pred skoraj 6000 leti, ko naj bi ga za zaščito svoje barke uporabil Biblijski očak Noe. Katran so pozneje za zaščito ladij uporabljali tudi Grki in Rimljani. Preostale organske aktivne učinkovine, ki jih jih trenutno uporabljamo v komercialnih zaščitnih pripravkih, so navedene v preglednici 3.

Preglednica 3: Organska biocidna sredstva in predviden namen uporabe

Biocid	Delovanje*	Razredi izpostavitve - uporaba	Kombinacije v komercialnih pripravkih
AAC	F, M, (I)	I - III (IV)**	samostojno, Cu, B
Juvenilni-rastni hormoni	I	I - III	piretroidi
Triazoli	F	II - III (IV)**	Cu, IPBC
Izotiazoloni	F, M	II - IV	triazoli, piretroidi
Piretroidi	I	I - III	triazoli, IPBC, juvenilni hormoni
IPBC	M (F)	II - III	triazoli, piretroidi
Sulfamidi	M	II - III	triazoli, piretroidi
Borove učinkovine	I, F	I - III (IV)**	samostojno, AAC, Cu
Bakrove učinkovine	F	II - V	B, triazoli, AAC

* F – fungicidno delovanje proti glivam razkrojevalkam , I – insekticid, M – fungicidno delovanje proti glivam modrivkam

** Izjemoma v kombinaciji z bakrovimi učinkovinami

Dandanes se kupci vse pogosteje odločajo za les, naraven material, ki je človeku in okolju prijazen ter ima hkrati vrsto dobrih lastnosti. Prav zato strokovnjaki vedno znova iščejo boljše, okolju prijaznejše rešitve zaščite lesa in uporabljajo naravne snovi z biocidnimi lastnostmi kot so (Humar, 2004a):

- esencialna olja, ki delujejo kot repelenti na insekte in hkrati imajo tudi fungicidne lastnosti;
- tanini in drugi ekstraktivi, ki so ključna sestavina naravno odpornih lesnih vrst, zato obstajajo številni podatki o fungicidnih lastnostih ekstraktov lesa naravno odpornih vrst; v literaturi zaenkrat še ni zaslediti podatkov, da bi se ti ekstrakti izkazali v praksi;
- hormoni; poznamo juvenilne hormone, ki motijo razvoj jajčec v larve, larv v bube ter bub v odrasle insekte in levitvene hormone, ki preprečujejo tvorjenje hitina; na trgu so na voljo kot samostojni ali v kombinaciji z IPBC, propiconazolom, borom;
- antioksidanti, ki preprečujejo oksidacijske procese razgradnje lesa (predvsem začetne faze), preprečujejo pa tudi razgrajevanje organskih biocidov zaradi delovanja UV žarkov, vendar niti samostojno niti v kombinaciji s Cu(II) pripravki niso dovolj učinkoviti za komercialno uporabo;
- kelatorji, ki vežejo nase esencialne elemente (Ca, N, P, Fe, Cu, Mn) v lesu, in jih tako naredijo glivam nedostopne, po drugi strani so kelatorji lahko nevarni tudi ljudem in drugim živim bitjem, ker jim napravijo nedostopne esencialne kovine;
- vodoodbojna sredstva, preprečujejo navzem vode, zato se ta manj navlaži; do neke mere so sicer učinkovita, vendar ponavadi ne dovolj, zato se običajno kombinirajo s hormoni, antioksidanti in biocidi.

Razvoj novih biocidnih pripravkov je v zadnjih letih nekoliko zaostal. Glavni vzrok temu so zelo dragi postopki razvoja in registracije biocidnih učinkovin. Le-to si lahko privoščijo le največja podjetja. Številni strokovnjaki menijo, da podjetja ne bodo razvijala posebnih aplikacij le za uporabo v lesarstvu, temveč bodo zaščitni lesa prilagodili fitofarmaceutska sredstva (FFS) iz agronomije in ostalih področij. Seveda pa imajo tudi organska zaščitna sredstva svoje prednosti in pomanjkljivosti. Prednosti organskih zaščitnih sredstev:

- primerna so za vse obstoječe postopke impregnacije,
- primerna so 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.

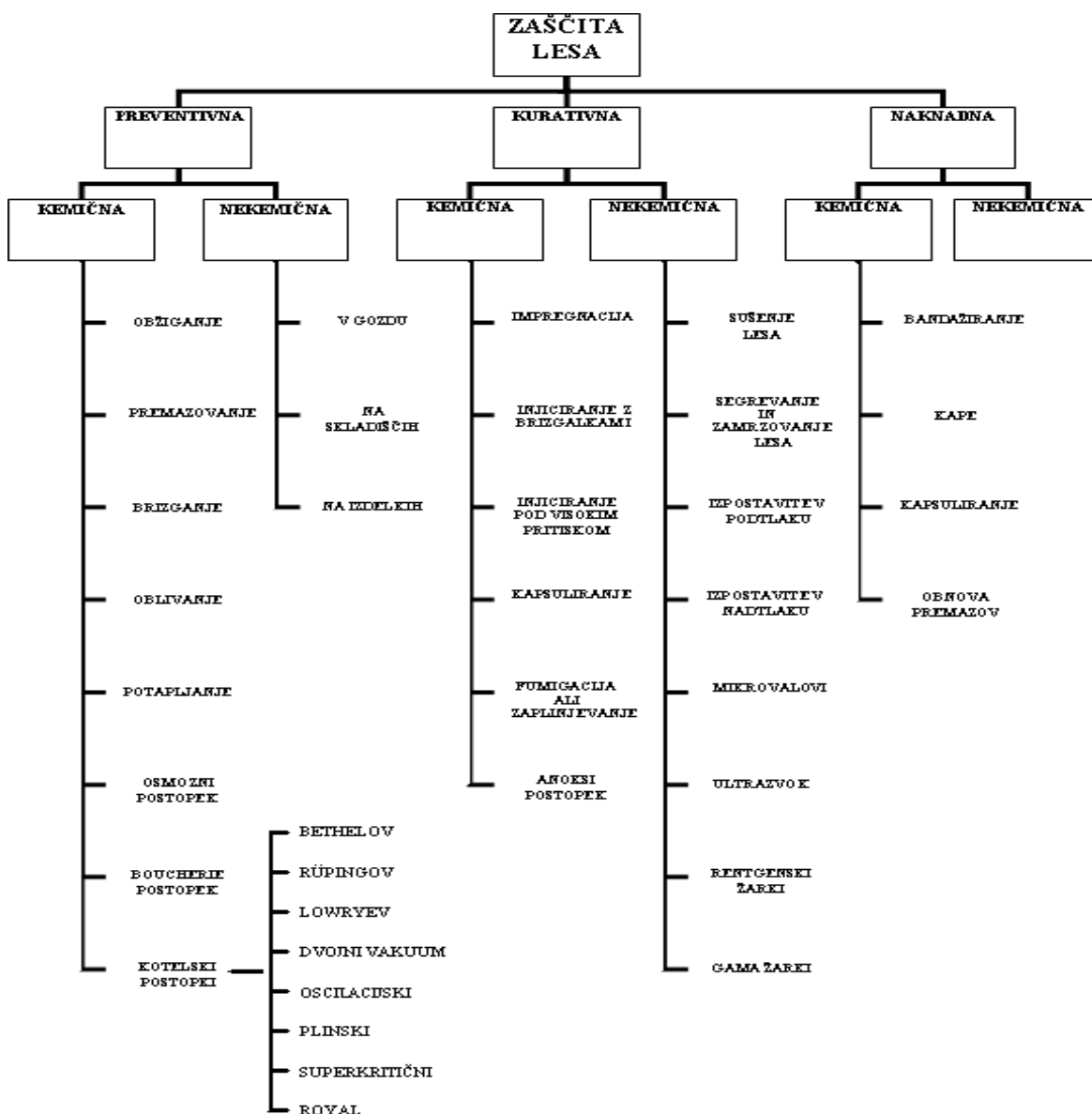
Pomanjkljivosti organskih zaščitnih sredstev pa so:

- 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 v obliki vodnih emulzij),
- pogosto so močnega vonja zaradi topil ali aktivne substance,
- so vnetljiva in velikokrat zvišajo gorljivost lesa ter
- pogosto preprečujejo naknadno obdelavo (mastna površina).

2.5.2 Postopki zaščite lesa

Kemična zaščita lesa je ukrep, s katerim v les vnesemo potrebno količino kemičnih snovi, ki ga varujejo pred lesnimi škodljivci. Ker je les zanje hrana, postane s kemično zaščito za škodljivce strupen ali vsaj odbijajoč (Kervina – Hamović, 1990). Pred samim postopkom je potrebno izbrati ustrezno kemično sredstvo za določen postopek, s katerim se sredstvo vnese v les. Tudi najboljše kemično sredstvo je brez učinka, če ni dovolj globoko in v zadostni količini prepojilo lesa (Jecl, 2005). Postopki zaščite lesa so: preventivni, kurativni ter naknadna zaščita lesa. Od vsake izmed teh zaščit lahko uporabimo kemično ali nekemično zaščito lesa. Najpomembnejši postopki zaščite lesa so razvidni iz slike 1.



Slika 1: Najpomembnejši postopki zaščite lesa

2.5.3 Trendi v zaščiti lesa

V EU se letno zaščiti več kot 18 milijonov m³ lesa (Connell, 2004), v ZDA pa 15 milijonov m³ (Preston, 2000). Podatki o količini impregniranega lesa v drugih delih sveta so zelo pomanjkljivi, kljub temu pa je znano, da se je količina impregniranega lesa v zadnjih 15 letih skoraj podvojila. Prav tako se je močno spremenila struktura impregniranih izdelkov.

V prihodnosti bo dovoljenih manj vrst aktivnih učinkovin (biocidov). Vsi zaščitni pripravki, ki vsebujejo biocide in jih BPD ne navaja, so bili 1. septembra 2006 umaknjeni s trga (BPD, 1998). Aktivne učinkovine, ki jih ni bilo na trgu pred 14. majem 2000, pa so uvrščene v skupino novih biocidov, katerih seznam ni javen (Humar, 2004b).

Zaradi EU direktive o organskih topilih (Solvent Emission Directive, 1999) se bo zmanjšala tudi uporaba organskih topil za zaščito lesa. Ta direktiva dopušča maksimalen navzem topila pri zaščiti lesa 11 kg/m^3 , sicer je potrebno zagotoviti drag sistem za lovljenje emisij in recikliranje topil. To je eden izmed razlogov, da je večino organskih biocidov na razpologo tudi v obliki vodnih emulzij (Uhelj, 2006).

Vse več skrbi se posveča tudi ravnanju z odsluženim zaščitenim lesom. Odlaganje je najmanj primerno za reševanje te problematike, kajti količina biocidov v lesu je relativno majhna v primerjavi s celotnim volumnom odpadka (Humar, 2004b). Evropske države so se v skladu z direktivo o odlaganju odpadkov zavezale, da bodo omejile odlaganje biorazgradljivih odpadkov, še posebej lesa, kjer prihaja do anaerobnega razkroja polioz in tvorbe toplogrednega plina metana (Landfield Directive, 1999). Prav tako so z direktivo o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive, 2000) prepovedale prosto sežiganja zaščitenega lesa, ki vsebuje visoke vsebnosti težkih kovin, arzena, kloriranih ogljikovodikov in policikličnih ogljikovodikov.

V Evropi je začel veljati zakonodajni paket REACH, ki bo močno spremenil trg kemikalij. Tako bodo imeli številni manjši proizvajalci velike stroške z avtorizacijo in registracijo proizvodov, kar jih bo avtomatično sililo v povezavo z drugimi proizvajalci in skupno pripravo zahtevane dokumentacije. Na drugi strani pa se pričakuje, da bo nova zakonodaja prinesla več reda na trgu kemikalij, kar bo na dolgi rok dobro za uporabnike in okolje (Kranjc, 2004).

Poleg biocidne, se v Evropi vedno bolj uveljavlja tudi nekemijska zaščita lesa. Najprej so bili v proizvodnjo uvedeni postopki modifikacije lesa. Z modifikacijo lesa lesu izboljšamo ciljne lastnosti. Z vidika zaščite lesa nas najbolj zanima odpornost proti glivam in insektom. Z ustrezno izbranim postopkom modifikacije lahko spremenimo kemično strukturo celične stene tako, da ga glive in insekti ne spoznajo kot vir hrane. Poleg tega je modificiran les dimenzijsko stabilnejši. Ena od možnih oblik nebiocidne zaščite lesa je tudi impregnacija lesa z voski. Voski napravijo les bolj vodoodbojen, kar ravno tako vpliva na naravno trajnost lesa.

2.6 VOSKI

Voski spadajo med najstarejše materiale-surovine, ki jih uporabljamo ljudje. Danes voske uporabljamo kot dodatek ali samostojno. Strokovnjaki menijo, da bomo voske zaradi njihovih ugodnih toksikoloških in okoljskih lastnosti, uporabljali tudi v prihodnosti. V lesarstvu se uporabljajo večinoma za površinsko, estetsko zaščito lesa. Poleg tega pa se voski uporabljajo v prehrabeni industriji, kjer preprečujejo prehitro sušenje sadja. Avtomobilski industriji jih dodajamo avto-šamponom in na ta način ščitimo lakirano površino pred poškodbami...

Najprej so uporabljali čebelji vosek. Ker ga je bilo enostavno pridobivati, je bil popularen že v antiki. Še danes je termin vosek občasno uporabljan kot sinonim za čebelji vosek.

Tipični vosek ni homogena zmes, temveč je zelo kompleksna mešanica. Kot polimer ali kot oligomer. V večini primerov se komponente razlikujejo v molski masi in razvejanosti

verig gradnikov. V voskih so prisotne številne funkcionalne skupine: karboksilne, alkoholne, esterske, keto in amidne skupine.

Včasih so med voske uvrščali le spojine, ki so se skladale s kemijsko definicijo voskov, torej, da so voski samo estri nasičenih maščobnih kislin in alifatskih alkoholov. Ta definicija je bila relativno ozka. Zato so kasneje voske definirali še drugače, največkrat na podlagi lastnosti. Najboljšo definicijo je pripravila nemška zveza za znanost o maščobah, (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft - DGF). Ta definicija je privzeta tudi v EU zakonodaji.

Glede na to definicijo, med voske uvrščamo spojine z naslednjimi lastnostmi:

- točka utekočinjenja (mp) mora biti višja od 40° C,
- njihova viskoznost ne sme presegati 10000 mPas pri 10° C nad točko utekočinjenja,
- že pod majhnim tlakom se lahko polirajo, imajo močno od temperature odvisno strukturo in tališče
- pri 20° C nad točko utekočinjenja morajo biti voski gnetljivi in ne krhki, prosojne ali neprozorne barve, visoko viskozni ali tekoči
- pri 40° C nad točko utekočinjenja se morajo voski taliti brez termičnega razkroja
- nad točko tališča, mora obstajati tesna povezava med temperaturo in viskoznostjo (tekočina ne sme biti vlaknata)
- voski gorijo s sajastim plamenom
- voski lahko tvorijo obliko paste/lepila ali gelov in so slabi prevodniki toplote in slabi električni izolatorji

Voske lahko razvrstimo tudi glede na kemične, fizične, inženirske lastnosti...

Najpogosteje jih delimo na:

- naravne
- sintetične

Naravne voske pridobimo v naravi brez uporabe kemičnih postopkov, medtem ko sintetični voski zahtevajo bolj ali manj zahteven postopek sinteze. Naravni voski so nastali tekom biokemičnega procesa in so produkt živalskega ali rastlinskega metabolizma. Naravni voski, ki so nastali v zgodnjih geoloških periodah, so znani kot fosilni voski. Vsi petrolejni, lignitni (montanski vosek) in šotni voski, spadajo v to veliko skupino. Fosilne voske pogosto najdemo kot prevladujoče sestavine premoga, lignita ali šote. Nekateri fosilni voski so v zgodovini nastali tudi s sedimentacijo.

Biološka sinteza pa je še vedno najpomembnejši vir voskov, ki še vedno prevladuje v naravi. Mnogo rastlin (carnauba palme) in živali (čebele, ovce) »proizvajajo« voske. Ti so znani kot nefosilni ali sveži naravni voski.

Popolno sintetični voski so bili razviti šele v 20. stoletju. Nizko molarne spojine, pridobljene iz zemeljskega plina ali naftnih derivatov, se uporabljajo kot surovina. Z ustrezno vodeno sintezo lahko dobimo spojine z vsemi ali le nekaterimi karakteristikami voska. Dve glavni skupini popolnoma sintetičnih voskov so, »Ficher – Tropsch« in »polyolefin« voski.

Carnauba (karnauba) vosek je zaradi njegove fine kristalne strukture eden izmed najmanj topnih naravnih voskov. Robovi so gladki in imajo mikroskopsko homogeno/enotno strukturo. Pri sobni temperaturi ima vosek rahel vonj po senu oziroma po stopljenem kumarinu. Carnauba vosek lahko mešamo s skoraj vsemi naravnimi in sintetičnimi voski, ter številnimi naravnimi in umetnimi smolami. Ta vosek se topi edino v nepolarnih topilih. Na hladnem se v raztopini vosek useda in iz usedline lahko tvorimo trdno pasto.

Carnauba vosek se uporablja:

- v proizvodnji varovalnih in čistilnih sredstev za tla (polirne paste za tla); loščilih za pohištvo, avtomobilih, čevljev...
- farmacevtski (v tabletah) in kozmetični industriji,
- prehrabeni industriji (žvečilke, zaščita sadja pred izsuševanjem...),
- zaščiti betonskih konstrukcij,
- usnjarstvu...

2.6.1 Montanski vosek

Montanski vosek, poznan tudi kot lignitni vosek ali OP vosek. Je trd vosek pridobljen z ekstrakcijo iz določenih tipov lignita ali rjavega premoga. Komercialno uporabna najdišča obstajajo le na nekaj lokacijah. Te lokacije so Amsdorf, Nemčija in Ione Basin blizu Iove v Kaliforniji.

Barvni razpon surovega montanskega voska je od temno rjave do svetlo rumene. Rafiniran oziroma predelan je bele barve. Kemijsko gledano je montanski vosek sestavljen iz dolgih neglicerinskih verig (C24 - C30), karboksilnih estrov (62 - 68 % teže), organskih kislin (22 - 26 %), dolgoverižnih alkoholov, ketonov in ostalih ogljikovodikov (7 - 15 %) in smol.; Tališče montanskega voska je med 82 - 95° C.

Uporaba

Montanski vosek se uporablja za loščenje avtomobilov, čevljev, barv, fonografskih plošč in tudi kot lubrikant za šablonski papir ter plastiko. Približno tretjina svetovne porabe predstavljajo avtomobilske polirne paste. Veliko ga uporabijo tudi v papirni industriji. Montanski vosek poveča vodoodbojnost in poudarja visoki sijaj obdelane površine.

3 MATERIALI IN METODE

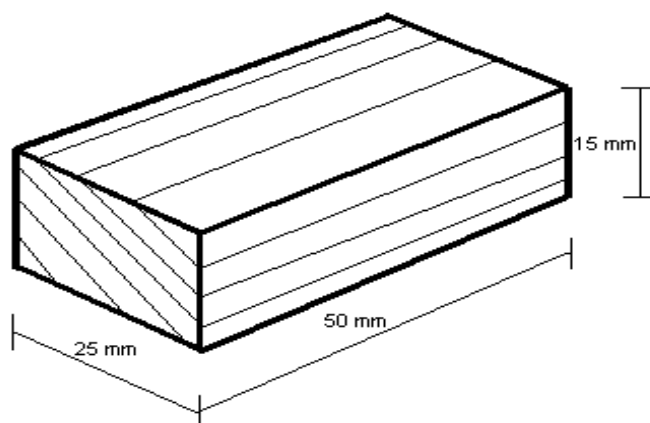
3.1 MATERIALI

Pri izvedbi testov smo uporabili sledečo opremo:

- laboratorijsko steklovino (epruvete, petrijevke, čaše, bučke, merilne valje...)
- pipete, proizvajalca Eppendorf
- špiritni gorilnik
- eksikator,
- elektronsko tehtnico, proizvajalca Sartorius
- vakuumsko tlačno komoro, proizvajalca Kambič
- avtoklav, proizvajalca Sutjeska
- brezprašno komoro (laminarij), proizvajalca ISKRA
- sušilnik, proizvajalca Kambič
- rastni komori, proizvajalcev LTH in Kambič

3.1.1 Vzorci

Za izdelavo vzorcev smo uporabili dve vrsti lesa in sicer smrekovino (*Picea abies*) in bukovino (*Fagus sylvatica*). Iz desk smo v mizarski delavnici nažagali vzorce, velikosti $1,5 \times 2,5 \times 5,0$ cm (slika 2). Vzorci so bili brez vidnih napak. Pred impregnacijo oziroma izpostavitvijo glivam smo vzorce 24 ur sušili v sušilniku ($103 \pm 2^\circ$ C) in jim nato gravimetrično določili izgubo mase. Pripravili smo 300 vzorcev iz smrekovine ter 300 iz bukovine.



Slika 2: Dimenzije in orientiranost vzorca

3.1.2 Uporabljene lesne glive

Impregnirane in neimpregnirane - kontrolne vzorce smo izpostavili lesnim glivam v skladu s standardom SIST EN 113 (1989). Bukove vzorce smo izpostavili delovanju gliv bele trohnobe (*Trametes versicolor*, *Hypoxylon fragiforme* in *Pleurotus ostreatus*), smrekove pa

glivam, ki povzročajo rjavo trohnobo (*Gloeophyllum trabeum*, *Antrodia vaillantii* in *Serpula lacrymans*) kot to predpisuje standard SIST EN 113. Po šestnajstih tednih smo vzorce izolirali in gravimetrično določili izgubo mase (Preglednici 4 in 5).

Preglednica 4: Lesne glive rjave trohnobe uporabljene pri izvedbi poizkusov

Latinsko ime	Slovensko ime	Okrajšava	Poreklo
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	Navadna tramovka	Gt	ZIM L017*
<i>Antrodia vaillantii</i>	Bela hišna goba	Pv2	ZIM L037*
<i>Serpula lacrymans</i>	Siva hišna goba	Sl5	ZIM L044*

*Raspor s sodel., 1995

Preglednica 5: Lesne glive bele trohnobe uporabljene pri izvedbi poizkusov

Latinsko ime	Slovensko ime	Okrajšava	Poreklo
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Bukov ostrigar	Plo5	ZIM L031*
<i>Trametes versicolor</i>	Pisana ploskocevka	Tv	ZIM L017*
<i>Hypoxylon fragiforme</i>	Ogljena kroglica	Hf	ZIM L108*

*Raspor s sodel., 1995

Glive smo pridobili iz zbirke lesnih gliv na Katedri za patologijo in zaščito lesa. Pred testiranjem smo glive nekajkrat precepili, da smo zagotovili zadostno aktivnost.

3.1.3 Gojišče

Za hranilno gojišče smo uporabili krompirjev dekstrozni agar, proizvajalca Difco (Potato Dextrose Agar – (PDA). Pripravili smo ga po navodilih proizvajalca. V en liter vroče vode smo zamešali 39 g PDA medija in mešanico zavreli.

3.1.4 Relevantne lastnosti uporabljenih voskov

V raziskavi smo uporabili pet vodnih emulzij voskov. Emulzijo LGE smo dobili v podjetju SAMSON Kamnik, med tem ko ostale emulzije proizvaja podjetje BASF.

Emulziji LGE in MW sta pripravljene iz montanskega voska, med tem ko so ostale emulzije (WE1, WE3 in WE6) pripravljene iz sintetičnih voskov. Relevantne lastnosti uporabljenih emulzij so razvidne iz preglednice 6.

Preglednica 6: Relevantne lastnosti uporabljenih emulzij voskov

Emulzija voska - okrajšava	WE 1	WE 3	WE 6	MW 1	LGE
Tip voska	oksidiran polietilenski vosek	etilenski kopolimerni vosek	oksidiran polietilenski vosek	montanski vosek	montanski vosek
Suha snov [%]	34 – 36	24 – 26	33 – 36	38 – 42	11–12
Vrednost pH, 23°C	9 – 10	8.5 – 9.5	7.5 – 9.5	4 – 6	4 – 6
Viskoznost (ISO 2431 4 mm) [s]	20 – 36	< 85*	20 – 60	približno 25	približno 25
Postopek emulgiranja	neionski	–	neionski	neionski	neionski
Barva	rumenkasta	brezbarvna	rumenkasta	mlečna	mlečna
Povprečna velikost delcev [nm]	100	100	100		
Gostota [g/cm³]	~ 1.0	~1.0	~1.0	~1.0	~1.0

3.2 METODE

3.2.1 Priprava vzorcev

Pripravljene vzorce smo rahlo obrusili. Pred impregnacijo smo vzorce oštevilčili in stehali na 0,0001 g natančno.

3.2.2 Označevanje vzorcev

Zaradi velikega števila vzorcev, različnih kombinacij podlag in zaščitnih pripravkov je bilo potrebno zagotoviti preglednost in sledljivost le-teh. Odločili smo se za sistem označevanja, ki smo ga že dobili pri proizvajalcu in je prikazan v preglednicah 7 in 8.

Preglednica 7: Označevanje smrekovih vzorcev

Vrsta lesa	Emulzija	Koncentracija izhodišne emulzije (%)	Okrajšava	Številke vzorcev
SMREKA	WE1	50	WE1 50	1 – 15
	WE3	50	WE3 50	16 – 30
	WE6	50	WE6 50	31 – 45
	MW1	50	MW1 50	46 – 60
	LGE	100	LGE 100	61 – 75
	WE1	25	WE1 25	76 – 90
	WE3	25	WE3 25	91 – 105
	WE6	25	WE6 25	106 – 120
	MW1	25	MW1 25	121 – 135
	LGE	50	LGE 50	136 – 150

Preglednica 8: Označevanje bukovih vzorcev

Vrsta lesa	Emulzija	Koncentracija izhodišne emulzije (%)	Okrajšava	Številke vzorcev
BUKEV	WE1	50	WE1 50	301 – 315
	WE3	50	WE3 50	316 – 330
	WE6	50	WE6 50	331 – 345
	MW1	50	MW1 50	346 – 360
	LGE	100	LGE 100	361 – 375
	WE1	25	WE1 25	376 – 390
	WE3	25	WE3 25	391 – 405
	WE6	25	WE6 25	406 – 420
	MW1	25	MW1 25	421 – 435
	LGE	50	LGE 50	436 – 450

3.2.3 Impregnacija lesa

Impregnacijo vzorcev z vodnimi emulzijami voskov smo izvedli v laboratorijski vakuumski komori Kambič (slika 3). V PET posode smo zložili vzorce in jih obtežili ter prelili z izbrano emulzijo voska. Med plasti vzorcev smo vstavili mrežice, ki so preprečevale stik vzorcev. Potek impregnacije je bil sestavljen iz več stopenj: vakuumiranja vzorcev (0,05 bar, 15 min), izpostavitve vzorcev nadtlaku (10,0 bar, 180 min) in ponovnega vakuumiranja (0,05 bar, 15 min). Vzorce smo tehtali pred impregnacijo in po njej in gravimetrično določili mokri navzem.

Impregnirane vzorce smo dva tedna sušili, prvi teden v pokritih komorah, drugi teden pa v odprtih. S tem smo simulirali realne pogoje sušenja ter preprečili prehitro izhlapevanje vode iz lesa.

Polovico vzorcev smo pustili neimpregniranih. Le-ti so nam služili za kontrolo.

Pred izpostavitvijo glivam, smo impregnirane in kontrolne vzorce 24 ur sušili pri 103° C, in jim določili maso v absolutno suhem stanju, kot to predpisuje standard SIST EN 113 (1995).



Slika 3: Vakuumska-tlačna komora KAMBIČ

3.2.4 Priprava hranilnih gojišč

Za hranilno gojišče smo uporabili krompirjev glukozni agar v prahu. Pripravili smo ga po navodilih proizvajalca (PDA, Difco laboratories, USA) in sicer tako, da smo 39 g prahu zmešali v 1000 mL destilirane vode. Pripravili smo hranilno gojišče za 300 kozarcev (50 mL/kozarec), tako smo skuhalo približno 2500 mL gojišča. PDA se kuha podobno kot puding, pri čemer je potrebno paziti, da se hranilno gojišče med pripravo ne prismoji. Ko je gojišče zavrelo, smo še vročega nalili v kozarce in jih zaprli s posebnim pokrovom (slika 4), ki je omogočal dihanje.



Slika 4: Kozarec z hranilnim gojiščem

Gojitvene kozarce z gojiščem smo nato 40 min sterilizirali v avtoklavu pri 121° C (slika 5).



Slika 5: Avtoklav za sterilizacijo hranilnega gojišča in lesnih vzorcev

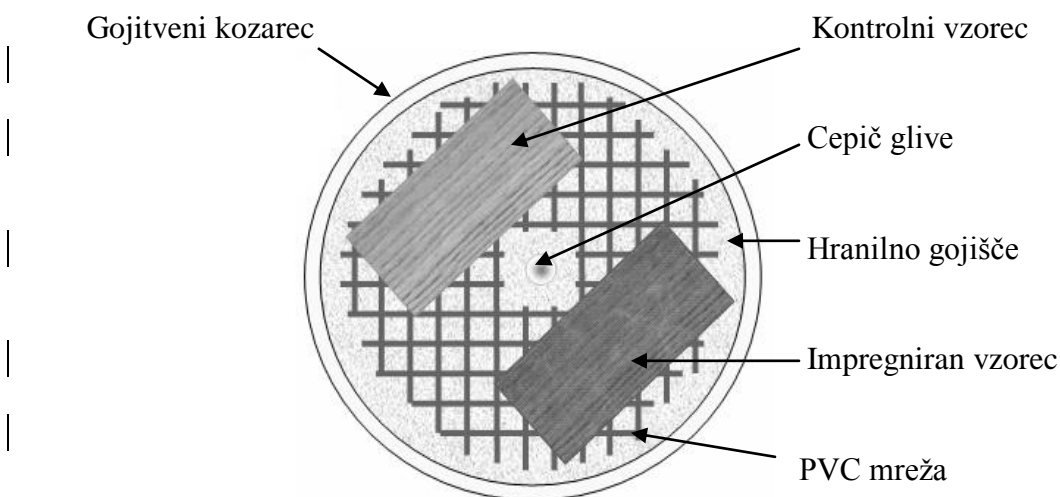
Sterilne kozarce z gojiščem smo nato prestavili v lamianrij oziroma brezprašno komoro (slika 6). Pred inokulacijo je bilo potrebno pripraviti in sterilizirati še plastične mrežice. Te mrežice preprečujejo direkten stik vzorcev s hranilno podlago in tako preprečimo preveliko navlaževanje vzorcev. Kozarce s hranilnim gojiščem smo inokulirali v sterilni komori in sicer tako, da smo z luknjačem v preraslo gojišče urezali cepiče in jih nato s špatulo prenesli v vnaprej pripravljene kozarce. Bistvenega pomena je bilo, da smo tako mrežice, kot tudi vse ostale potrebne pripomočke sproti razkuževali (alkohol, gorilnik) ter s tem preprečili okužbo. Kozarce s inokuliranim hranilnim gojiščem (slika 3) smo za deset dni postavili v rastno komoro z optimalnimi ravnimi pogoji; temperatura = 25° C (Gliva S15, temperatura = 21° C) relativna zračna vlažnost = 85 %.



Slika 6: Brezprašna komora

3.2.5 Vstavljanje vzorcev na hranilno gojišče

Pred izpostavitvijo vzorcem glivam smo s paro sterilizirali tako impregnirane, kot tudi neimpregnirane vzorce (1,5 bar, 20 min). Vstavljanje vzorcev v kozarce s preraslim gojiščem je potekalo v sterilni komori in sicer po točno določenem zaporedju. Skupine smrekovih vzorcev (po 15 vzorcev/skupina), impregniranih z isto emulzijo iste koncentracije, smo razdelili na tri dele in vsak del izpostavili točno določeni glivi. Prvih pet vzorcev iz petnajsterice smo izpostavili glivi Gt, drugih pet glivi Pv2 in tretjih pet glivi SI5. Skupine bukovih vzorcev (po 15 vzorcev/skupina), impregniranih z isto koncentracijo iste vodne emulzije, pa smo primerljivo razdelili na tri dele in vsak del izpostavili točno določeni glivi. Prvih pet vzorcev iz petnajsterice smo vstavili v kozarec z glivo Plo5, drugih pet v kozarec z micelijem glive Tv in tretjih pet glivi Hf. V kozarec smo vstavili po dva vzorca. Enega prepojenega z vodno emulzijo voska poleg pa kontrolni, neimpregniran vzorec (slika 7). Tako pripravljene kozarce smo nato za 16 tednov postavili v rastno komoro z optimalnimi ravnimi pogoji.



Slika 7: Shematski prikaz izvedbe fungicidnega testa po standardu SIST EN 113

3.2.6 Določanje vlažnosti in izgube mase po razkroju

Po 16 tednih izpostavitve, smo vzorce izolirali in z njih previdno odstranili micelij ter jih še mokre stehali na tehtnici SARTORIUS ter izračunali vlažnost preizkušancev po formuli 1:

$$m_{izgub} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} [\%] \quad (\dots 1)$$

m_{izgub} → izguba mase vzorca v %

m_1 → masa zračno suhega lesa po impregnaciji v g

m_2 → masa suhega okuženega lesa v g

Stehane preizkušance smo zložili v sušilnik KAMBIČ ($T=103 \pm 2^\circ \text{C}$). Po celodnevem sušenju, smo vzorce ponovno stehali z elektronsko tehtnico SATORIOUS (slika 8) ter gravimetrično določili izgubo mase po formuli 2:

$$u = \frac{m_1 - m_2}{m_1} [\%] \quad (\dots 2)$$

u → izguba mase [%]

m_1 → masa pred izpostavitvijo glivi [g]

m_2 → masa po izpostavitvi glivi [g]



Slika 8: Elektronska tehtnica SARTORIUS

Iz dobljenih podatkov smo s pomočjo programa MS Excel izračunali povprečne vrednosti in standardne odklone.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Voski so v današnjem času uporabni v raznovrstne namene. Pri izdelavi kozmetike, sveč, papirja, polirnih voskov (avtomobilska industrija), eksploziva ter v industriji elektronike in drugje. V našem primeru smo želeli preveriti fungicidne lastnosti lesa impregniranega z različnimi vodnimi emulzijami voskov. V diplomski nalogi so predstavljeni naslednji parametri:

- vsebnost suhe snovi vodnih emulzij voskov,
- mokri navzem vzorcev (glede na vrsto lesa in koncentracijo zaščitnega voska), ter
- učinek impregnacije lesa z vodnimi emulzijami voskov na glive razkrojevalke.

4.1 VSEBNOST SUHE SNOVI

Pred impregnacijo smo vodnim emulzijam voskov ugotavljali njihovo suho snov. Suha snov je eden izmed ključnih podatkov, ki vpliva na impregnabilnost in posledično tudi na delovanje proti glivam razkrojevalkam.

Vsebnost suhe snovi narašča s stopnjo redčenja izhodiščnih emulzij. Vodne emulzije, ki so bile najmanj razredčene so vsebovale med 14,2 in 23,3 % suhe snovi (preglednica 9). Največjo vsebnost suhe snovi smo določili pri emulziji MW1 najnižjo pa pri emulziji LGE 50. Zanimivo je, da smo opazili veliko razliko v suhi snovi pri relativno sorodnih pripravkih MW1 in LGE. Obe formulaciji sta vodni emulziji montanskega voska, vendar MW 1 50 vsebuje 23,05 % suhe snovi, emulzija LGE 100, ki pred impregnacijo sploh ni bila zredčena pa le 11,2 %. Očitno je, da različni proizvajalci pripravljajo komercialne emulzije z različnimi deleži suhe snovi (preglednica 10 in 11)

Preglednica 9: Povprečne vsebnosti suhe snovi pri emulzijah proizvajalca BASF, ki so bile razredčene z vodo v razmerju 50 : 50

Vrsta voska	WE1 50	WE3 50	WE6 50	MW1 50
suha snov [%]	18,15 %	14,25 %	19,20 %	23,05 %

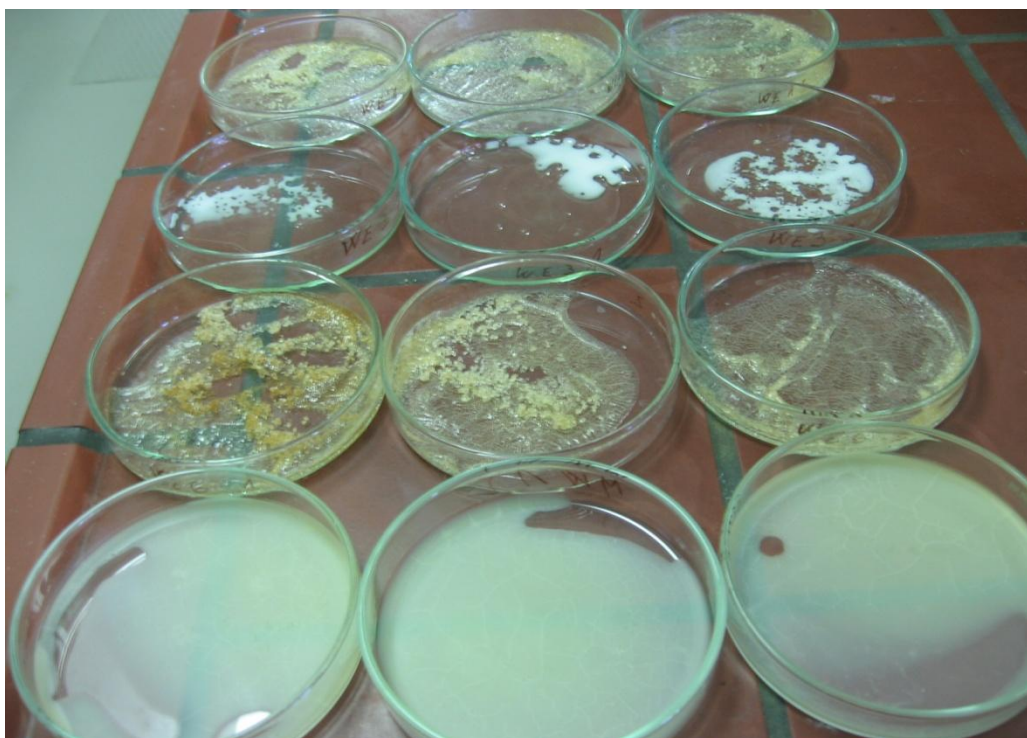
Preglednica 10: Povprečne vsebnosti suhe snovi pri emulzijah proizvajalca BASF, ki so bile razredčene z vodo v razmerju 75 : 25

Vrsta voska	WE1 25	WE3 25	WE6 25	MW1 25
suha snov [%]	9,40 %	7,35 %	9,10 %	11,00 %

Preglednica 11: Povprečne vsebnosti suhe snovi pri izhodiščni emulziji LGE_m (LGE 100) in emulziji LGE razredčeni v razmerju 50 : 50 (LGE 50)

Vrsta voska	LGE 100	LGE 50
suha snov [%]	11,20 %	5,30 %

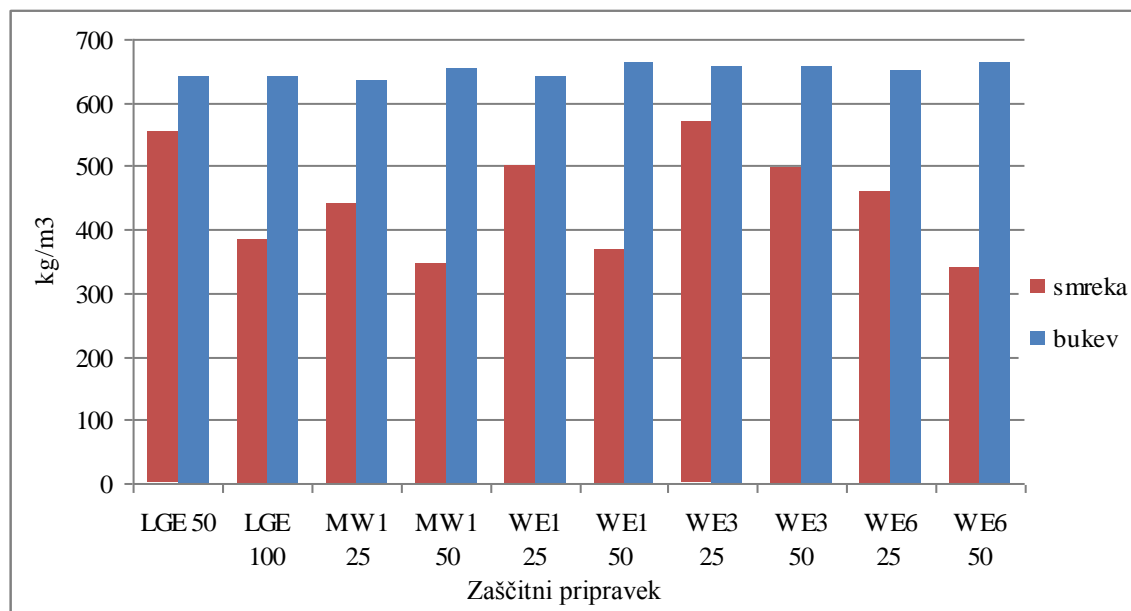
Suhi preostanek vodnih emulzij je prikazan na sliki 9. Suhi preostanki WE1, WE2 in WE6 so bili drobno zrnati, med tem ko je suh preostanek emulzije MW1 in LGE tvoril strnjen film.



Slika 9: Vizualni izgled suhega preostanka emulzij (od zgoraj-navzdol WE1, WE3, WE6, MW1)

4.2 MOKRI NAVZEM

Mokri navzem je podatek, ki nam pove, koliko zaščitnega sredstva je prodrlo v les med impregnacijo. V laboratorijskih poizkusih ga navadno določamo gravimetrično.



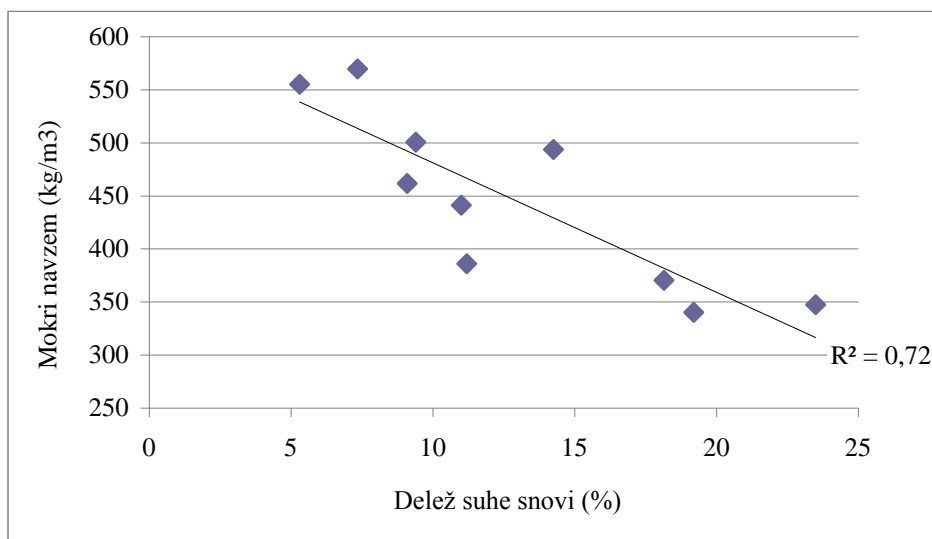
Slika 10: Mokri navzem vodnih emulzij voskov v smrekove in bukove vzorce

Preizkušance smo impregnirali s kotelskim postopkom polnih celic, kar se odraža v relativno visokih navzemih.

Bukovina je vpila več vodnih emulzij voskov kot smrekovina (slika 10). Razlog za to razliko je boljša impregnabilnost bukovine. Ker anatomska struktura bukovine ni predstavljala prevelike bariere za prodiranje vodnih emulzij v les pri bukovih vzorcih ni bilo opaziti statistično značilnega vpliva voskov na mokri navzem.

Čisto druga zgodba je pri smrekovem lesu. Najboljši navzem smo dobili z zaščitno emulzijo WE3 50, WE3 25, WE1 25 in LGE 50. Po drugi strani pa so se emulzije MW1 50, MW1 25 in WE6 50 obnesle najslabše (slika 10).

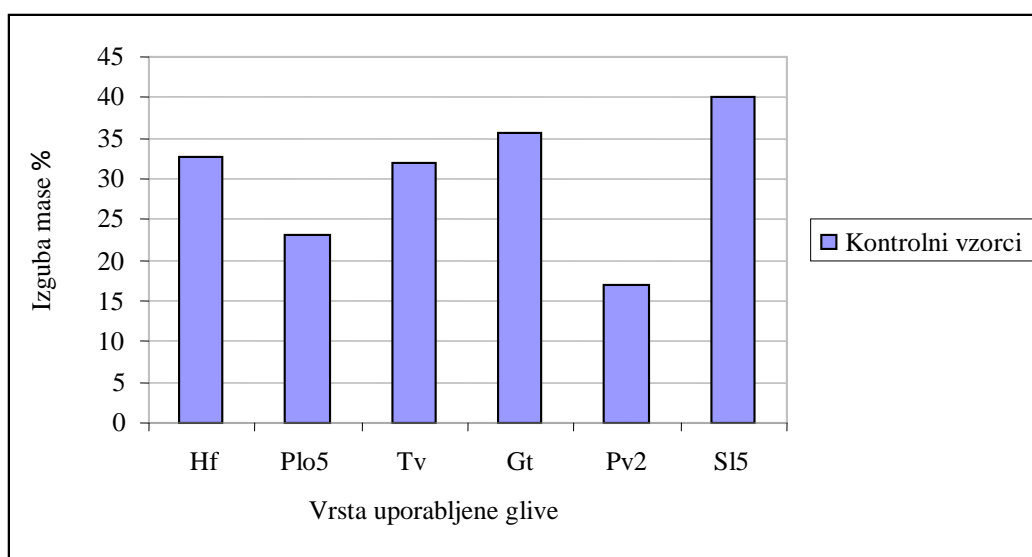
Pri impregniranih smrekovih vzorcih smo opazili veliko povezanost med deležem suhe snovi v vodnih emulzijah voskov in mokrim navzemom (slika 11). Večji ko je bil delež suhe snovi, manj zaščitnih pripravkov so navzeli smrekovi vzorci med postopkom impregnacije. Očitno so bili delci v emulzijah preveliki (100 nm) (preglednica 6) in so zato preprečevali prodiranje vodnih emulzij preko pikenj. Ti podatki sovpadajo z mikroskopsko analizo impregniranega lesa (Lesar in sod., 2008), ki je pokazala, da vodne emulzije voskov sicer lahko prodrejo preko pikenj, vendarle zelo omejeno.



Slika 11: Odvisnost med mokrim navzemom pri smrekovih vzorcih in deležem suhe snovi v vodnih emulzijah

4.3 IZGUBA LESNE MASE VZORCEV PO IZPOSTAVITVI LESNIM GLIVAM

Kontrolni vzorci izpostavljeni lesnim glivam so izgubili med 40 % (S15) in 23,5 % (Pv2). Tako visoke izgube mase nakazujejo, da so bile glive vitalne in so dobro razkrajale neimpregnirane lesne vzorce. Glive rjave trohnobe so povzročile višjo zgubo mase kot glive bele trohnobe (slika 12). Med glivami edino nekoliko izstopa *A. vaillantii*. Izguba kontrolnih vzorcev je bila le okoli 17 %. Tako nizke izgube mase so značilne za to glivo. Pri teh glivi so pogosto izgube mas impregniranih vzorcev večje, kot izgube mas kontrolnih primerkov (slika 12).



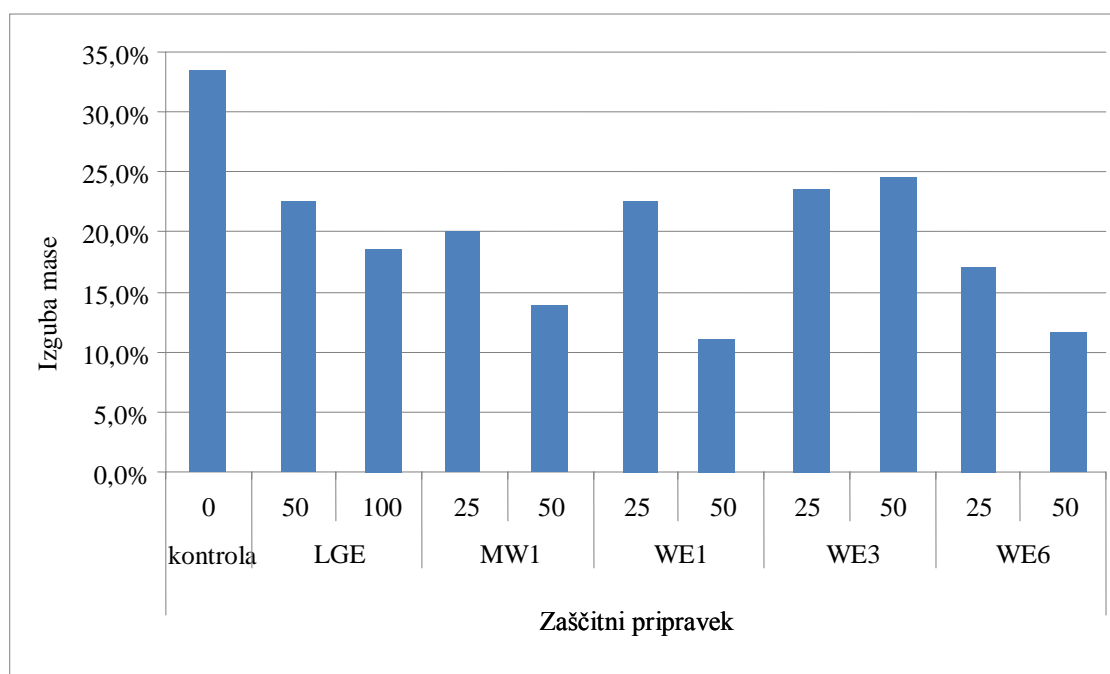
Slika 12: Izguba mase kontrolnih vzorcev po 16 tednih izpostavitve glivam

4.3.1 Izgube mas bukovih vzorcev izpostavljenih glivam povzročiteljicam bele trohnobe

4.3.1.1 Izgube mas impregniranih in kontrolnih bukovih vzorcev izpostavljenih ogljeni kroglici (*Hypoxylon fragiforme*)

Tretjino vzorcev bukvine smo izpostavili glivi *Hypoxylon fragiforme*. Kot je razvidno iz slike 13, smo najslabše fungicidne lastnosti opazili pri lesu impregniranem z emulzijo voskov WE1 25, WE3 25, WE3 50 ter LGE 50. Vzorci impregnirani z emulzijo MW1 50 ter emulzijo WE1 50 so najboljše zaščitili les pred delovanjem ogljene kroglice. Ti vzorci so v povprečju izgubili 14 % (MW1 50) ter 10,5 % WE1 50.

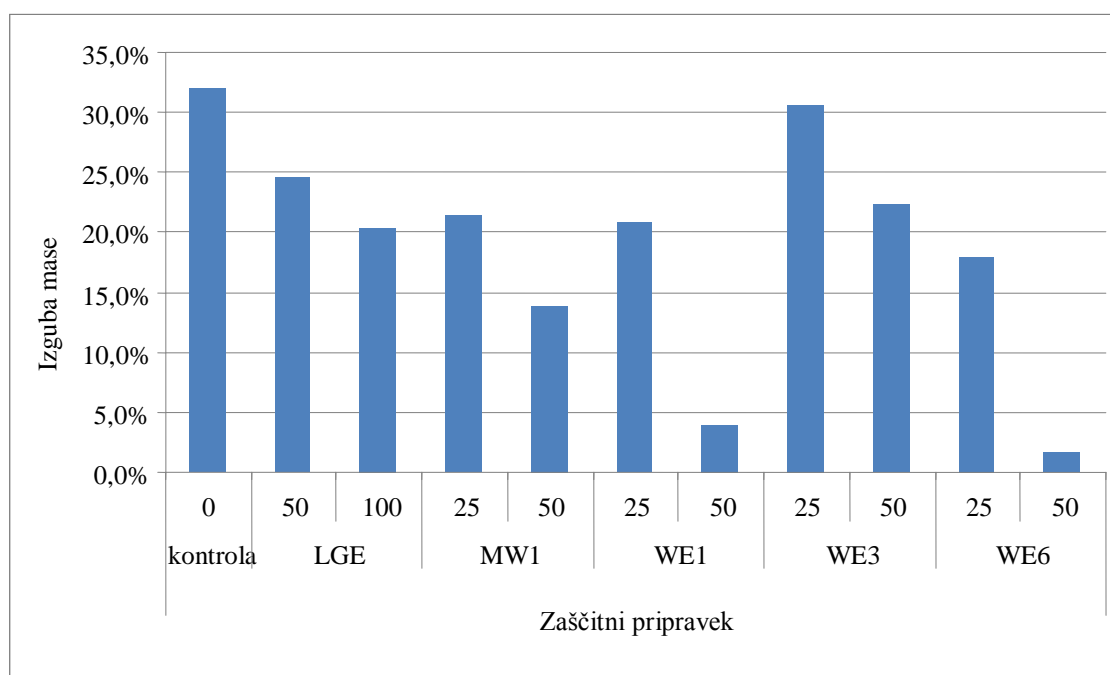
Iz podatkov predstavljenih na sliki 13, se vidi da nobeden izmed uporabljenih pripravkov ni v celoti preprečil delovanja glive *H. fragiforme* do te mere, da bi zadostil zahtevam standarda SIST EN 113. Kakorkoli, med vsemi glivami, ki smo jih uporabili v razikavi, je ta gliva izkazala največjo sposobnost razkroja impregniranih vzorcev. Zato nas ti rezultati ne skrbijo pretirano, saj se ogljena kroglica navadno pojavlja v gozdu in le redko se pojavi na lesu v drugem oziroma tretjem razredu izpostavitve, kjer bomo predvidoma uporabljali z vodnimi emulzijami voskov prepojen les (slika 13).



Slika 13: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi *Hypoxylon fragiforme*

4.3.1.2 Izgube mas impregniranih in kontrolnih bukovih vzorcev izpostavljenih pisani ploskocevki (*Trametes versicolor*)

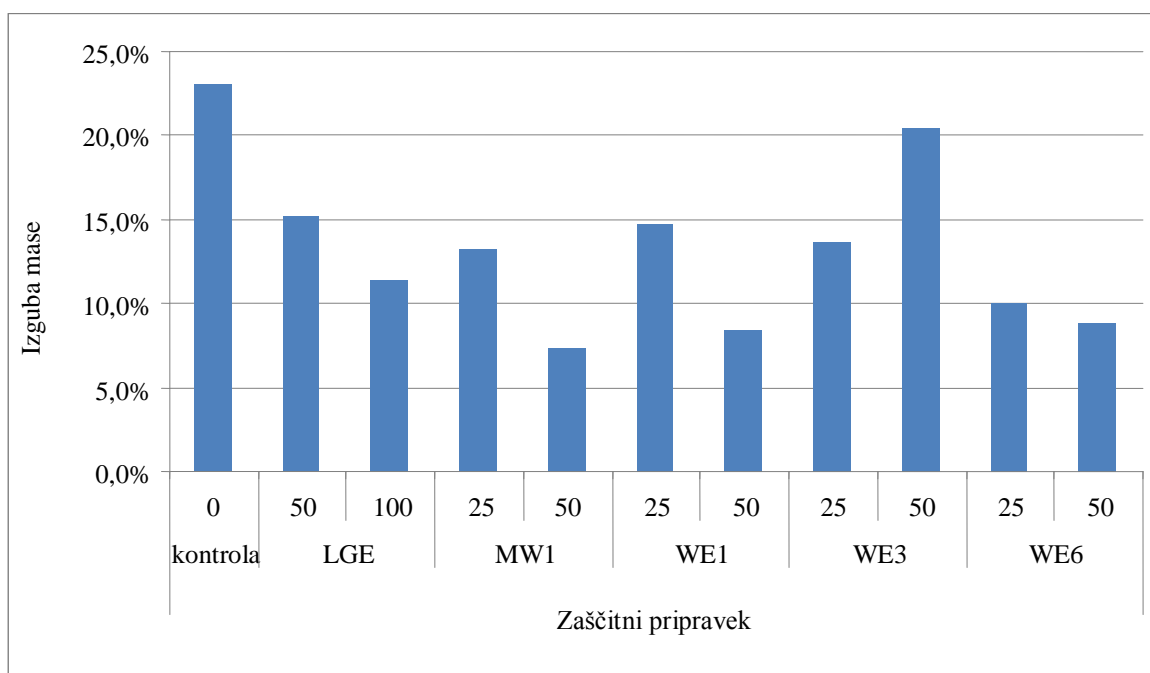
Testirani voski, so bistveno bolj zaščitili bukovino pred razkrojem s pisano ploskocevko kot pred ogljeno kroglico. Med testiranimi emulzijami, sta se najbolj obnesli emulziji WE1 50 in WE6 50. Vzorci impregnirani s tema emulzijama so med šestnajst tedensko izpostavitvijo izgubili le 4 % (WE1 50) oziroma 2 % (WE6 50) svoje mase. Ta izguba mase je bistveno nižja od izgube mase kontrolnih vzorcev, ki so izgubili 31 % svoje mase in ustreza celo zahtevam standarda SIST EN 113. Najslabšo odpornost pred glivo pisano ploskocevko so izkazali vzorci prepojeni z emulzijo voska WE3 25. Bukovina zaščitena s to emulzijo (WE3 25), je izgubila skoraj toliko mase (31 %) kot kontrolni vzorci (32,5 %) (slika 14).



Slika 14: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi *Trametes versicolor*

4.3.1.3 Izgube mas impregniranih in kontrolnih bukovih vzorcev izpostavljenih bukovemu ostrigarju (*Pleurotus ostreatus*)

Večina uporabljenih emulzij je bolj ali manj upočasnila razkroj bukovine izpostavljene bukovemu ostrigarju. Impregnirani vzorci so izgubili med 7 % (MW1 50) in 20,5 % (WE3 50) svoje mase. Najboljše rezultate smo dosegli z impregnacijo z emulzijama MW1 50 in WE1 50. Vzorci zaščiteni z omenjenima emulzijama so izgubili 7 % (MW1 50), oziroma 9 % (WE1 50) svoje mase. Med uporabljenimi emulzijami je najbolj izstopala emulzija voska WE3 50, saj le-ta ni nudila skoraj nikakršne zaščite pred razkrojem z glivo *P. ostreatus*. Vzorci impregnirani s to emulzijo so bili najslabše zaščiteni tudi pred delovanjem ostalih gliv bele trohnobe (Slika 15).

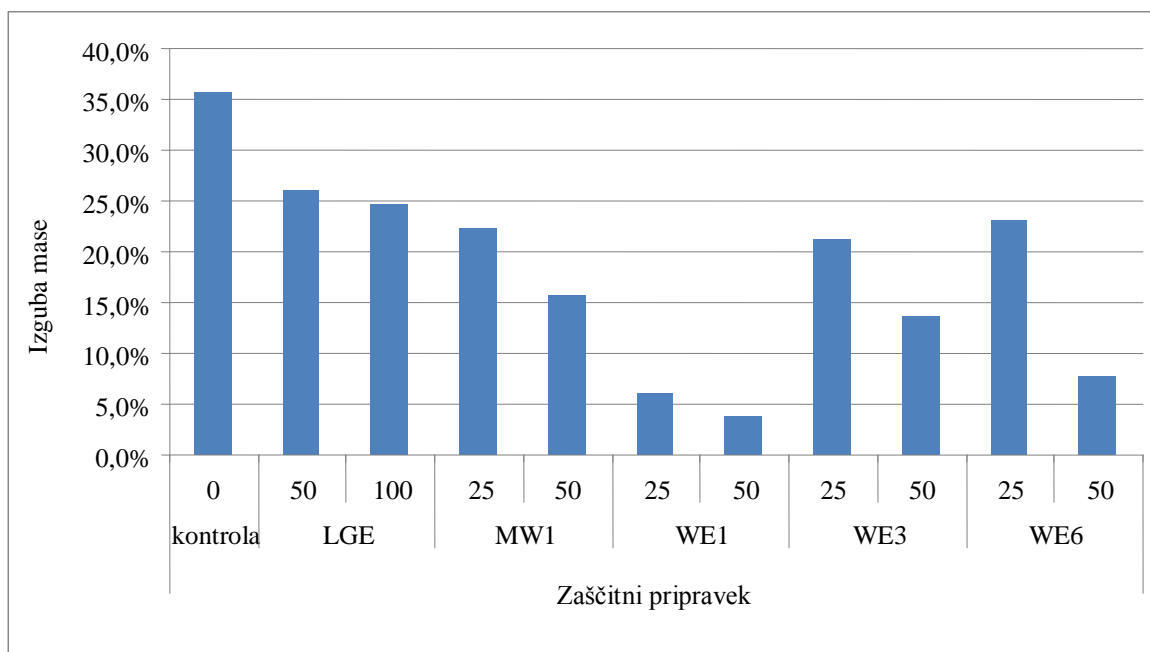


Slika 15: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi *Pleurotus ostreatus*

4.3.2 Izgube mas smrekovih vzorcev izpostavljenih glivam povzročiteljicam rjave trohnobe

4.3.2.1 Izgube mas impregniranih in kontrolnih smrekovih vzorcev izpostavljenih navadni tramovki (*Gloeophyllum trabeum*)

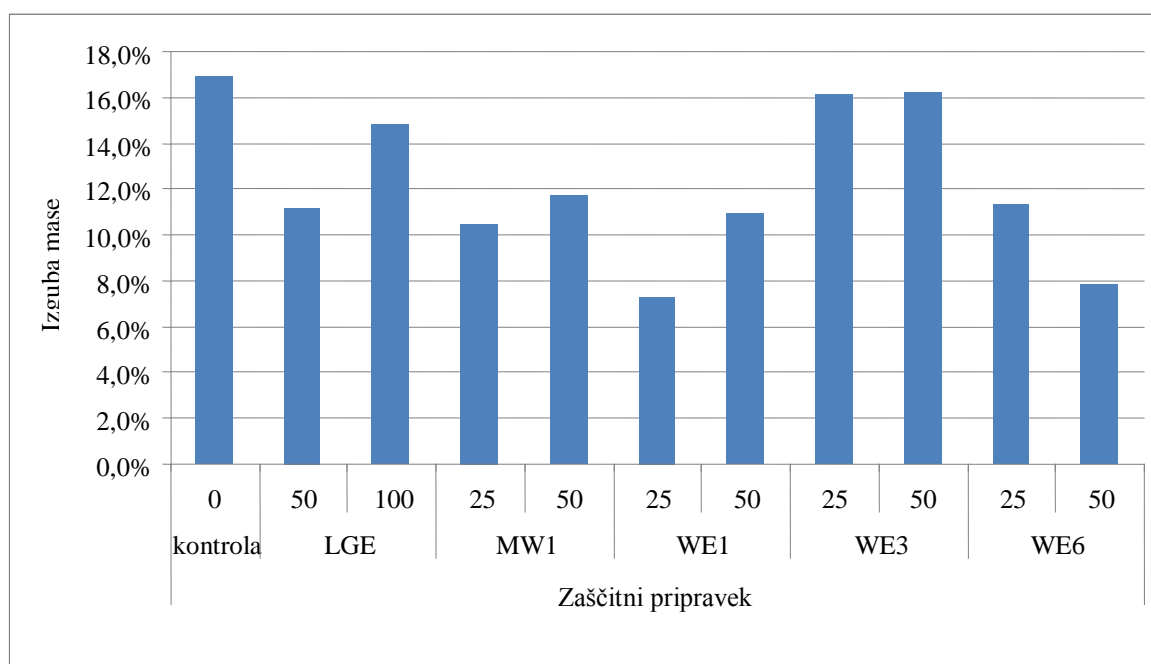
Smrekove vzorce smo izpostavili glivam rjave trohnobe, saj tudi v naravi te glive pogosteje razkrajajo les iglavcev kot listavcev. Gliva *Gloeophyllum trabeum* je ena izmed najpomembnejših predstavnic te skupine. Nekatero emulzijo so odlično zaščitile les pred glivo (WE1), med tem ko pri drugih nismo pazili skoraj nikakršnega vpliva (LGE). Vzorci zaščiteni z emulzijo LGE 50 so izgubili okoli 25 % svoje mase, vzporedni preizkušanci, impregnirani z emulzijo WE1 pa le 3 %. Ta rezultat je odličen in omogoča uporabo tega tipa emulzij v II in III razredu izpostavitve, saj je gliva *G. trabeum* ena najpomembnejših razkrojevalk vgrajenega lesa na prostem (slika 16).



Slika 16: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi *Gloeophyllum trabeum*

4.3.2.2 Izgube mas impregniranih in kontrolnih smrekovih vzorcev izpostavljenih beli hišni gobi (*Antrodia vaillantii*)

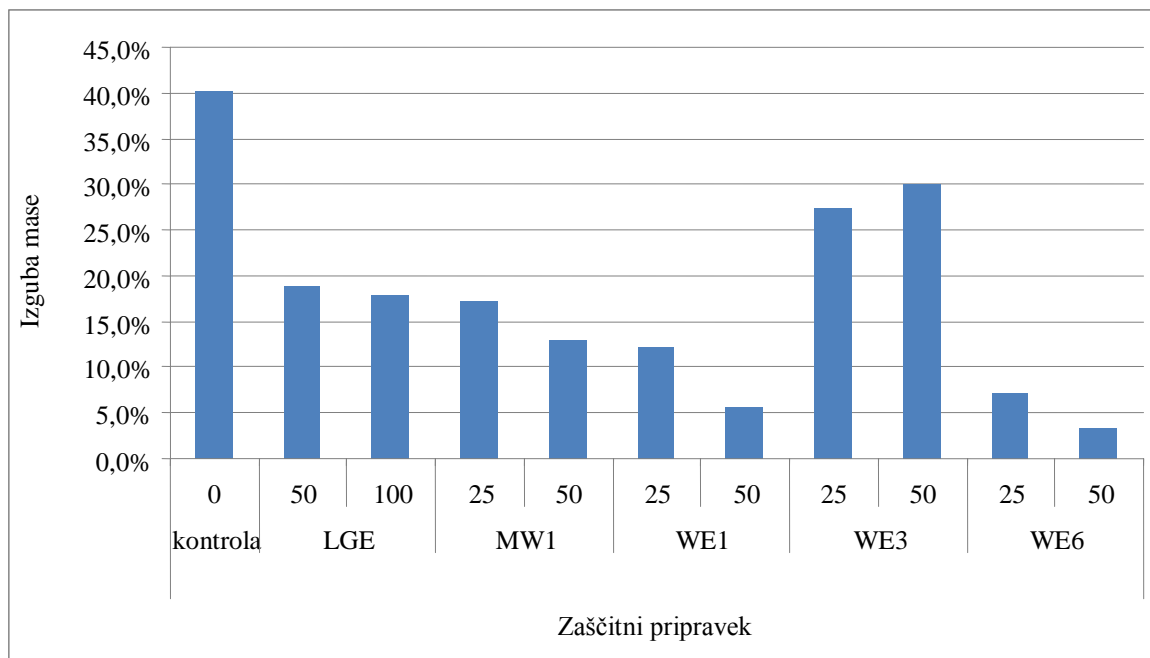
Impregnacija smrekovine z različnimi emulzijami je v dobršni meri zaščitila vzorce pred razkrojem z glivo *A. vaillantii*. Izgube mase impregniranih vzorcev so bile med 7 in 16 %. Najbolj sta se obnesli emulziji WE1 25 (7,25 %) in WE6 50 (7,9 %). Najslabše fungicidne lastnosti pa smo opazili pri vzorcih zaščiteneh z emulzijama WE3. Zanimivo je, da smo v nekaj primerih opazili, da je redkejša emulzija omogočila boljšo zaščito, kot gostejša. To se je najbolj odrazilo pri emulzijah LGE, MW1 in WE1. Menimo, da se vzrok za to razliko skriva v navzemu (slika 10). Gostejše emulzijo so slabše prodirale v težko impregnabilno smrekovino, kar se odraža v slabših fungicidnih lastnostih z emulzijami zaščitenelega lesa (slika 17).



Slika 17: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi *Antrodia vaillantii*

4.3.2.3 Izgube mas impregniranih in kontrolnih smrekovih vzorcev izpostavljenih sivi hišni gobi (*Serpula lacrymans*)

Kot zadnje predstavljamo rezultate izgub mas vzorcev izpostavljenih glivi *Serpula lacrymans*. Ta gliva je ena izmed pomembnejših predstavnic rjave trohnobe in pogosto razkraja les v zaprtih prostorih. Vzorci zaščiteni z WE1 50 in WE6 50 imajo najnižjo izgubo mase med 6 in 3,5 %, medtem ko imajo vzorci zaščiteni z WE3 50 najvišjo izgubo mase (30 %) (slika 18).



Slika 18: Izguba mase impregniranih in kontrolnih vzorcev izpostavljenih glivi *Serpula lacrymans*

5 SKLEPI

Sestava voska vpliva na mokri navzem pri smrekovih vzorcih. Večji kot je delež suhe snovi, manjši mokri navzem smo dosegli. Najboljši navzem je bil pri vodni emulziji WE3 50 in WE3 25. Medtem, ko pa sestava voskov nima vpliva na mokri navzem pri bukovih vzorcih in znaša okrog 650 kg/m^3 .

Vodne emulzije voskov do določne mere izboljšajo odpornost impregniranega lesa na glive razkrojevalke. Najbolje sta pred trohnenjem vzorce zaščitili emulziji WE1 in WE6. Vzorci prepojeni s tema emulzijama so bili učinkovita zaščita pred glivami *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus*, *Gloeophyllum trabeum* in *Serpula lacrymans*. Nekoliko slabši učinek pa je imela ta oblika zaščite na glivi *Hypoxylon fragiforme* in *Antrodia vaillantii*.

Rezultati raziskave nakazujejo, da imajo vodne emulzije voskov alternativno prihodnost v zaščiti lesa. Menimo, da predstavljajo zadostno zaščito pred glivami razkrojevalkami v drugem, morda celo tretjem razredu izpostavitve. Največja prednost vodnih emulzij voskov je v tem, da za zaščito lahko uporabljamo obstoječo tehnologijo impregnacijskih komor ter da za zaščito ne uporabljamo okoljsko nezaželenih biocidov.

6 POVZETEK

Evropske direktive glede varovanja okolja bodo vsako leto strožje, tudi pri zaščiti lesa in uporabi zaščitnih pripravkov. Zato je bil namen diplomske naloge ugotoviti, ali lahko les zaščitimo tudi z nebiocidnimi pripravki.

Eno od možnih rešitev za zaščito lesa predstavljajo vodne emulzije voskov. V raziskavi smo uporabili dve emulziji montanskega voska in tri emulzije sintetičnih, polietilenskih voskov. Testne vzorce lesa bukve in smreke smo prepojili z izbranimi emulzijami različnih koncentracij ter jih izpostavili glivam bele (*Trametes versicolor*, *Hypoxylon fragiforme* in *Pleurotus ostreatus*) in rjave (*Gloeophyllum trabeum*, *Antrodia vaillantii* in *Serpula lacrymans*) trohnobe.

Po šestnajstih tednih izpostavitve smo zaščitne in kontrolne vzorce izolirali in jim gravimetrično določili izgubo mase.

Iz rezultatov je razvidno, da vodne emulzije lahko v določenih primerih dobro zaščitijo les pred glivami razkrojevalkami in podaljšajo »živlensko dobo« izdelkov. Najbolje sta se obnesli emulziji WE1 in WE6. Vzorci prepojeni s tema emulzijama so bili učinkovita zaščita pred glivami *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus*, *Gloeophyllum trabeum* in *Serpula lacrymans*. Nekoliko slabši učinek pa je imela ta oblika zaščite na glivi *Hypoxylon fragiforme* in *Antrodia vaillantii*.

7 VIRI

Anonymus: Bukev <http://sl.wikipedia.org/wiki/Bukev> 2008a

Anonymus: Smreka: <http://www2.arnes.si/~evelik1/les/index.htm> 2008b

Benko R., Kervina H. L., Gruden M. 1987. Patologija lesa. Lesna fitopatologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 122 str.

Biocidal Products Directive - BPD (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L 123: 1 – 63

Connell M. 2004. Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj, COST E22: 8 str.

Čufar K. 2001. Anatomija lesa. Interno gradivo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 112 str.

Gorjak S. 2001. Poizkus gojenja ostrigarja (*Pleurotus* sp.) na substratih iglavcev za biološko zatiranje patogenih gliv. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire: 63 str.

Humar M. 2004a. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. Kemija v šoli, 16, 3: 21 – 26

Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes-jutri. Les, 56,6: 184 – 188

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

Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332: 91 – 112

Jecl B. 2005. Fiksacija pripravka na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in bora v impregniranem lesu. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 42 str.

Kranjc K. 2004. Nova evropska kemijska zakonodaja – REACH. Standardizacija, 9: 11 – 13

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

Lesar B., Humar M., 2009. Voski in njihova uporaba v lesarstvu, Les v tisku. 2009

Lesar B. Zupančič M., Humar M. 2008. Mikroskopska analiza lesa impregniranega z vodno emulzijo montana voska = Microscopic analysis of wood impregnated with aqueous montan wax emulsion. Les, 60, 9: 320 – 326

- Landfield Directive (99/31/EC). 1999. Official Journal of the European Communities L 182: 1 – 19 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. Nova revija, 43, 3: 94 – 98
- Pohleven F. 2000. Ogroženost lesnih predmetov kulturne dediščine z glivami. Les restavracija: 25 – 30
- Preston A. 2000. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest product journal, 50, 9: 12 – 19
- 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, Univerza v Ljubljani: 98 str.
- Ribič T. 2006. Odpornost s silicijevimi spojinami modificiranega lesa proti modrenju. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 34 str.
- Schmidt O. 1994. Holz – Bauenpilze. Berlin, Springer – Verlag: 246 str.
- Seifert K. 1968. Zur Systematic der Holz- faulen Ihre Chemischen und physikalischen Kennzeichen Holz als Roh und Werkstoff: 215 – 280
- 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 glivam odprtostnicam). 1995: 31 str.
- Solvent Emissions Directive (99/13/EC). 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13, 26
- Voh B. 2001. Izpiranje spojine borove kisline in etanolamina iz lesa, premazanega z lazurami. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 60 str.
- Uhelj A. 2006. Vpliv lastnosti vode na izpiranje bakrovih pripravkov iz lesa. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 32 str.
- Unger A., Schniewind A. P., Unger W. 2001. Conservation of wood Artifacts. Berlin, Springer: 465 str.