

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Anton TISOVEC

**FUNGICIDNA UČINKOVITOST LESA,  
MODIFICIRANEGA S SREDSTVOM MELDUR**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2008

POPRAVKI:

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Anton TISOVEC

**FUNGICIDNA UČINKOVITOST LESA, MODIFICIRANEGA  
S SREDSTVOM MELDUR**

DIPLOMSKO DELO  
Visokošolski strokovni študij

**FUNGICIDAL EFFICACY OF MELDUR MODIFIED WOOD**

GRADUATION THESIS  
Higher professional studies

Ljubljana, 2008

Visokošolska strokovna diplomska naloga je bila opravljena na Katedri za patalogijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

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

Mentor: prof. dr. Franc Pohleven

Recenzent: doc. dr. Miha Humar

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Anton TISOVEC

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
- DK UDK 630\*841
- KG derivat imidazola (DMDHEU)/lesne glive/bela hišna goba/navadna tramovka/ogljena kroglica/pisana ploskocevka
- AV TISOVEC, Anton
- SA POHLEVEN, Franc (mentor)/HUMAR, Miha (recenzent)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- LI 2008
- IN FUNGICIDNA UČINKOVITOST LESA, MODIFICIRANEGA S SREDSTVOM MELDUR
- TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
- OP XI, 46 str., 5 pregl., 15 sl., 12 pril., 45 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Skladno z razvojem in smernicami varstva okolja razvijajo postopke zaščite, ki so manj škodljivi človeku in naravi, učinkovito pa naj bi ščitili les pred biotskimi dejavniki. Tako v zadnjem času za potrebe modifikacije lesa razvijajo vodotopno smolo dimetilol-dihidroksietilenurea (DMDHEU), ki se v tekstilni industriji že vrsto let uporablja za modifikacijo celuloznih vlaken v bombažnih tkaninah. Pri raziskavi smo želeli preveriti ali je les modificiran s tem sredstvom, ki ima komercialno ime Meldur, odporen na glivni razkroj. Modificirane vzorce lesa smo, v skladu z modificiranim standardom SIST EN 113, izpostavili 4 vrstam lesnih gliv. Smrekove vzorce lesa smo izpostavili navadni tramovki in beli hišni gobi, bukove pa pisani ploskocevki in ogljeni kroglici. Modificirani vzorci so izkazali zelo učinkovito zaščito proti navadni tramovki in beli hišni gobi. Pri bukovini izpostavljeni pisani ploskocevki je bila izguba mase vzorcev s koncentracijo 5 in 10 % Meldur-ja ter temperaturo modifikacije 150 °C pod 3 %. Modificirani bukovi vzorci, izpostavljeni ogljeni kroglici, pa niso imeli niti malo izboljšane odpornosti in so v nekaterih primerih izgubili celo več mase kot kontrolni vzorci. Ugotovili smo, da je sredstvo Meldur dobro zaščitilo les pred glivami rjave trohnobe, manjšo zaščito pa izkazuje proti glivam bele trohnobe.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs

DC UDC 630\*841

CX imidazole derivative (DMDHEU)/wood decay fungi/*Antrodia vaillantii*/*Gloeophyllum trabeum*/*Hypoxylon fragiforme*/*Trametes versicolor*

AU TISOVEC, Anton

AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/HUMAR, Miha (reviewer)

PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology

PY 2008

TI FUNGICIDE EFFICACY OF MELDUR MODIFIED WOOD

DT Graduation Thesis (Higher professional studies)

NO IX, 46 p., 5 tab., 15 fig., 12 ann., 45 ref.

LA sl

AL sl/en

AB In accordance with the development and directives of environment protection, protection procedures were developed, which are less harmful to humans and nature, but nevertheless, efficiently protect wood against biotic factors of decay. For the purpose of wood modification, water soluble resin dimethylol-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) is being developed, and is already used for many years in the textile industry for modification of cellulose in cottons textile. The aim of this research was to check if the wood, modified with this agent, also known under the brand name Meldur, is resistant to wood decay fungi. In accordance with the modified SIST EN 113 standard, the modified samples of wood were exposed to 4 different species of wood decay fungi. Spruce wood samples were exposed to *Gloeophyllum trabeum* and *Antrodia vaillantii*, while beach ones to *Trametes versicolor* and *Hypoxylon fragiforme*. The modified samples showed effective resistance against *Gloeophyllum trabeum* and *Antrodia vaillantii*. At beach wood, exposed to *Trametes versicolor*, the mass loss of samples, modified with 5 % and 10 % concentration of Meldur at modification temperature 150 °C, was below 3 %. Modified beach samples, exposed to *Hypoxylon fragiforme*, did not exhibit any resistance against fungal degradation, and sometimes lost even more mass as control samples. The results showed that the agent Meldur is resistant to brown rot fungi, while it is less effective against white rot fungi.

## KAZALO VSEBINE

|  | str.      |
|--|-----------|
| Ključna dokumentacijska informacija                                      | III       |
| Key words documentation  | IV        |
| Kazalo vsebine   | V         |
| Kazalo preglednic  | VIII      |
| Kazalo slik  | IX        |
| Kazalo prilog  | X         |
| Okrajšave in simboli   | XI        |
| <br>   |           |
| <b>1 UVOD IN PREDSTAVITEV PROBLEMA</b>                                   | <b>1</b>  |
| <b>2 PREGLED OBJAV</b>   | <b>3</b>  |
| 2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA  | 3         |
| 2.2 GLIVE  | 4         |
| <b>2.2.1 Značilnosti gliv povzročiteljic rjave destruktivne trohnobe</b> | <b>5</b>  |
| 2.2.1.1. Navadna tramovka – <i>Gloeophyllum trabeum</i>                  | 6         |
| 2.2.1.2. Bela hišna goba – <i>Antrodia vaillantii</i>                    | 7         |
| <b>2.2.2 Značilnosti gliv povzročiteljic bele korozivne trohnobe</b>     | <b>8</b>  |
| 2.2.2.1. Pisana ploskocevka – <i>Trametes versicolor</i>                 | 8         |
| 2.2.2.2. Ogljena kroglica – <i>Hypoxylon fragiforme</i>                  | 9         |
| 2.3 ZAŠČITA LESA   | 9         |
| <b>2.3.1 Poraba zaščitenega lesa</b>                                     | <b>9</b>  |
| <b>2.3.2 Narava odpornost in trajnost lesa</b>                           | <b>10</b> |
| <b>2.3.3 Zgodovinski opis zaščite</b>                                    | <b>11</b> |
| <b>2.3.4 Kemična zaščita lesa</b>  | <b>14</b> |

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>2.3.5</b> | <b>Postopki zaščite lesa.</b>  | <b>15</b> |
| 2.4          | MODIFIKACIJA LESA  | 17        |
| 2.5          | DMDHEU MODIFIKACIJSKO SREDSTVO   | 17        |
| <b>2.5.1</b> | <b>Proces modifikacije lesa z DMDHEU</b>   | <b>20</b> |
| <b>3</b>     | <b>MATERIALI IN METODE</b>   | <b>21</b> |
| 3.1          | MATERIALI  | 21        |
| <b>3.1.1</b> | <b>Priprava vzorcev</b>  | <b>21</b> |
| <b>3.1.2</b> | <b>Uporabljene vrste gliv</b>  | <b>21</b> |
| 3.2          | METODE   | 22        |
| <b>3.2.1</b> | <b>Modifikacija vzorcev</b>  | <b>22</b> |
| <b>3.2.2</b> | <b>Določanje ocene navzema</b>   | <b>22</b> |
| <b>3.2.3</b> | <b>Dimenzijska stabilnost</b>  | <b>23</b> |
| <b>3.2.4</b> | <b>Izpiranje</b>   | <b>24</b> |
| <b>3.2.5</b> | <b>Priprava kulture micelija testnih gliv</b>  | <b>24</b> |
| <b>3.2.6</b> | <b>Določanje vlažnosti vzorcev</b>   | <b>25</b> |
| <b>3.2.7</b> | <b>Določanje izgube mase vzorcev po izpostavitvi glivam</b>                                  | <b>25</b> |
| <b>4</b>     | <b>REZULTATI</b>   | <b>27</b> |
| 4.1          | MOKRI NAVZEMI MODIFIKACIJSKEGA SREDSTVA  | 27        |
| 4.2          | IZPIRANJE  | 28        |
| 4.3          | VIZUALNA OCENA VZORCEV   | 29        |
| 4.4          | POVPREČNE VLAŽNOSTI NEIZPRANIH, IZPRANIH IN KONTROLNIH<br>VZORCEV MED IZPOSTAVITVIJO GLIVI   | 30        |
| 4.5          | ODPORNOST ZAŠČITENEGA LESA PROTI LESNIM GLIVAM   | 33        |
| <b>4.5.1</b> | <b>Odpornost vzorcev, izpostavljenih ogljeni kroglici (<i>Hypoxylon fragiforme</i>)</b>      | <b>33</b> |
| <b>4.5.2</b> | <b>Odpornost vzorcev, izpostavljenih pisani ploskocevki (<i>Trametes<br/>versicolor</i>)</b> | <b>34</b> |



|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>4.5.3</b> | <b>Odpornost vzorcev izpostavljenih navadni tramovki (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)</b> | <b>35</b> |
| <b>4.5.4</b> | <b>Odpornost vzorcev izpostavljenih beli hišni gobi (<i>Antrodia vaillantii</i>)</b>   | <b>36</b> |
| <b>5</b>     | <b>RAZPRAVA IN SKLEPI</b>  | <b>38</b> |
| 5.1          | RAZPRAVA   | 38        |
| 5.2          | SKLEPI   | 40        |
| <b>6</b>     | <b>POVZETEK</b>  | <b>41</b> |
| <b>7</b>     | <b>VIRI</b>  | <b>42</b> |
|              | ZAHVALA  |           |
|              | PRILOGE  |           |

## KAZALO PREGLEDNIC

|  | str. |
|--|------|
| Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na izpostavitvev les (SIST EN 335–1/2, 1995)   | 3    |
| Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335–1/2, 1995)       | 4    |
| Preglednica 3: Poraba zaščitenega lesa v EU glede na razred izpostavitve (Connell, 2004; Humar, 2004b) | 10   |
| Preglednica 4: Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti DMDHEU (Zydex, 2002)                           | 18   |
| Preglednica 5: Glive razkrojevalke lesa uporabljene pri eksperimentalnem delu (Raspor in sod., 1995)   | 21   |

## KAZALO SLIK

|  | str. |
|--|------|
| Slika 1: Trosnjak navadne tramovke (Humar M.)  | 6    |
| Slika 2: Trosnjak bele hišne gobe  | 7    |
| Slika 3: Trosnjak pisane ploskocevke (Humar M.)  | 9    |
| Slika 4: Trosnjak ogljene kroglice (Humar M.)  | 9    |
| Slika 5: Ravnotežne reakcije N – metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami celuloze in med seboj. Sproščanja formaldehida in reakcije z NH skupinami (Petersen, 1985; Vončina in sod., 2002) | 19   |
| Slika 6: Grafični prikaz mokrega navzema modifikacijskega sredstva (Pohleven, Rep, 2006)   | 28   |
| Slika 7: Grafični prikaz deleža izpranih komponent lesa  | 29   |
| Slika 8: Grafični prikaz vlažnosti bukovih vzorcev po izpostavitvi ogljeni kroglici  | 31   |
| Slika 9: Grafični prikaz vlažnosti bukovih vzorcev po izpostavitvi pisani ploskocevki  | 31   |
| Slika 10: Grafični prikaz vlažnosti smrekovih vzorcev po izpostavitvi navadni tramovki   | 32   |
| Slika 11: Grafični prikaz vlažnosti smrekovih vzorcev po izpostavitvi beli hišni gobi  | 32   |
| Slika 12: Grafični prikaz povprečne izgube mase vzorcev izpostavljenih ogljeni kroglici  | 34   |
| Slika 13: Grafični prikaz povprečne izgube mase vzorcev izpostavljenih pisani ploskocevki  | 35   |
| Slika 14: Grafični prikaz povprečnih izgub mase vzorcev izpostavljenih navadni tramovki  | 36   |
| Slika 15: Grafični prikaz povprečne izgube mase vzorcev izpostavljenih beli hišni gobi   | 37   |

## KAZALO PRILOG

- Priloga A: Prikaz ocene navzema pri bukovih vzorcih
- Priloga B: Prikaz ocene navzema smrekovih vzorcev
- Priloga C: Prikaz rezultatov izpiranja bukovih vzorcev po standardu SIST EN 84
- Priloga D: Prikaz rezultatov izpiranja smrekovih vzorcev po standardu SIST EN 84
- Priloga E: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 150 °C, izpostavljene *Hypoxylon fragiforme*
- Priloga F: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 100 °C, izpostavljene *Hypoxylon fragiforme*
- Priloga G: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 150 °C, izpostavljene *Trametes versicolor*
- Priloga H: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 100 °C, izpostavljene *Trametes versicolor*
- Priloga I: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 150 °C, izpostavljene *Gloeophyllum trabeum*
- Priloga J: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 100 °C, izpostavljene *Gloeophyllum trabeum*
- Priloga K: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 150 °C, izpostavljene *Antrodia vaillantii*
- Priloga L: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 100 °C, izpostavljene *Antrodia vaillantii*

## OKRAJŠEVANJE IN SIMBOLI

|        |   |
|--------|---|
| Tv     | Gliva pisana ploskocevka ( <i>Trametes versicolor</i> ) |
| Hf     | Gliva ogljena kroglica ( <i>Hypoxylon fragiforme</i> )  |
| Gt2    | Gliva navadna tramovka ( <i>Gloeophyllum trabeum</i> )  |
| Pv     | Gliva bela hišna goba ( <i>Antrodia vaillantii</i> )    |
| DMDHEU | 1,3-bis (hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon |
| ASE    | Antishrink efficiency – protikrčitvena učinkovitost     |

## 1 UVOD IN PREDSTAVITEV PROBLEMA

Les je naravni material, ki je del žive narave, in je razgradljiv. Nanj vplivajo abiotični in biotični dejavniki. Ti dejavniki omogočijo, da se les razgradi in se ponovno vključi v naravni življenjski cikel. Abiotični so dejavniki nežive narave in delujejo na les mehansko, fizikalno in kemijsko. Fizikalni dejavniki so visoke in nizke temperature, veter, voda, vlaga, UV žarki... kemijski pa kemikalije, plini, kisik, SO<sub>2</sub>... Zaradi delovanja teh dejavnikov les izgubi prvotne mehanske lastnosti. Med največje destruktorje lesa uvrščamo ogenj, ki po vsem svetu uniči ogromne količine lesa. Med biotične dejavnike prištevamo bakterije, glive in insekte, ki uničijo oziroma razgradijo veliko uporabljenega lesa in lesnih izdelkov.

Les se uporablja v različne namene in je tako izpostavljen različnim pogojem. Ti pogoji odločilno vplivajo na življenjsko dobo lesnih izdelkov. Če želimo, da bo izdelek zdržal v določenem okolju dlje, ga moramo dodatno zaščititi. Za zaščito v prvi vrsti poskrbimo s tem, da les primerno konstrukcijsko vgradimo. Tam kje to ni mogoče, pa uporabljamo razna zaščitna sredstva. Vendar v določenih primerih, ko je les v stiku z zemljo, tudi s temi ukrepi ne moremo zagotoviti popolne zaščite, lahko pa mu v teh pogojih podaljšamo življenjsko dobo.

Pri nas v veliki meri uporabljamo les drevesnih vrst kot so smreka, jelka in bukev. Lesovi teh drevesnih vrst so manj odporni proti lesnim škodljivcem. Zato je potrebno izdelke za trajnejšo uporabo dodatno zaščititi. Zaščitno sredstvo pa mora biti učinkovito proti biotičnim dejavnikom, obenem pa ne sme škodovati človeku in okolju. V novejšem času se razvijajo zaščitna sredstva, ki bi čim bolj upoštevale omenjene kriterije. Z sredstvom pa lahko les nekoliko spremenimo – modificiramo. Eno od sredstev za modifikacijo Meldur, je v fazi razvoja.

Stene lesnih celic so sestavljene iz celuloze, hemiceluloze in lignina. Z modifikacijo teh molekul se spremenijo nekatere lastnosti lesa. Zmanjša se zmožnost vpijanja vlage, s tem pa posledično tudi nabrekanje in krčenje ter možnost okužbe z lesnimi glivami. Z modifikacijo lignina lahko povečamo odpornost lesa proti razgradnji z UV žarki.

Namen diplomske naloge je bil preveriti fungicidne lastnosti Meldurja D modificiranega smrekovega in bukovega lesa.

## 2 PREGLED OBJAV

### 2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les je naravni material, organskega izvora in je ves čas bolj ali manj izpostavljen biotičnim in abiotičnim dejavnikom razkroja. Kljub temu lahko lesni izdelki dolgo služijo svojemu namenu, če jih le ustrezno obdelamo, vgradimo in vzdržujemo. Za odpornost lesa je bistveno, kdaj ga posekamo in da ga čim hitreje odpeljemo iz gozda ter predelamo in posušimo. Tako zmanjšamo nevarnost delovanja biotičnih dejavnikov. Pomembno je, da izberemo primeren les in da ga primerno konstrukcijsko zaščitimo. Tudi na skladišču in v uporabi les ogrožajo biotični in abiotični dejavniki, vendar v manjši meri, kot če leži v gozdu.

Skozi zgodovino se je razvijala in dopolnjevala zaščita lesa. Tako lahko danes z ustrezno zaščito podaljšamo življenjsko dobo telegrafskega droga iz treh na štirideset let. Vendar z uporabo zaščitnih sredstev povzročamo stranske učinke v naravi, zato moramo paziti na njegovo škodljivost za človeka in okolje. Vrsto biocida izbiramo glede na razred izpostavitve in drevesno vrsto. Glede stopnje izpostavitve v Evropi ločimo pet razredov izpostavitve (SIST EN 335–1/2, 1995) (preglednica 1).

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na izpostavitvev lesa (SIST EN 335–1/2, 1995)

| <b>RAZRED<br/>IZPOSTAVITVE</b> | <b>IZPOSTAVITVENI<br/>POLOŽAJ</b>                        | <b>VLAŽENJE</b>                         | <b>VSEBNOST VLAGE</b> |
|--------------------------------|--|---|-----------------------|
| I                              | nad tlemi, pokrito, znotraj vgrajen les                  | stalno suho                             | pod 20 %              |
| II                             | nad tlemi, pokrito, nevarnost močenja, zunaj vgrajen les | 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 %       |



Vsak razred izpostavitve zahteva drugačno stopnjo zaščite glede na potencialne škodljivce in mesto uporabe. Za vsak razred so značilni povzročitelji, ki ga ogrožajo, glede na stopnjo izpostavitve (preglednica 2).

Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje (SIST EN 335–1/2, 1995)

| RAZRED<br>IZPOSTAVITVE | IZPOSTAVITVENI<br>POLOŽAJ                | POVZROČITELJI IZPOSTAVITVE |       |           |          |
|------------------------|--|----------------------------|-------|-----------|----------|
|                        |  | insekti                    | glive | izpiranje | modrivke |
| I                      | nad tlemi, znotraj                       | +                          | –     | –         | –        |
| II                     | nad tlemi, pokrito,<br>nevarnost močenja | +                          | +     | –         | –        |
| III                    | nad tlemi, nepokrito                     | +                          | +     | +         | +/-      |
| IV                     | v tleh ali vodi                          | +                          | +     | +         | +        |
| V                      | v morski vodi                            | +                          | –     | +         | –        |

Les v prvem razredu je vgrajen na suhem mestu in je izpostavljen le insektom. V višjih razredih je les izpostavljen tudi vlagi, zato ga ogrožajo tudi glive in je podvržen izpiranju. V četrtem razredu je les izpostavljen sladki vodi in stiku z zemljo, zato neodporen les hitro propade.

## 2.2 GLIVE

Glive (Fungi) povzročajo v jugovzhodnem delu Evrope največ gospodarske škode. Uničijo namreč precejšnji delež lesa. Lesne glive štejemo med gniloživke oziroma saprofite in se pretežno hranijo s sestavinami olesenele celične stene. Razkroj poteka tako, da glive z ustreznimi encimi hidrolizirajo ali oksidirajo sestavine celične stene. Na splošno velja, da je prodor hif v celično steno bolj kemični kot mehanski proces. Na začetku hife prodirajo v celico preko pikenj, parenhima in prevajalnih elementov. V kasnejših fazah pa si hife same ustvarjajo prehode (Eaton in Hale, 1993). Verjetno so ti prehodi lažji zaradi razkrojenosti lesa. Tako les sčasoma spremeni svojo naravno barvo, začne pokati in razpadati. Razgrajene produkte pa črpajo za svojo rast in razvoj.

Osnovna taksonomija gliv izhaja iz njihovega razvojnega cikla in njihovih reprodukcijskih organov. Tako so, kot škodljivke za lesarstvo pomembne naslednje tri sistematske skupine:

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

Vsa živa bitja pri rasti potrebujejo določene pogoje za rast. Tako tudi glive potrebujejo ugodno klimo (vlaga, temperatura, zrak in svetlobo). Zelo pomemben je tudi substrat, ki ima primerno hranilno vrednost. Če so ti dejavniki optimalni, potem gliva z rastjo napreduje zelo hitro. V kolikor je samo eden izmed teh dejavnikov neustrezen, gliva upočasni svoj razvoj ali pa celo odmre. Znano je, da se glive ne razvijajo v določenih pogojih, kar upoštevamo pri naravnih zaščitnih ukrepih.

Pri okužbi lesa, glive povzročajo fizikalne in kemične spremembe v lesu. Te spremembe se opazijo navzven šele takrat, ko je les v notranjosti že močno razgrajen. Takrat je za ukrepanje že prepozno.

Okužba se najprej nakaže s spremembo naravne barve lesa. Ne podlagi sprememb barve lahko razvrščamo glive v naslednje skupine:

- glive plesni, ki povzročajo površinske spremembe barve lesa,
- glive modrivke, ki globinsko obarvajo celotno beljavo,
- glive, ki povzročajo rjavo destruktivno trohnobo,
- glive, ki povzročajo belo ali korozivno trohnobo.

### **2.2.1 Značilnosti gliv povzročiteljic rjave destruktivne trohnobe**

Glive povzročiteljice rjave trohnobe se pogosteje pojavljajo na lesu iglavcev. Razkrajajo predvsem celulozo, lignin pa ostane skoraj nedotaknjen. Glive, ki povzročajo rjavo trohnobo, spadajo med najhujše razkrojevalke lesa. Pri procesu razkroja močno zmanjšajo mehanske lastnosti lesa. Tako se v laboratorijskih razmerah, v štirih mesecih, lesu zniža dinamična trdnost za do 55 %, tlačna do 20 % in torzijska trdnost do 50 % (Seifert, 1968).

Nekatere predstavnice so:

- *Coniophora puteana* – kletna goba
- *Poria monticola*, *Antrodia vaillantii* – bela hišna goba
- *Serpula lacrymans* – siva hišna goba
- *Gloeophyllum trabeum* – navadna tramovka

#### 2.2.1.1. Navadna tramovka – *Gloeophyllum trabeum*

Je zelo razširjena v Evropi, Avstraliji, Novi Zelandiji, Afriki in Severni Ameriki. Okužuje lesove iglavcev (smreka, bor) in lesove nekaterih listavcev (bukev, robinija). Najdemo jo na lesnih konstrukcijah, ostrešjih, mostovih, okenskih okvirih, včasih tudi na drogovih in pragovih. Aktivni trosnjaki so rumene barve, lamele in pore imajo nepravilne oblike in razpored. V začetku je klobuk temno rumen, s časom potemni oziroma zbledi (slika 1).

Optimalni pogoji za razvoj so med 30 °C do maksimalno 35 °C. Trosi ohranjajo kaljivost v suhem stanju tudi po enem letu. Spore vzklijejo po enem do dveh dneh. Micelij je odporen na segrevanje, vendar pri temperaturi 69 °C odmre v eni uri. Navadna tramovka povzroča rjavo prizmatično trohno, podobno ostalim vrstam *Gloeophyllum*. Les ponavadi v notranjosti popolnoma strohni, medtem ko zunanji del ostane nedotaknjen. Je zelo pogosta in nevarna razkrojevka stavbenega in gradbenega lesa (Benko in sod., 1987).



Slika 1: Trosnjak navadne tramovke (Humar M.)

### 2.2.1.2. Bela hišna goba – *Antrodia vaillantii*

Okužuje vlažen les iglavcev, redkeje listavcev. Najdemo jo v osrednji in severni Evropi. Razkraja predvsem izdelke v vlažnih prostorih in tudi les, ki je v stiku z zemljo (rudniki). Veliko škode povzroča na tehničnem lesu. Bela hišna goba povzroča rjavo destruktivno trohno. Ob okužbi les hitro izgubi upogibno trdnost, udarna trdnost pa se močno zniža že ob majhni izgubi mase.

Ob okužbi se na spodnji strani pojavi belo podgobje. Iz podgobja se razvijejo beli rizomorfi, ki imajo premer do 4 mm in ostanejo beli in prožni tudi, ko gliva ostari. Trosnjak je različnih velikosti in prerašča površino kot blazina. Na vodoravni površini so trosnice obrnjene navzgor. Barva trosnjakov se s starostjo spreminja. Na začetku so beli, kasneje pa so rumenkasto do opečno rdeči. Trosnica je sestavljena iz cevčic nepravilnih oblik (slika 2). Bazidij z ledvičastimi bazidosporami se razvije na himaniju. Trosi so pri glivi *Antrodia manticola* cilindričasti do elipsoidni, pri *Antrodia vaillantii* pa elipsasto ovalni in nekoliko večji (Benko in sod., 1987).

Optimalni pogoji rasti so 27 °C in 40 % relativne zračne vlažnosti. Raste v temperaturnem območju med 3 in 36 °C. Pri takih pogojih zraste tudi do 12,5 mm na dan. Posebno ji prija, če se v lesu pojavlja vlaga, ki prodira v les v obliki kapljic. Zelo dobro prenaša izsušitev. Gliva lahko še po petih letih sušnega obdobja zopet prične z rastjo, če vlažnost lesa zopet doseže 40 % (Unger, 2001). Les pa v laboratorijskih razmerah izgubi tudi do 41 % prvotne mase (Benko in sod., 1987).



Slika 2: Trosnjak bele hišne gobe

## 2.2.2 Značilnosti gliv povzročiteljic bele korozivne trohnobe

Razkroj gliv bele korozivne trohnobe je usmerjen predvsem v razgradnjo lignina. Vendar te glive razkrajajo deloma tudi celulozo in hemicelulozo. Poznamo simultane in selektivne delignifikatorke. Ta vrsta trohnobe je značilna predvsem za listavce. Pri razgradnji lignina si glive pomagajo z ligolitično oksigenazo, in tvorbo peroksida. Pri tem procesu razgradnje postaja les vse svetlejši, ker v lesu ostaja celuloza. Les se začne vlaknasto cepiti. Pri neenakomerni beli trohnobi (piravosti) opazimo v okuženem lesu še tipične temne črte. Te črte ločujejo področja z različno stopnjo razkroja lesa. Pri razkroju lesa glive oslabijo mehanske lastnosti lesa. Tako v laboratorijskih pogojih les v štirih mesecih izgubi do 35 % dinamične trdnosti. Tlačna trdnost se zmanjša za 10 %, prav tako torzijska trdnost za do 18 % (Seifert, 1968).

Nekatere predstavnice so:

*Trametes versicolor* – pisana ploskocevka

*Hypoxylon fragiforme* – ogljena kroglica

*Schizophyllum commune* – pahljačica

*Ganoderma applanatum* – sploščena pološčenka

### 2.2.2.1. Pisana ploskocevka – *Trametes versicolor*

Gliva spada med najbolj razširjene vrste na svetu. Najdemo jo na jamskem lesu, štorih, ograjah, pragovih, drogovih... Pogosteje se pojavlja na lesovih listavcev (bukev, hrast, kostanj, robinija), redkeje pa na iglavcih (smreka, bor). Pisana ploskocevka povzroča belo trohno in okužuje pretežno notranjost lesa. Gliva pri razvoju razgrajuje predvsem lignin, deloma tudi celulozo. Na začetku okužbe se na lesu pojavijo bele lise, kasneje pa postane les povsem bel in izgubi precej svoje mase. Odporna je na dolgotrajne visoke temperature. Optimalna temperatura rasti je 30 °C, maksimalna pa do 38 °C. Za bukovino je značilno da, jo izjemno hitro razkroji. V laboratorijskih pogojih izgubi v 16 tednih več kot 35 % svoje mase (Benko in sod., 1987).

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



Slika 3: Trosnjak pisane ploskocevke (Humar M.)

#### 2.2.2.2. Ogljena kroglica – *Hypoxylon fragiforme*

Ogljena kroglica je zelo pogost primarni saprofit bukve in ostalih listavcev. Je gliva, ki povzroča belo trohnobo in je zaprtotrosnica (slika 4). Povzroča piravost, netipično mozaično trohnobo s črtami. Trosnjake tvori v hemisferičnih do skoraj sferičnih stomah, ki imajo, velikosti 2 – 7 × 2 – 5 mm (Vesel – Tratnik, 1994).



Slika 4: Trosnjak ogljene kroglice (Humar M.)

## 2.3 ZAŠČITA LESA

### 2.3.1 Poraba zaščitenega lesa

Poraba lesa vseskozi narašča z rastjo svetovne populacije. V Evropi (EU 15) se letno zaščiti približno 18 milijonov m<sup>3</sup> in v ZDA približno 15 milijonov m<sup>3</sup> lesa. Za ostale predele sveta zanesljivih podatkov ni. Je pa znano, da se je v zadnjih petnajstih letih poraba

impregniranega lesa skoraj podvojila. Les je bil leta 1994 med vodilnimi surovinami, sledila sta mu cement in jeklo (Sutton, 1994). Največji delež zaščitenega lesa se trenutno uporablja v prvem in drugem razredu izpostavitve (preglednica 3). Les v teh razredih ogrožajo predvsem insekti, uporablja pa se predvsem v konstrukcijske namene in izdelke za prosti čas (Connell, 2004; Humar, 2004b). Velik delež zaščitenega lesa se uporablja tudi v tretjem razredu izpostavitve. Tu je les izpostavljen tudi glivam in izpiranju, zato so zahteve po stopnji zaščite višje. Na splošno narašča poraba lesa v vseh razredih izpostavitve.

Preglednica 3: Poraba zaščitenega lesa v EU glede na razred izpostavitve (Connell, 2004; Humar, 2004b)

| Razred izpostavitve | Poraba v 1000 m <sup>3</sup> |
|---------------------|------------------------------|
| I in II             | 10.000                       |
| III                 | 6.600                        |
| IV                  | 1.800                        |
| V                   | 31                           |

Z razvojem smo prišli do novih spoznanj, tako se les zahvaljujoč konstrukcijskim rešitvam iz četrtega razreda izpostavitve vse bolj umika v tretji razred, (telefonski drogovci vgrajeni na betonske podstavke). Trg z zaščitnimi pripravki se močno spreminja, klasična zaščitna sredstva (CCA, CCB in kreozotno olje), se vsaj v razvitem svetu vse manj uporabljajo. Razvoj gre v smer čimbolj izpopolnjenih pripravkov, ki imajo ožji spekter delovanja in namen uporabe ter v razvoj modifikacije lesa.

### 2.3.2 Narava odpornost in trajnost lesa

Les ima svojo naravno odpornost, ki ga ščiti pred škodljivci. Naravna odpornost je pri posameznih drevesnih vrstah različna, razlikuje pa se tudi med pripadniki iste vrste. Pomembno je rastišče na katerem je drevo raslo, saj je odpornost odvisna od kemične in anatomske zgradbe lesa. Trajnost lesa je čas, v katerem les ohrani svoje naravne lastnosti. Odvisna je od naravne odpornosti ter mesta vgradnje oziroma uporabe. Pri uporabi lesnih izdelkov si prizadevamo za njihovo čim daljšo trajnost. Tako si zmanjšamo stroške menjave lesa.

Les pa vseeno ogrožajo razni razkrojevalci, ki za svoj razkroj potrebujejo določene pogoje. Zato strmimo k temu, da les vgrajujemo na mesta, na katerih ti škodljivci nimajo pogojev za svoj razvoj. Vendar taka uporaba oziroma vgradnja ni vedno možna. Zato za zaščito uporabljamo metode, s katerim les modificiramo in mu na ta način spremenimo strukturo (Richardson, 1993).

### **2.3.3 Zgodovinski opis zaščite**

Sodobna zaščitna sredstva se pojavljajo šele dobrih 170 let. Vendar prvi poizkusi zaščite lesa segajo daleč v zgodovino. Tako so stare civilizacije namakale les v morski ali pa v močno slani vodi. Pomagali so si tudi z obžiganjem lesne površine. V starem Egiptu so za mumificiranje in zaščito predmetov, ki so jih prilagali mrtvim, uporabljali arzen in različne anorganske soli (Cl, Na, S). Pri tem so jim sledili Grki in Rimljani ter ostale stare kulture. Tako so Rimljani na Cipru, v rudnikih ščitili podorne tramove z elementarnim bakrom, za katerega še danes ne vemo, kako so ga pridobivali (Richardson, 1993).

Začetki industrijske zaščite lesa segajo na začetek 19. stoletja. Takrat se je pričel tudi izrazit razvoj zaščitnih sredstev za zaščito lesa. Najprej so pričeli uporabljati vodotopne organske soli in kreozotno olje. Leta 1832 je Kyan uvedel postopek potapljanja lesa v raztopino živosrebrnega klorida, postopek pa se je imenoval kyanizacija. Nekaj let kasneje (1836), je Moll uporabil katranska olja, tekočo frakcijo med 280 – 400 °C, ter jo poimenoval kreozotno olje. Leta 1838 je Bethell izumil kotelski postopek impregnacije lesa s katranskim oljem pod nadtlakom, ki se imenuje Bethellov postopek. To inovacijo štejemo kot začetek industrijske zaščite lesa. Skoraj istočasno, leta 1838, je Boucherie uvedel metodo, s katero je vodo v sveži beljavi nadomestil z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (Humar, 2002). Iz tako obdelanega lesa se v veliki meri izpira zaščitno sredstvo. Sama fiksacija je slaba, kar je glavna pomanjkljivost tega sredstva. Nato je leta 1902, Rüpping patentiral kotelski postopek zaščite praznih celic s kreozotnim oljem.

S tem, ko je leta 1913 Bruning dokazal, da se topne bakrove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se ne izpirajo iz njega, je postavil veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev. Vendar tako zaščiten les ni bil odporen proti insektom, še posebej termitom. Kasneje, leta 1933, je raziskovalec Sonti Kamesan ugotovil, da spojine kroma ne



izboljšujejo same vezave bakrovih soli v les, ampak tudi spojin arzena. Zmes, ki je nastala, so jo v Ameriškem združenju za zaščito lesa (AWPA), poimenovali pripravek CCA. Kratica označuje tri elemente, ki so prisotne v pripravku (krom, baker in arzen). Arzen ni strupen samo za insekte pač, pa ima tudi vlogo sekundarnega biocida proti mnogim, na baker tolerantnim organizmom, kot so glive iz rodu *Antrodia* in *Poria*. Les zaščiten s pripravkom CCA, je učinkovito zaščiten proti najpomembnejšim biološkim škodljivcem. Ker je arzen izredno strupen in škodljiv za človeka in živali, so ga kasneje nadomestili z borom. Ta pripravek so tako poimenovali CCB (pripravek na osnovi kroma, bakra in bora). Primeren je predvsem za lesove, kjer je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les, zaradi podaljšane difuzije.

Življenjska doba lesa, ki je v stiku z zemljo in je zaščiten s pripravki CCA in CCB je med 30 in 50 leti. Odvisna je predvsem od pogojev uporabe, načina ter kvalitete zaščite. Za seve gliv, ki so tolerantni na baker, so v zadnjih letih postali CCB pripravki neučinkoviti.

Odslužen les zaščiten s pripravki, kot so CCA in CCB, štejemo med nevarne odpadke. Prepovedano ga je nekontrolirano sežigati, ker pri sežiganju CCA, nad 270 °C nastanejo hlapni arzenovi oksidi, ki se med sežiganjem sproščajo v ozračje. Pri sežigu nastanejo tudi velike količine pepela, v katerem so težke kovine. V svetu ta pepel skladiščijo v rudnikih soli ali pa ga zabetonirajo v betonske bloke, ki jih odložijo na dno oceanov. Poleg tega pa je cena okolju primernega sežiga izjemno visoka (500 €/t). Skladiščenje odsluženega lesa ni smiselno, ker se tako problem prelaga na naslednje rodove (Pasek in McIntyre, 1993; Nurmi in Lindros, 1994; Humar in Pohleven, 2004). Za razstrupljanje tega lesa se v zadnjem času uporabljajo tolerantne izolate gliv. Na splošno velja, da so glive bele trohnobe tolerantnejše na povišane koncentracije bakra, kot glive rjave trohnobe (Green III in Highey 1997). Največjo toleranco so opazili pri glivah iz rodu *Antrodia*, ki izločajo večjo količino oksalne kisline. Ta reagira s težkimi kovinami v lesu (Humar in sod., 2001). Zaradi tega les prične izgubljati zaščitno sredstvo in trohnenje se pospeši. Postopek pa lahko uporabljamo za razstrupljanje zaščitenega lesa. Tako razstrupljen les se lahko uporablja izdelavo gradbenih plošč (OSB), saj je iz njega odstranjeno 95 % zaščitnih snovi.

Razvoj je pripeljal do tega, da danes za zaščito lesa uporabljamo kombinacijo raznih biocidov. Poizkušamo se izogibati uporabi splošnih univerzalnih biocidov. Svet se zadnja

leta ukvarja z velikimi okoljskimi težavami, zato se razvoj usmerja v biocide, ki ne vsebujejo težkih kovin in organskih topil. Novi pripravki naj bi delovali selektivno na lesne škodljivce. V uporabi se že uporabljajo metode zaščite lesa, ki ne uporabljajo biocidov. Obstajajo tudi okolju prijaznejši izdelki, ki pa imajo visoko ceno in zato niso v masovni uporabi. Prav zaradi dragega razvoja biocidov, se bo verjetno v prihodnosti še naprej uporabljalo zaščitne pripravke na osnovi bakrovih spojin.

V zadnjem času se je težišče raziskav usmerilo v razvoj organskih komponent za zaščito lesa. Novejših anorganskih zaščitnih sredstev se skoraj ne razvija več. Tako so novejše aktivne komponente, ki se uporabljajo tudi za zaščito lesa:

- Piretroidi so sintetični analogi piretrinov, ki jih v cvetni glavicci akumulira rastlina bolhač. Ti naravni in tudi sintetični piretroidi so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter žuželk. Naravni piretroidi so manj strupeni za sesalce, a so tudi manj stabilni. Niso pa primerni za uporabo v zaprtih prostorih, saj so pri dolgotrajni uporabi opazili povečano število okvar živčevja pri ljudeh in živalih. Ena od obetavnih možnosti pridobivanja je uporaba rastlinskih tkivnih kultur bolhača. Žel pa so te raziskave še v začetnih fazah in se za enkrat še uporabljajo sintetični biocidi.
- Triazoli so odlični že uveljavljeni fungicidi, ki se že desetletje uporabljajo za zaščito zunanega stavbnega pohištva. Ti biocidi so zelo uspešno nadomestili prepovedan pentaklorofenol. V les dobro prodirajo in se iz njega ne izpirajo. Komercialno se uporabljajo v kombinaciji s kakim insekticidom, najpogosteje s permetrinom.
- Karbamati se za zaščito lesa uporabljajo že več kot 30 let. Najučinkovitejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat), ki učinkovito preprečuje razvoj gliv ter plesni na zaščitenem lesu. Uporablja se predvsem za zaščito stavbenega in vrtnega pohištva. IPBC je trenutno eden izmed okoljsko najprimernejših organskih fungicidov, uporabljenih za zaščito lesa.
- Izotiazoloni so najboljše poznani pod komercialnim imenom Kathone CG. Najprej so jih uporabljali kot dodatek k kozmetičnim pripravkom, kasneje pa so ugotovili, da se lahko uporabljajo za zaščito lesa. Ugotovili so, da imajo dobre fungicidne in baktericidne

lastnosti, da so biorazgradljivi, kar je pomembno za odpaden zaščiten les, ki ga umaknemo iz uporabe.

- Alkilamonijeve spojine (AAC) poznamo že daljše obdobje, vendar se zaradi cenejših in učinkovitejših anorganskih zaščitnih sredstev, uporaba AAC ni uveljavila. Zaradi prepovedi uporabe kromovih soli za zaščito lesa, so AAC soli začeli dodajati vodotopnim bakrovim pripravkom. Bakrove spojine reagirajo z AAC in se na ta način vežejo v les. Ta kombinacija se uporablja za zaščito konstrukcijskega lesa, njena prednost pa je dejstvo, da lahko tako zaščiten les uporabljamo tudi v stiku z zemljo. AAC spojine se danes veliko uporabljajo za zaščito lesa, saj imajo širok spekter delovanja, lahko pa jih kombiniramo tudi z anorganskimi aktivnimi komponentami in niso toksične za sesalce.

V zadnjih letih je razvoj zaščite lesa precej napredoval. Lahko bi rekli, da je prišlo do večjega razvoja, kot prej v dveh stoletjih. Pojavili so se zaščitni pripravki, ki ščitijo les v tretjem in četrtem razredu izpostavitve. Izmed množice zaščitnih sredstev precej obeta Bethogard (oxathazin in bethoxazin), ki odlično zaščiti les pred glivami bele in rjave trohnobe, prav tako pa tudi pred glivami mehke trohnobe (Foster in sod., 2002). Na Japonskem in v Ameriki se v zadnjem času opravljajo raziskave s hitinom, ki je naravni biopolimer, glavna sestavina gliv in insektov. Oblikuje ga velika odpornost proti abiotičnim in biotičnim dejavnikom razkroja. Zaščitni pripravek na tej osnovi so poimenovali citozan. Modifikacija lesa je najnovejši postopek s katerim želimo, s pomočjo okolju prijaznih metod in brez uporabe biocidov, zaščititi les. Med te sodobne postopke zaščite spada tudi derivat imidazola – DMDHEU, s katerim les modificiramo.

#### **2.3.4 Kemična zaščita lesa**

Pri kemični zaščiti lesa, les prepojimo z biocidi, ki varujejo les pred škodljivci. Tako obdelan les je manj dovzeten za lesne škodljivce. Kemično zaščito lesa lahko delimo na: (Kervina – Hamović, 1990):

- preventivna kemijska zaščita lesa
- naknadno kemijsko zaščito
- represivna kemijska zaščita

Preventivno zaščito lesa običajno vršimo z namenom, da bi les zaščitili pred napadom škodljivcev, ponavadi pred vgradnjo in uporabo lesa. Naknadno ščitimo že uporabljen, včasih tudi že zaščiten les, z namenom, da mu obnovimo zaščito (telefonski drogovi zaščiteni z bandažami na stiku z zemljo). Represivna zaščita lesa se uporablja takrat, ko je les že napaden. Vendar je tu zaščita prepozna, saj lesu ne moremo povrniti njegovih naravnih lastnosti. Represivne ukrepe se ponavadi uporablja v restavratorstvu, kjer se rešuje dragocenosti pred propadom. Velja pravilo, da je bolje preventivno zaščiti les, kot ga potem represivno reševati. Pri uporabi kemijskih zaščitnih pripravkov moramo upoštevati naravovarstvene zaščitne ukrepe. Zato imajo nekemijski ukrepi vedno prednost pred kemijskimi. Kemijsko zaščito pa uporabljamo le tam, kjer je to nujno potrebno in kjer ne moremo zagotoviti druge oblika zaščite. Tako je nujno potrebna za les, ki je v stiku z zemljo in na mestih, kjer prihaja do pogostega vlaženja lesa.

### **2.3.5 Postopki zaščite lesa.**

Od postopka zaščite lesa je odvisna globina penetracije. Pri enostavnejših postopkih je penetracija slabša (premazovanje, brizganje, oblivanje), pri zahtevnejših je boljša (potapljanje, različni postopki v komorah). Tako ločimo naslednje postopke:

- Premazovanje je splošno znan in preprost postopek zaščite lesa. S tem postopkom les zaščitimo le površinsko, saj zaščitno sredstvo, odvisno od stanja lesa, sredstvo prodre v les le nekaj mm.
- Brizganje daje podobne rezultate kot premazovanje. Prednost je v tem, da lahko sredstvo nanese tudi na neravne dele in v razpoke. Sam nanos je hitrejši in enostavnejši, potrebujemo pa zanj določene tehnične pripomočke. Zaradi izgube, porabimo več zaščitnega sredstva in posledično bolj onesnažujemo okolje.
- Oblivanje je postopek pri katerem les oblivamo ročno ali pa v posebnih kanalih. Z oblivanjem dosežemo površinsko zaščito, kar ne zadošča za les, ki je izpostavljen tretjemu razredu izpostavitve.

- Potapljanje je preprost a dolgotrajen postopek. Les se potaplja v preprostih sodih ali v industrijskih bazenih. Les potapljamo pod gladino zaščitnega sredstva za določen čas. Ko les dvignemo iz zaščitnega sredstva, ga je treba še nekaj časa pustiti da se osuši.
- Osmozni postopek se uporablja za zaščito sveže hlodovine. Lesu odstranimo lubje in prvo braniko, nato ga premaže z zaščitno pasto anorganskih soli. Sredstvo prodira v notranjost zaradi difuzije, iz mesta z višjo na mesto nižje koncentracije zaščitnih komponent.
- Boucherie postopek se je včasih uporabljal za zaščito popolnoma svežega lesa (hlodovine). Po tem postopku se v neolupljeni hlodovini v beljavi zamenja sokove z vodotopnim pripravkom.
- Kotelski postopek je najbolj učinkovit postopek impregnacije. Za izboljšanje prodiranja pripravka v les se uporablja vakuum v kombinacijah s tlakom, v različni višini in trajanju. S tem postopkom dosežemo globinsko penetracijo zaščitnega sredstva v les. Najbolj znani postopki so:
  - Bethellov postopek; celice so po impregnaciji polne – postopek polnih celic
  - Rüpingov postopek; z začetnim nadtlakom dosežemo izpodrivanje sredstva iz celic lesa – postopek praznih celic.
  - Lowryev postopek; podoben je Rüpingovemu postopku, le da ni začetnega nadtlaka. Les zalijemo in impregnacija poteka pri nadtlaku.
  - Postopek dvojnega vakuuma; vakuum izpostavimo dvakrat in tako dosežemo višji navzem.
  - Oscilacijski postopek; temelji na izmenjavi vakuuma in nadtlaka do 300 krat.
  - Plinski postopek ali postopek z TMB (trimetilboratom)

- Superkritični postopek; kot medij uporabljamo superkritični ogljikov dioksid. Po impregnaciji je les suh in ga lahko takoj uporabljamo.

## 2.4 MODIFIKACIJA LESA

Modifikacija lesa se je pojavila kot alternativna možnost izboljšanja odpornosti lesa. Njegovi večji odpornosti in iskanju novih, okolju prijaznejših postopkov zaščite lesa. Le ti naj bi nadomestili kemično zaščito lesa. Modifikacija poteka z različnimi postopki. Vsem tem postopkom je skupno to, da se lesu med postopkom modifikacije spremeni kemična struktura osnovnih gradnikov celične stene. S spremembo strukture na molekularnem nivoju spremenimo lastnosti lesa. Les modificiramo v želji, da mu izboljšamo dimenzijsko stabilnost, povečamo odpornost proti biološkim škodljivcem ali izboljšamo kakšne druge relevantne lastnosti (Teischinger in Stingl, 2002).

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

## 2.5 DMDHEU MODIFIKACIJSKO SREDSTVO

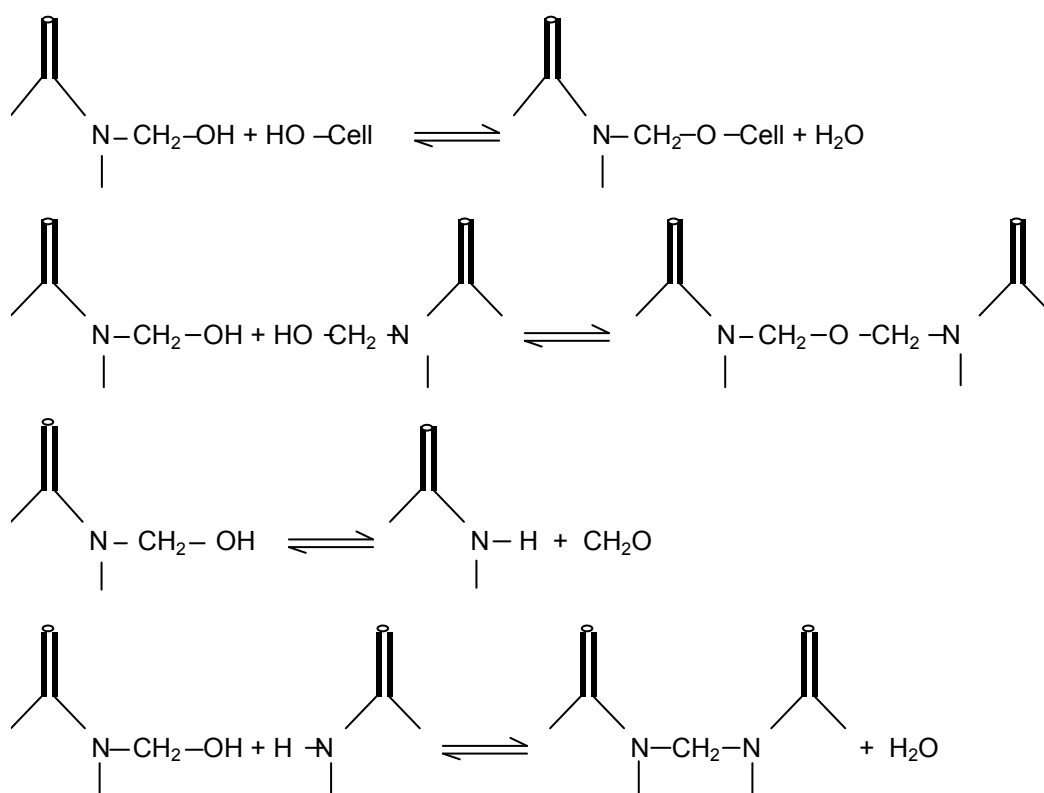
Pri modifikaciji lesa je primarni cilj narediti les trajnejši in bolj stabilen! Pomembno pa je, da z modifikacijo ne zmanjšamo mehanskih lastnosti. Na področju novih postopkov se razvoj silovito odvija. Tako je ena izmed modifikatorjev tudi vodotopna smola 1,3-bis(hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon. Poznana je kot dimetilol-dihidroksietilenurea (DMDHEU), ki se v tekstilni industriji že vrsto let uporablja za modifikacijo celuloze v bombažnih tkaninah.

DMDHEU je dokaj nov agens za modifikacijo lesa. Do sedaj so raziskovali predvsem sorpcijske in dimenzijske lastnosti lesa modificiranega s to smolo. Trenutno se že odvijajo raziskave na področju odpornosti modificiranega lesa proti biotičnim dejavnikom. Znano je, da je les, modificiran z DMDHEU, delno odporen proti fotodegradaciji, ki jo povzroča UV svetloba (Yusuf in sod., 1994). Tako obdelan les bo treba, za uporabo v III. in IV. razredu izpostavitve, še vedno zaščititi. Kljub temu bomo zaradi izboljšanega substrata imeli veliko možnosti za uporabo, predvsem površinskih premazov. Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti modifikacijskega sredstva DMDHEU so prikazane v preglednici 4.

Preglednica 4: Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti DMDHEU (Zydex, 2002)

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

Kot je prikazano na sliki 5, lahko N–metilolni skupini na mestih ena in tri reagirata s hidroksilnimi skupinami lesa, pri čemer nastanejo etrske vezi (Krause in sod., 2003). V prvi vrstici slike 5 je predstavljena reakcija DMDHEU s celulozo. Do reakcije pride med celulozo in metilolnimi skupinami ter tudi s hidroksilnimi skupinami na mestih 4 in 5. Segrevanje na 70 do 80 °C lahko povzroči zamreženje DMDHEU same s seboj. Tako postane snov v nekaj urah netopna v vodi (Ashaari in sod., 1990). Pri uporabi celuloze, tretirane z DMDHEU, lahko pride do sproščanja formaldehida, ki nastane zaradi nezreagiranih molekul DMDHEU (slika 5). Prosti formaldehid se lahko tudi zamreži s celulozo, kot rezultat nastanejo metilen–etrske vezi. Nezreagirane molekule DMDHEU, se lahko s staranjem tudi same zamrežijo (Soljačić in Katovič, 1992).



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

Na modifikacijo imajo velik vpliv razni parametri, kot so katalizator, temperatura, čas modifikacije in temperatura. Pomemben parameter je tudi navzem reagenta. Različni avtorji navajajo kot primerne različne katalizatorje. Katalizatorji, ki jih uporabljamo za modifikacijo lesa z DMDHEU, so aluminijev klorid, citronska kislina in tartarska kislina. Tako so Krause in sod., (2003) ugotovili, da je najboljši katalizator magnezijev klorid. Z njim so dosegli najnižjo protikrčitveno učinkovitost (ASE). Žal je pa magnezijev klorid hidrofilen, kar pomeni, če je les obdelan v večjih koncentracijah s takim pripravkom izkazuje višjo ravnovesno vlažnost. Magnezijev klorid med postopkom modifikacije z DMDHEU zmanjša trdnost modificiranega lesa. Pri povišani temperaturi pride do hitrejše reakcije med hidroksilnimi skupinami lesa in DMDHEU. Najbolj pogosto poteka modifikacija v intervalu med 80 in 175 °C. Modifikacija z DMDHEU običajno poteka med 16 in 24 ur (Militz, 1993; Van der Zee in sod., 1998; Krause in sod., 2003).



### **2.5.1 Proces modifikacije lesa z DMDHEU**

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

### 3 MATERIALI IN METODE

#### 3.1 MATERIALI

##### 3.1.1 Priprava vzorcev

Za test odpornosti modificiranega lesa, smo uporabili les smreke (*Picea abies*) in bukve (*Fagus sylvatica*). Vsako drevesno vrsto smo izpostavili dvema glivama (smreka: *Gloeophyllum trabeum*, *Antrodia vaillantii*, bukev: *Trametes versicolor*, *Hypoxylon fragiforme*). Uporabili smo zračno suh les iz katerega smo nažagali vzorce velikosti 20 × 20 × 20 mm. Test je potekal po nekoliko modificiranem standardu SIST EN 113. Uporabljeni vzorci niso bili standardnih dimenzij. Bili so orientirani, enotne pravilne strukture, brez vidnih napak in grč. Smrekovi vzorci so bili brez smolnih kanalov. Vse vzorce smo tudi obrusili. Od teh vzorcev smo jih pri vsaki lesni vrsti izvzeli 60 za kontrolo. Vse vzorce smo najprej vstavili v sušilnik, kjer je temperatura ( $103 \pm 3$  °C) in jih sušili 24 ur. Zatem smo vzorcem stekali maso v absolutno suhem stanju na štiri decimalke natančno.

##### 3.1.2 Uporabljene vrste gliv

Pri testu smo uporabili štiri glive. Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*) in bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*) povzročata rjavo trohnobo, njima smo izpostavili smrekove vzorce. Pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*) in ogljena kroglica (*Hypoxylon fragiforme*) povzročata, belo trohnobo in smo jima izpostavili bukove vzorce (preglednica 5). Odpornost modificiranega lesa smo testirali po modificiranem standardu SIST EN 113.

Preglednica 5: Glive razkrojevalke lesa uporabljene pri eksperimentalnem delu (Raspor in sod., 1995)

| Latinsko ime                | Slovensko ime      | Oznaka | Poreklo       | Trohnoba |
|-----------------------------|--------------------|--------|---------------|----------|
| <i>Trametes versicolor</i>  | Pisana ploskocevka | Tv     | BF (ZIM L057) | bela     |
| <i>Hypoxylon fragiforme</i> | Ogljena kroglica   | Hf     | BF (ZIM L108) | bela     |
| <i>Gloeophyllum trabeum</i> | Navadna tramovka   | Gt2    | BF (ZIM L017) | rjava    |
| <i>Antrodia vaillantii</i>  | Bela hišna goba    | Pv     | BF (ZIM L037) | rjava    |

Kulture gliv, ki smo jih uporabili za test, smo dobili iz trajne zbirke gliv na Katedri za patologijo in zaščito lesa, Biotehniška fakulteta, oddelek za lesarstvo (Respor in sod., 1995).

## 3.2 METODE

### 3.2.1 Modifikacija vzorcev

Na katedri za patologijo in zaščito lesa, smo dobil že modificirane vzorce, izdelane iz smrekovega in bukovega lesa. Te vzorce je pripravil Dr. Miro Tomažič. Modificirani so bili s 2,5, 5,0 in 10,0 % raztopino modifikacijskega sredstva Meldur. Postopek modifikacije je potekal tri ure. Eno uro so se vzorci namakali pri 95 % vakuumu, nato so se dve uri namakali še pri normalnem tlaku. Vzorce so potem zračno osušili na vlažnosti pod 25 % in jih pri 95 % vakuumu počasi segreli do 100, 150 in 170 °C (za test SIST EN 113 smo uporabili le vzorce modificirane pri 100 in 150 °C). Končno temperaturo so nato vzdrževali tri ure. Po končanem ohlajanju, so bili vzorci stehtani in jim je bila gravimetrično določena količina navzema modifikacijskega sredstva. Pri tem so ugotovili, da ni prihajalo do večjega pokanja vzorcev. Za preprečitev pokanja je pomembno, da je koncentracija sredstva nizka ( $\leq 10$  %) in da je vlažnost lesa primerno nizka pri segrevanju nad 100 °C (Tomažič, 2006).

### 3.2.2 Določanje ocene navzema

Navzem je količina modifikacijskega sredstva, ki ga les popije pri postopku modifikacije in ga izražamo v enotah, ki jih določa oblika lesnega izdelka. Poznamo dve vrsti navzema: suhi in mokri navzem. Suhi navzem se določa potem, ko je topilo izhlapelo. Mokri navzem pa se določa takoj po mokri modifikaciji in predstavlja celotno količino navzetega modifikacijskega sredstva. Gravimetrično izračunamo navzem s pomočjo enačbe (1).

$$m_n = \frac{m_3 - m_0}{m_0} \times 100 \quad [\%] \quad \dots(1)$$

$m_n$  masa navzema

$m_0$  masa popolnoma suhih vzorcev

$m_3$  masa modificiranih vzorcev, ki niso bili izpostavljeni glivi

### 3.2.3 Dimenzijska stabilnost

Les je higroskopni material, saj hidroksilne skupine v lesnem tkivu vežejo oziroma tvorijo vodikove vezi z molekulami vode. Pri tem pride do navlaževanja, nabrekanja, sušenja in krčenja lesa. Take spremembe niso zaželene, saj zaradi njih notranjo notranje razpoke, ki so idealno mesto za vdor vode in škodljivcev, pokanje zunanjih premazov in popuščanje lepilnih spojev. Čim manjše je oddajanje in sprejemanje vode, bolj dimenzijsko stabilen je les (Gorišek, 1994).

Les lahko vsebuje, vezano vodo ter prosto in vodno paro v lumnih celic. Vezana voda so molekule vode, ki so z vodikovimi vezmi vezane na polimere v celični steni. Prosta voda se nahaja v lumnih celic, vpliva na maso lesa, nima pa vpliva na dimenzijsko stabilnost lesa. Zaradi majhnih količin, je vodna para v lumnih celic zanemarljiva.

Na higroskopnost termično modificiranega lesa, vplivajo različni pogoji, v katerih poteka modifikacija. Zelo pomemben dejavnik je vsekakor temperatura. Pri višji temperaturi je dimenzijska stabilnost večja, vendar se poslabšajo mehanske lastnosti. Zato je proces modifikacije potrebno optimizirati, da bi zadostili obema kriterijema in bi dosegli optimalno odpornost lesa, obenem pa ohranili mehanske lastnosti lesa. Običajno se išče kompromis med višino temperature, časom modifikacije in kvaliteto obdelave lesa.

Dimenzijska stabilnost je v veliki meri odvisna od procesa, končne temperature in drevesne vrste. S povečanjem izgube mase, se zmanjšuje krčenje in nabrekanje lesa (Rapp in Sailer, 2001). Dimenzijsko stabilnost pri modifikaciji lahko ovrednotimo z dvema parametroma:

ASE (antishring efficiency – protikrčitvena učinkovitost), v radialni  $ASR_R$  in tangencialni  $ASR_T$  smeri pove, za koliko je krčenje modificiranega lesa manjše od nemodificiranega lesa. Navadno se ocenjuje med dvema ravnovesnima legama, običajno med vlažnim in popolnoma suhim lesom. ASE je kazalnik dimenzijske stabilnosti in ne vsebuje podatkov o mehanskih lastnostih materiala.

Izračun protikrčitvene učinkovitosti:

$$ASE=(ac-at)/ac \quad \dots(2)$$

ac – skrček kontrolnega vzorca med dvema ravnovesnima legama

at – skrček modificiranega vzorca med dvema ravnovesnima legama.

Z modifikacijo lesa se doseže vrednost ASE med 40 in 50 % (Rapp in Sailer, 2001). Obstaja možnost, da izboljšamo dimenzijske stabilnosti celo za 90 %. Teoretični mejni vrednosti sta 0 in 100 %. Pri vrednosti 100 % pomeni, da se material med dvema ravnovesnima vrednostnima ne skrči ali nabreka.

### **3.2.4 Izpiranje**

Po končanem postopku impregnacije smo polovico vzorcev, z željo simulirati naravne procese sušenja in izpiranja, izpirali po standardu SIST EN 84. Tako smo vse vzorce, ki imajo v svoji oznaki zadnjo številko (2), izpirali. Na začetku smo vzorce posušili in jih v popolnoma suhem stanju stehali. Vzorce smo zložili v čaše, jih pokrili s plastičnimi mrežicami, jih obtežili ter prelili z destilirano vodo. Nato smo vzorce 20 minut izpostavili 93 % vakuumu in nato vzpostavili normalen tlak. Po 100 minutah, smo prvič zamenjali vodo. Tako smo jo zamenjali v 14 dneh še desetkrat. Pri testu se voda, ki smo jo uporabili za izpiranje ne zbira. Po izpiranju, smo vzorce posušili in stehali in tako ugotavljali izgubo mase oziroma delež izpranih komponent.

### **3.2.5 Priprava kulture micelija testnih gliv**

Za hranilna gojišča testnih gliv, smo pripravili steklene kozarce s pokrovom, volumna 500 mL. Pokrovi imajo luknjo, v katero je nameščena vata, ki skrbi, da v kozarčke med izpostavitvijo glivam pride zrak in se uravnava vlaga. Vse kozarčke in pokrove smo najprej očistili pod tekočo vodo in jih razkužili z etanolom. Za gojenje kulture gliv, smo uporabili gojišče krompirjev glukozni agar v prahu (PDA – Potato Dextose Agar). Pripravili smo ga po navodilih proizvajalca (Difco laboratories USA) tako, da smo 39 g prahu ukuhali v 1000 mL destilirane vrele vode. Nato smo v vsak kozarec nalili 50 mL dobljene raztopine.

Kozarce smo zaprli in zložili v avtoklav, kjer smo jih sterilizirali 45 min pri 121 °C in tlaku 1,5 bar. Nato smo jih zložili v sterilno komoro, kjer so bili izpostavljeni žarkom UV. Po 24 – tih urah, smo na hranilno podlago cepili kulturo micelija, ogljene kroglice, pisane ploskocevke, bele hišne gobe in navadne tramovke (preglednica 5). Na hranilno gojišče smo postavili tudi PVC mrežo z izrezom, ki smo jo predhodno sterilizirali enako kot kozarčke. Tako pripravljene kozarčke, smo zaprte prenesli v rastno komo, kjer je konstantna temperatura 25 °C in relativna zračna vlaga 75 %. Po enem tednu, ko je micelij prerasel večji del hranilnega gojišča, smo izločili kozarce pri katerih je bil slabše preraščeni miceliji. Ker smo uporabili modificiran standard smo v sterilni komori v izbrane kozarce položili po tri vzorčke (neizpran vzorec, izpran vzorec in kontrolni vzorec). Kozarce smo zaprli in jih postavili nazaj v rastno komoro.

### 3.2.6 Določanje vlažnosti vzorcev

Vlažnost vzorcev smo določali gravimetrično. Vzorce smo najprej stehali in jih sušili v sušilniku 24 ur. Nato smo vzorce ponovno stehali. Vlažnost vzorcev smo izračunali po formuli (3) kot jo predvideva standard SIST EN 13183-1: 2002.

$$u = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad [\%] \quad \dots(3)$$

u            vlažnost vzorcev

m<sub>2</sub>            masa suhih modificiranih vzorcev po izpostavitvi glivi

m<sub>1</sub>            masa lažnih modificiranih vzorcev po izpostavitvi glivi

### 3.2.7 Določanje izgube mase vzorcev po izpostavitvi glivam

Pred izpostavitvijo vzorcev glivam smo vzorce posušili in stehali. Po poteku testa smo vzorce vizualno ocenili, jih očistili ter posušili v sušilniku in jih nato stehali. Izgubo mase smo izračunali po formuli (4), kot to predvideva standard SIST EN 113 (1989).

$$m_{\text{izguba}} = \frac{m_0 - m_2}{m_2} \times 100 [\%] \quad \dots(4)$$

$m_{\text{izguba}}$  izguba mase vzorcev

$m_2$  masa suhih modificiranih vzorcev po izpostavitvi glivi

$m_0$  masa absolutno suhih vzorcev

## 4 REZULTATI

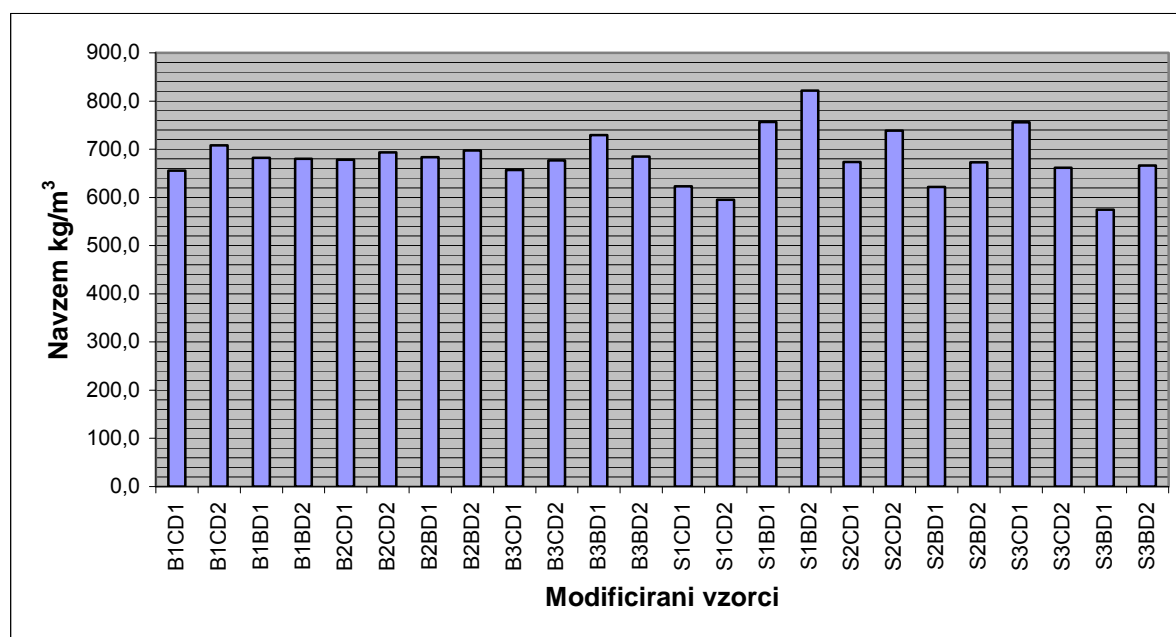
### 4.1 MOKRI NAVZEMI MODIFIKACIJSKEGA SREDSTVA

Podatke o mokrem navzemu, smo dobil na Katedri za Patologijo in zaščito lesa, na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete. Kjer smo dobil tudi že modificirane vzorce lesa.

Mokri navzem modifikacijskega sredstva je zelo pomemben podatek, saj nam pove koliko reagenta je prodrlo v les. Odvisen je od postopka impregnacije, vrste lesa in lastnosti modifikacijskega sredstva. Mokri navzem smo določali za vsak vzorec posebej, kasneje se je iz teh podatkov izračunalo povprečni navzem na  $\text{kg/m}^3$ .

Navzem modifikacijskega sredstva je bil pri bukovini med 655 in 729  $\text{kg/m}^3$ . Pri smrekovih vzorcih je prišlo do večjih odstopanj, saj je bil mokri navzem med 620 in 820  $\text{kg/m}^3$  (slika 6), kar verjetno kaže na to, da je mokri navzem odvisen tudi od lastnosti lesa, ki ga modificiramo. Tako je pri smreki verjetno prišlo do razlik zaradi različne penetracije modifikacijskega sredstva. Pri obeh drevesnih vrstah je količina modifikacijskega sredstva, ki je prepojila les, zadovoljiva.





Slika 6: Grafični prikaz mokrega navzema modifikacijskega sredstva (Pohleven, Rep, 2006)

Legenda:

B – bukev

1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

B – 150 °C ali C – 100 °C

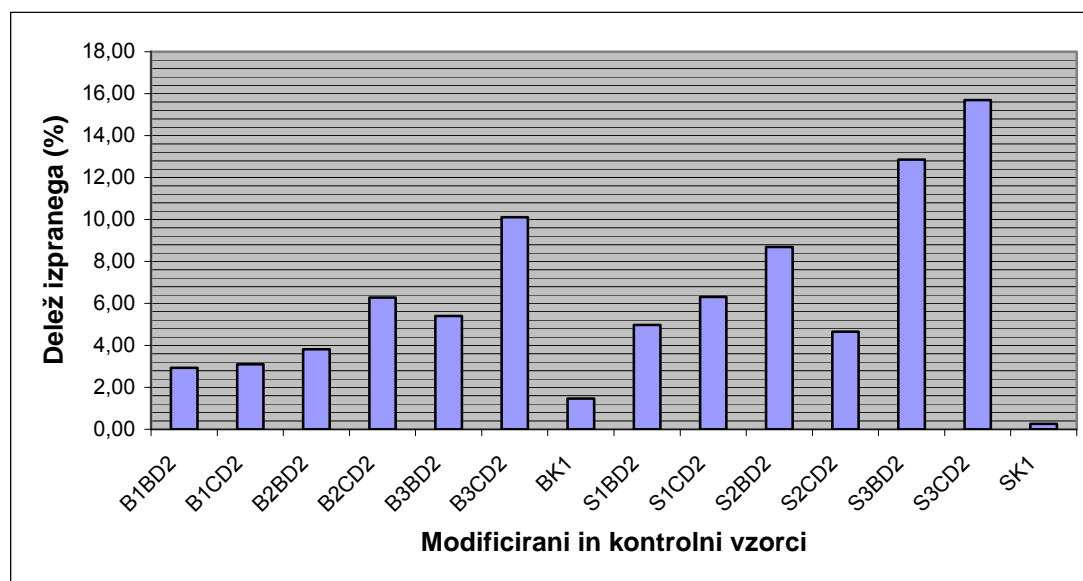
D – kemikalija

1 – neizpran ali 2 – izpran

## 4.2 IZPIRANJE

Podatke o izpranem deležu, smo dobili na Katedri za patologijo in zaščito lesa, na Oddelku za lesarstvo, Univerze v Ljubljani.

Po končanem postopku modifikacije, smo polovico vzorcev, z željo simulirati naravne procese sušenja in izpiranja, izpirali po standardu SIST EN 84. Pri tem smo ugotovili, da je delež izpranega sredstva nižji pri vzorcih, ki so bili tretirani z nižjo koncentracijo modifikacijskega sredstva. Pri nemodificirani bukovini znaša delež izpranih komponent lesa 1,47 %, pri nemodificirani smrekovini pa 0,26 % (slika 7). So pa pri modificiranih vzorcih smreke, pri vseh koncentracijah deleži izpranega sredstva višji kot pri modificirani bukovini. Največji delež komponent (13 – 16 %) se je izpral iz smrekovih vzorcev, ki so bili modificirani z 10 % koncentracijo in modificirani pri temperaturah 100 in 150 °C. Pri vseh koncentracijah in pri obeh drevesnih vrstah, se je izpralo več sredstva, pri tistih, ki so bili naknadno toplotno obdelani pri 100 °C. Tako lahko sklepamo, da sredstvo bolje reagira z lesom, če ga naknadno toplotno obdelamo pri 150 °C (slika 7).



Slika 7: Grafični prikaz deleža izpranih komponent lesa

Legenda:

B – bukev

S – smreka

1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

B – 150 °C ali C – 100 °C

D – kemikalija

1 – neizpran ali 2 – izpran

K – kontrola

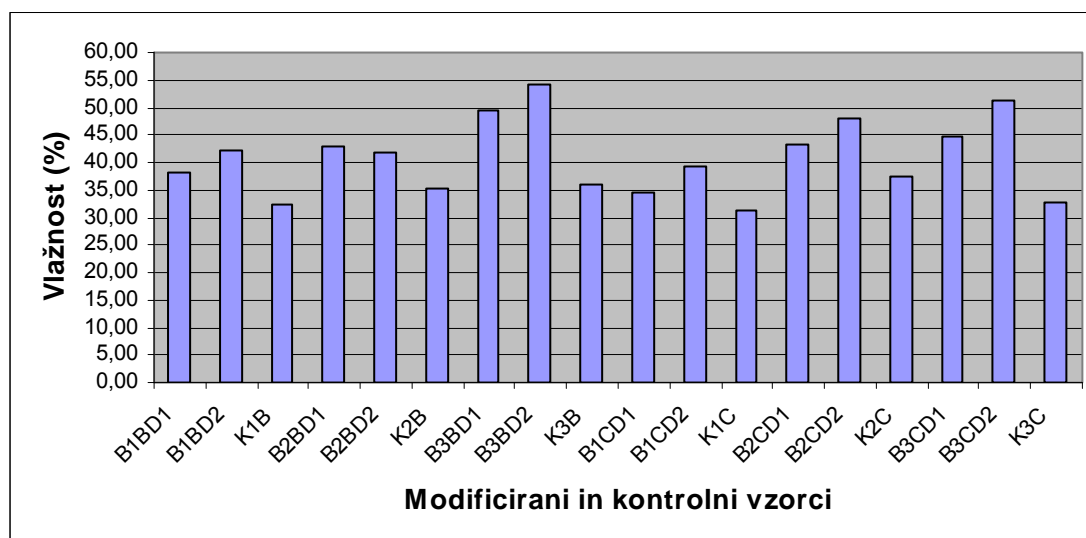
### 4.3 VIZUALNA OCENA VZORCEV

Med izpostavitvijo vzorcev glivi po standardu SIST EN 113 smo opazovali priraščanje gliv. Ugotavljali smo, da se pri smreki rast gliv na modificiranih vzorcih ne odvija, kontrolne vzorce pa glive lepo preraščajo. Pri bukovini je prihajalo do večjih razlik v preraščanju vzorcev. Tako je ogljena kroglica prerasla celotno površino okoli vzorca in kozarca ter nismo mogli opazovati kako je obrasla določen vzorec. Na koncu se je izkazalo, da je modifikacijsko sredstvo Meldur povečalo odpornosti proti tej glivi. Pri pisani ploskocevki je prišlo pri nižjih koncentracijah Meldurja, do preraščanja vzorcev, pri višjih koncentracijah Meldurja pa gliva ni okužila modificiranih vzorcev ampak le kontrolne.

#### 4.4 POVPREČNE VLAŽNOSTI NEIZPRANIH, IZPRANIH IN KONTROLNIH VZORCEV MED IZPOSTAVITVIJO GLIVI

Vlažnost vzorcev po izpostavitvi glivam je bila pri vseh glivah med 25 in 54 %. Najvišjo povprečno vlažnost (54 %) smo opazili pri izpranih bukovih vzorcih, ki so bili izpostavljeni glivi *Hypoxylon fragiforme* (slika 8). Pri tej glivi so bile vlažnosti vzorcev nekoliko višje, kot pri ostalih glivah. Najnižjo povprečno vlažnost (25 %), smo opazili pri bukovih vzorcih, ki so bili izpostavljeni glivi *Trametes versicolor* (slika 9). Odstopanja od srednje vrednosti vlažnosti so velika, saj je odstopanje od srednje vrednosti pri isti koncentraciji in temperaturi ter glivi do 15 odstotnih točk.

Na vlažnost vzorcev verjetno ni vplivala le higroskopnost lesa, temveč tudi glive same, saj je bila vlažnost kontrolnih vzorcev, ki jih je gliva uspešno preraščala, nekoliko višja. Pri vzorcih izpostavljenih glivam, ki povzročajo belo trohno, je bila vlažnost kontrolnih vzorcev med testom nekoliko nižja kot pri modificiranih. Kontrolni vzorci, ki so bili izpostavljeni navadni tramovki, so imeli med testom višjo vlažnost kot modificirani vzorci (slika 10). Razlike v lesni vlažnosti med modificiranimi in kontrolo, so pri postopku kjer, smo uporabili temperaturo modifikacije 100 °C, nekoliko višje, kot pri 150 °C. Pri tej temperaturi modifikacije imajo vzorci na splošno višjo vlažnost, vendar sipanje med vzorci ni veliko. Pri vzorcih izpostavljenih beli hišni gobi, imajo kontrolni vzorci tudi do 12 odstotnih točk nižjo vsebnost vlage kot modificirani vzorci (slika 11).



Slika 8: Grafični prikaz vlažnosti bukovih vzorcev po izpostavitvi ogljeni kroglici

Legenda:

B – bukev

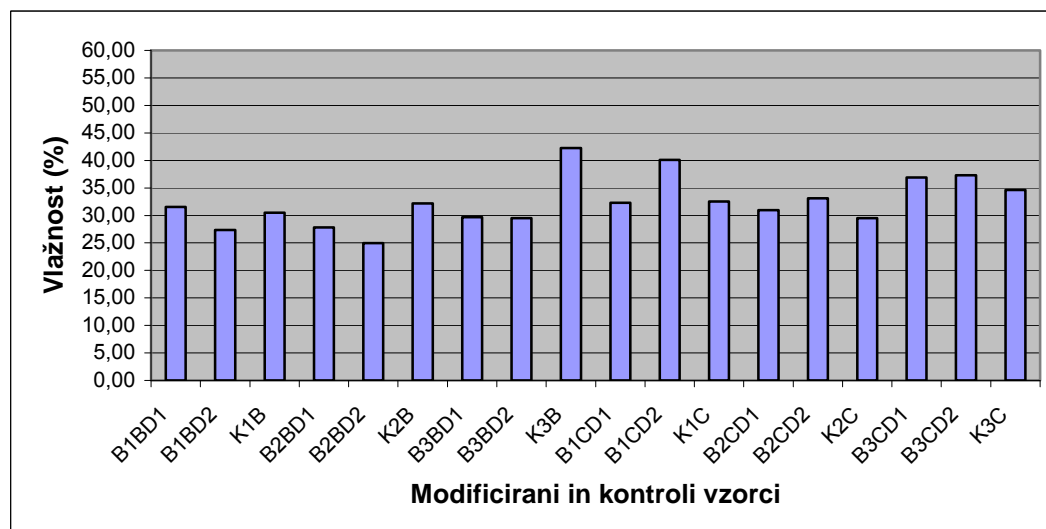
1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

B – 150 °C ali C – 100 °C

D – kemikalija

1 – neizpran ali 2 – izpran

K – kontrola



Slika 9: Grafični prikaz vlažnosti bukovih vzorcev po izpostavitvi pisani ploskocevki

Legenda:

B – bukev

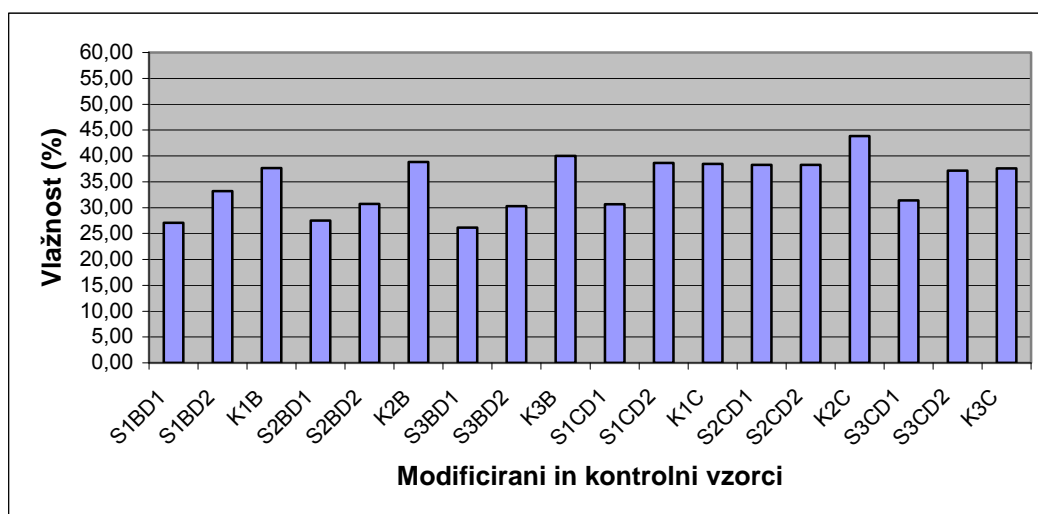
1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

B – 150 °C ali C – 100 °C

D – kemikalija

1 – neizpran ali 2 – izpran

K – kontrola



Slika 10: Grafični prikaz vlažnosti smrekovih vzorcev po izpostavitvi navadni tramovki

Legenda:

S – smreka

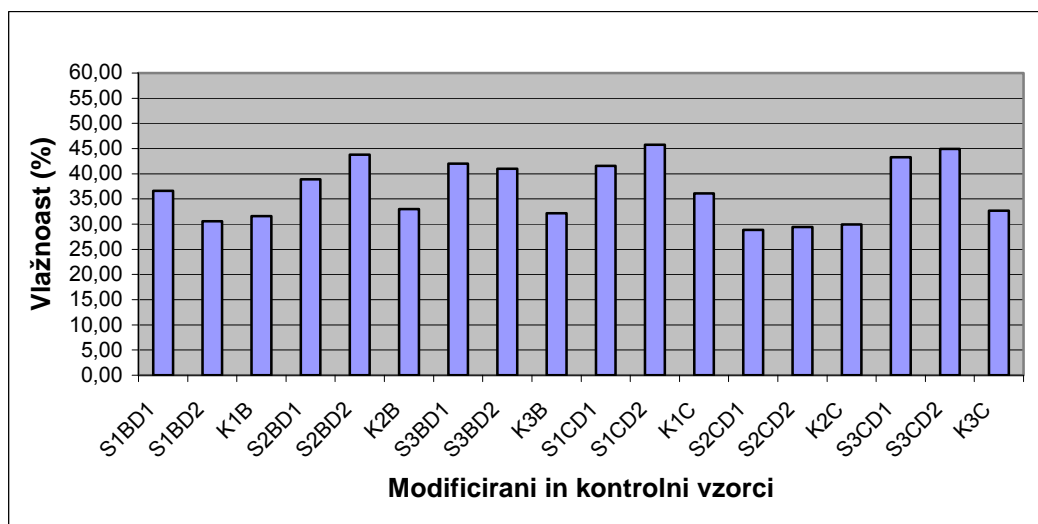
1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

B – 150 °C ali C – 100 °C

D – kemikalija

1 – neizpran ali 2 – izpran

K – kontrola



Slika 11: Grafični prikaz vlažnosti smrekovih vzorcev po izpostavitvi beli hišno gobi

Legenda:

S – smreka

1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

B – 150 °C ali C – 100 °C

D – kemikalija

1 – neizpran ali 2 – izpran

K – kontrola

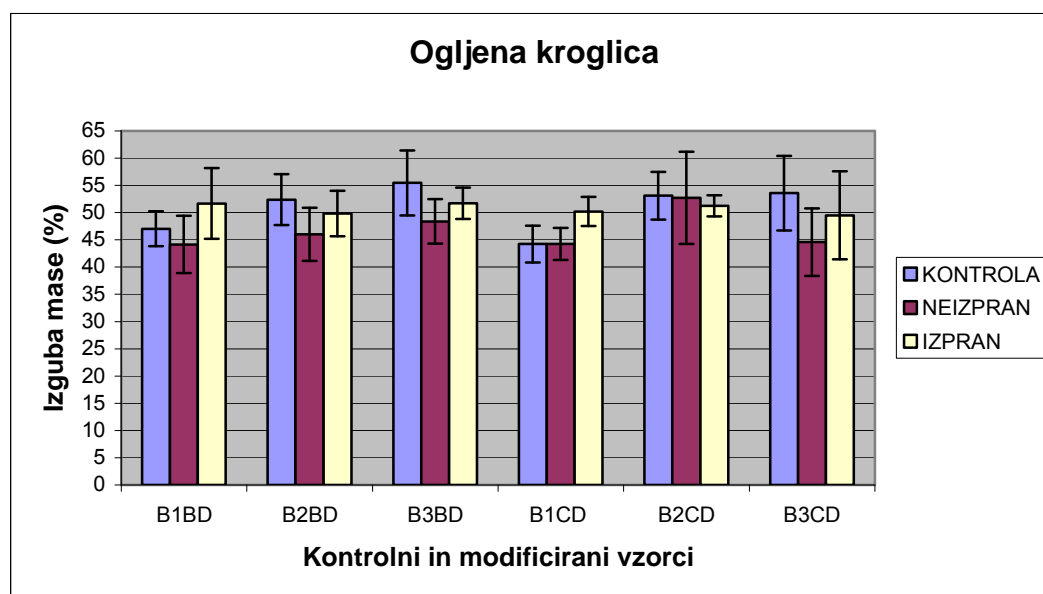
## 4.5 ODPORNOST ZAŠČITENEGA LESA PROTI LESNIM GLIVAM

Izgubo mase, zaradi delovanja gliv, smo določali na bukovih in smrekovih vzorcih, v skladu z modificiranim standardom SIST EN 113. Med testom nismo opazili nikakršnih okužb s plesnijo. Na koncu testa smo gravimetrično določili vlažnost vzorcev in izgubo njihove mase. Izguba mase je tudi merilo za odpornost modificiranega lesa proti glivam razkrojevalkam.

### 4.5.1 Odpornost vzorcev, izpostavljenih ogljeni kroglici (*Hypoxylon fragiforme*)

Pri izpostavitvi bukovih vzorcev modificiranih s sredstvom Meldur (D), smo že med potekom testa opazili, da gliva dobro obrašča testne vzorce. Gliva je namreč prerasla celotno notranjost kozarca. Po šestnajstih tednih izpostavljenosti glivi smo ugotovili, da modificirani vzorci niso bili dovolj zaščiteni, da bi preprečili delovanje glive. Neizprani modificirani vzorci so sicer izgubili nekaj manj svoje mase, kot izprani in kontrolni vzorci. Vendar so izgubili v povprečju tolikšen delež mase kot kontrolni vzorci. Po šestnajstih tednih izpostavitve so v povprečju izgubili med 44 in 52 % začetne mase (slika 12).

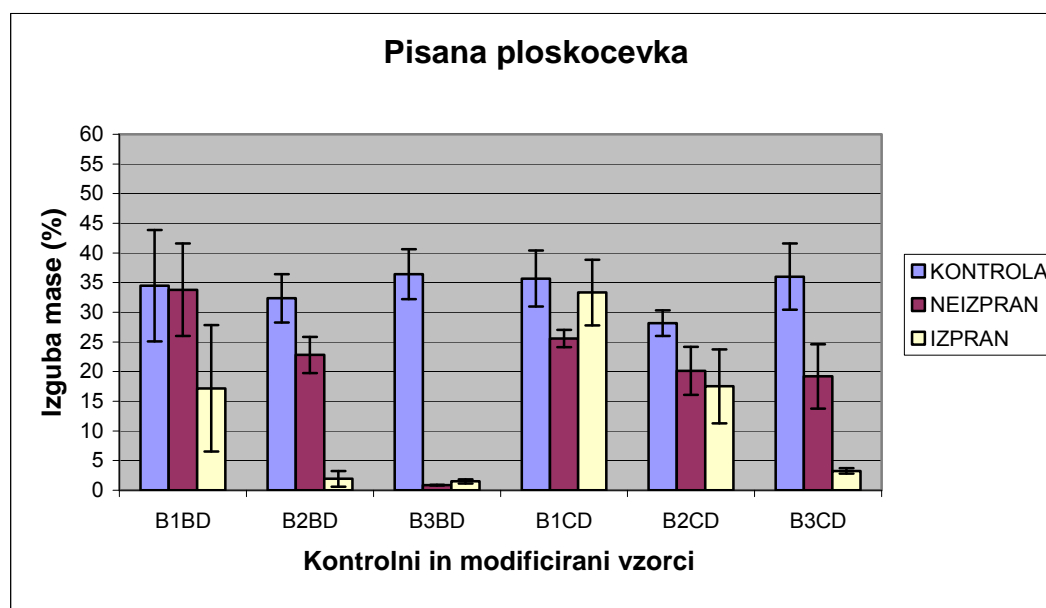
Modifikacijsko sredstvo Meldur, med procesom modifikacije reagira s celulozo (Soljačić in Katovič, 1992). Ogljena kroglica spada med glive, ki povzročajo belo trohnobo in razkrajajo predvsem lignin. Encimi glive razkrajajo lignin, kateri ni bil modificiran s sredstvom in ga je zato neovirano razgradila.



Slika 12: Grafični prikaz povprečne izgube mase vzorcev izpostavljenih ogljeni kroglici  
Legenda:  
B – bukev  
1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)  
B – 150 °C ali C – 100 °C  
D – kemikalija

#### 4.5.2 Odpornost vzorcev, izpostavljenih pisani ploskocevki (*Trametes versicolor*)

Modificirani bukovi vzorci, ki so bili izpostavljeni pisani ploskocevki (Tv), so bili bolj odporni proti okužbi s to glivo. Z naraščanjem koncentracije modifikacijskega sredstva, je naraščala tudi odpornost proti glivi. Vsi vzorci, ki so bili modificirani pri 150 °C (B) (5 in 10 % koncentracija), in so bili kasneje izprani, so bili odporni proti tej glivi. Izgubili so od 2 do 3 % svoje mase, kar standard SIST EN 113 smatra za zanemarljivo izgubo mase. Izprani vzorci, ki so bili obdelani pri 100 °C (C), so pri koncentraciji 10 %, imeli zadovoljive fungistatične lastnosti. Pri nižji temperaturi so rezultati slabši kot pri višji. Zanimivo je, da so bili izprani vzorci odpornejši, kot neizprani (slika 13). Samo pri koncentraciji 2,5 % in temperaturi modifikacije 100 °C (C), so izprani vzorci izgubili več začetne mase, kot neizprani vzorci.



Slika 13: Grafični prikaz povprečne izgube mase vzorcev izpostavljenih pisani ploskocevki

Legenda:

B – bukev

1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

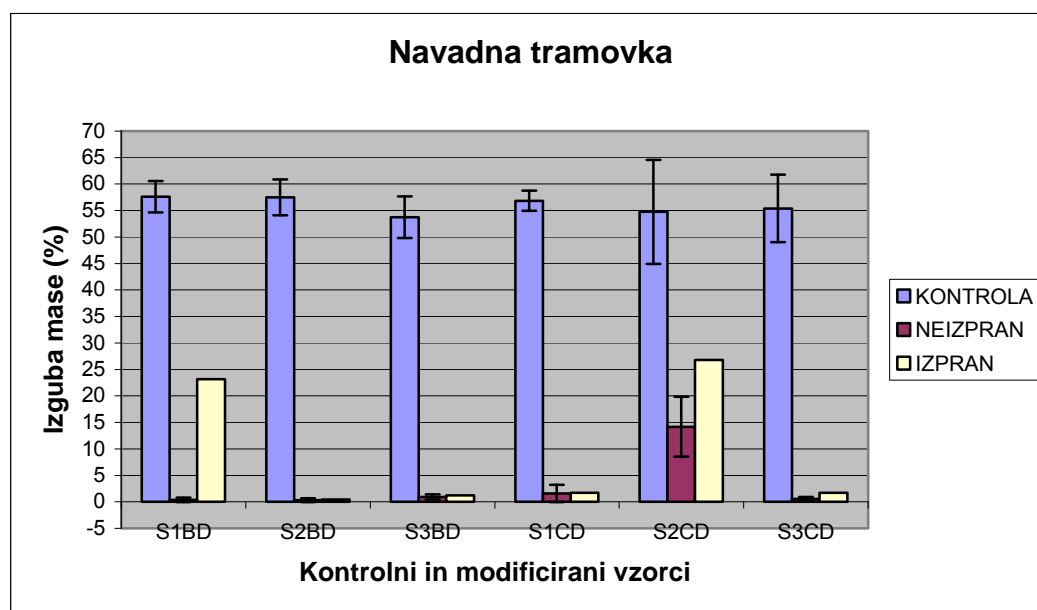
B – 150 °C ali C – 100 °C

D – kemikalija

#### 4.5.3 Odpornost vzorcev izpostavljenih navadni tramovki (*Gloeophyllum trabeum*)

Pri smrekovih vzorcih se je že vizualno pokazalo, da modificiranih vzorcev ta gliva ne prerašča. Kontrolni vzorci, so v 16 tednih v povprečju izgubili 55 % mase. Vsi modificirani vzorci so v povprečju nudili odlično odpornost proti glivi. Navadna tramovka spada med glive, ki povzročajo rjavo trohnobo in razkrajajo predvsem celulozo. Vzrok dobrih rezultatov je verjetno v tem, da Meldur, modifikacijsko sredstvo reagira predvsem s celulozo. Tako gliva ni mogla napredovati, saj ji je zaščitno sredstvo to preprečevalo. Izguba mase vzorcev je bila v povprečju pod 3 %, kar ustreza tudi zahtevam standarda SIST EN 113. Višjo povprečno izgubo mase smo zasledili pri 100 °C (C) in 5 % koncentraciji.





Slika 14: Grafični prikaz povprečnih izgub mase vzorcev izpostavljenih navadni tramovki

Legenda:

S – smreka

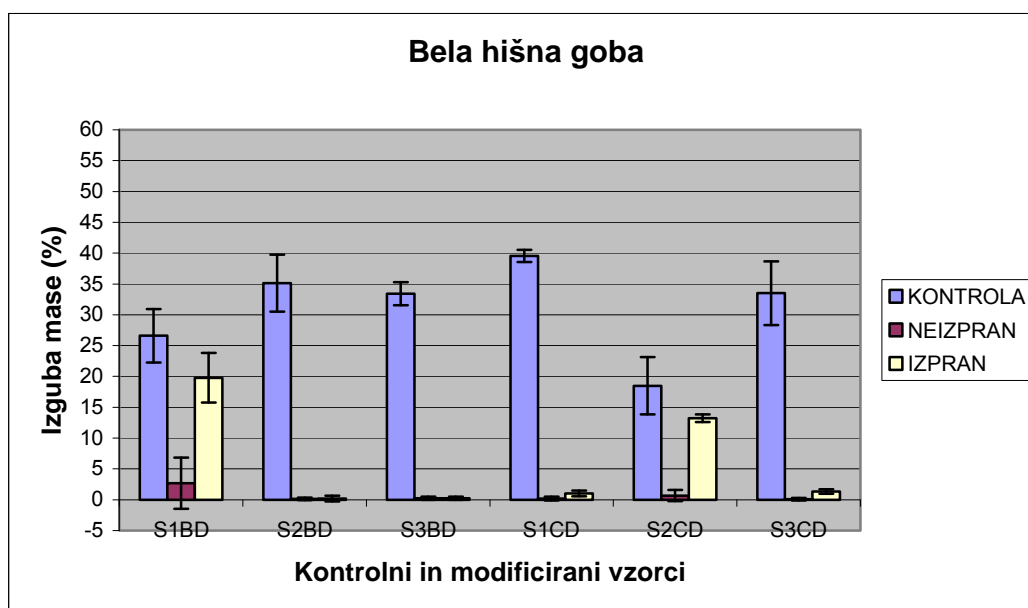
1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

B – 150 °C ali C – 100 °C

D – kemikalija

#### 4.5.4 Odpornost vzorcev izpostavljenih beli hišni gobi (*Antrodia vaillantii*)

Tudi pri beli hišni gobi so rezultati odpornosti modificiranega lesa odlični. Kontrolni vzorci so v povprečju izgubili med 25 in 40 % začetne mase, modificirani pa zanemarljivo malo. Vzorci modificirani pri 150 °C (B), 2,5 % koncentraciji in izprani so v povprečju izgubili do 19 %, neizprani pa le 2 do 3 % svoje mase. Pri koncentraciji 5 in 10 % modificirani vzorci praktično niso izgubili začetne mase. Do nekoliko večjega padca mase je prišlo le pri 100 °C (C) in koncentraciji 5 %. Izprani vzorci pa so izgubili v povprečju 12 % začetne mase. Vzrok dobri odpornosti lahko pripišemo reakciji celuloze z modifikacijskim sredstvom. Bela hišna goba spada med razkrojevalke, ki povzročajo rjavo trohnobo in za svojo rast potrebuje predvsem celulozo, ki pa je zamrežena z modifikacijskim pripravkom, kar verjetno onemogoča rast glive.



Slika 15: Grafični prikaz povprečne izgube mase vzorcev izpostavljenih beli hišni gobi

Legenda:

S – smreka

1 – (2,5 % koncentracija) ali 2 – (5 % koncentracija) ali 3 – (10 % koncentracija)

B – 150 °C ali C – 100 °C

D – kemikalija

## 5 RAZPRAVA IN SKLEPI

### 5.1 RAZPRAVA

V zadnjem obdobju se razvoj postopkov zaščite odvija zelo hitro. Tako je predmet raziskav tudi modifikacija lesa z vodotopno smolo 1,3bis(hidroksimetil)–4,5–dihidroksi–2–imidazolidinon, bolj poznan kot dimetilol–dihidroksietilenurea (DMDHEU). Ta se že tri desetletja uporablja v tekstilni industriji za izboljšanje relevantnih lastnosti celuloze v bombažnih tkaninah.

Do sedaj so raziskali predvsem sorpcijske in dimenzijske lastnosti lesa modificiranega z DMDHEU. Znano je, da je les, modificiran z DMDHEU, delno odporen proti razgradnji, zaradi delovanja UV svetlobe (Yusuf in sod., 1994). Kljub temu je potrebno les še dodatno zaščititi z zaščitnimi pripravki. Z izboljšanjem postopka modifikacije se obeta veliko več možnosti za uporabo površinskih premazov. Trenutno se odvijajo tudi raziskave na področju odpornosti lesa modificiranega z (DMDHEU) proti biotičnim dejavnikom.

Zaradi dobrih rezultatov pri predhodnih raziskavah na področju uporabe sredstva DMDHEU pri modifikaciji lesa, se področje raziskav širi. Tako so nas pri raziskavi zanimale fungicidne lastnosti lesa modificiranega z Meldur–om. Odpornost modificiranega lesa proti glivam razkrojevalkam, smo določali v skladu z modificiranim standardom SISIT EN 113, kjer je izguba mase merilo učinkovitosti zaščite z modifikacijo lesa.

Pri našem testu smo preizkušali vzorce, kateri so bili modificirani z Meldur modifikacijskim sredstvom. Pripravo modifikacijskega sredstva in modifikacije vzorcev so pripravili na katedri za Patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo, Univerze v Ljubljani. Prav tako, smo na Katedri iz poročila pridobili vse podatke o postopku modifikacije, mokrem navzemu in podatke o izpiranju.

Vzorci so bili modificirani s sredstvom Meldur s koncentracijo v 2.5, 5 in 10 %. Pri modifikaciji smo uporabili dve temperaturi (100 in 150 °C) za zamreženje vzorcev v vakuumu. S tem, ko dvignemo temperaturo, sprožimo zamreženje, do katerega pride med

celulozo in N–metilnimi skupinami. Za test smo uporabili smrekove in bukove vzorce. Polovica vzorcev je bila pred izpostavitvijo glivam izprana po standardu SIST EN 84.

Rezultati mokrih navzemov kažejo, da so navzemi pri bukovem lesu med 655 in 729 kg/m<sup>3</sup>. Navzem pri bukvi je dokaj konstanten pri vseh vzorcih. Pri smrekovih vzorcih je prišlo do večjih odstopanj. Mokri navzem je bil med 620 in 821 kg/m<sup>3</sup>. Rezultati mokrega navzema so pri bukovih vzorcih bolj enakomerni kot pri smreki, kjer je razlika v količini navzema nekoliko večja. Odstopanja v količini navzema so verjetno posledica raznolikosti v lastnostih oziroma strukturah lesa.

Bukove vzorce smo izpostavili ogljeni kroglici in pisani ploskocevki, ki sta povzročiteljici bele trohnobe. Modificirani vzorci niso bili odporni proti delovanju glive ogljene kroglice, saj so modificirani vzorci v povprečju izgubili več mase, kot kontrolni vzorci. Modificirani vzorci so v šestnajstih tednih izgubili okoli 50 %, kar je veliko. Pri testu modificiranih vzorcev, izpostavljenih pisani ploskocevki, so bili rezultati boljši. Vzorci modificirani pri temperaturi 150 °C in koncentraciji 5 in 10 % so izgubili do 3 % svoje mase. Pri tej glivi je zanimivo, da so izprani vzorci izgubili manj mase kot neizprani, kar je verjetno posledica napake pri pripravi vzorcev.

Smrekove vzorce smo izpostavili navadni tramovki in beli hišni gobi, ki povročata rjavo trohno. Proti tem glivam so bili modificirani vzorci zadovoljivo odporni. Tako so izprani vzorci, ki so bili izpostavljeni navadni tramovki in modificirani z najnižjo koncentracijo (2,5 %), izgubili do 22 % svoje mase. Vzrok je verjetno v tem, da se je sredstvo izpralo iz vzorcev. Vzorci modificirani pri višjih koncentracijah in neizprani so imeli odlično odpornost in so izgubili največ 3 % svoje mase. Prav tako so rezultati odlični pri beli hišni gobi, saj vzorci praktično niso izgubljali mase. Neizprani vzorci so izgubljali do 3 % svoje mase, kar govori o odličnih fungicidnih lastnostih, ki tej glivi preprečuje razvoj.

Pri glivah, ki povzročajo rjavo trohno, se je pri koncentraciji 5 % in obeh temperaturah modifikacije, pojavil višji padec mase, kot pri koncentraciji 2,5 %. Za to bi bil lahko vzrok v mokrem navzemu in sami strukturi lesa. Lahko pa je vzrok tudi napaka med samim postopkom priprave in modifikacijo vzorcev.

V raziskavi smo ugotovili, da je najboljša in najbolj racionalna koncentracija 5 % raztopina Meldur v kombinaciji s temperaturo utrjevanja 150 °C. Pri tej kombinaciji smo dobili zadovoljive fungicidne lastnosti. V večini primerov smo opazili, da je z višanjem koncentracije odpornost proti glivam višja.

Največjo izgubo mase vzorcev smo opazili pri ogljeni kroglici (*Hypoxylon fragiforme*), sledi ji pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*). Najmanjšo izgubo mase pa smo opazili pri modificiranih vzorcih izpostavljenih navadni tramovki (*Gloeophyllum trabeum*) in beli hišni gobi (*Antrodia vaillantii*).

Zaščitno sredstvo Meldur D, ki je osnovano na DMDHEU, omogoča odlično zaščito lesa proti glivam, ki povzročajo rjavo trohnobo. Pri modifikaciji smrekovega lesa smo dobili odlične rezultate. Verjetno je vzrok temu to, da se to modifikacijsko sredstvo zamreži s celulozo in tako preprečuje rast glivam, ki povzročajo rjavo trohnobo. Les modificiran s pripravkom ohranja veliko dobrih lastnosti in ga štiti pred okužbo gliv, zato ima modifikacijsko sredstvo na osnovi DMDHEU odlično perspektivo.

## 5.2 SKLEPI

Pri bukovih vzorcih smo opazili konstantne, vendar v povprečju nižje navzeme kot pri smrekovih vzorcih. Iz smrekovih vzorcev se je izpral večji delež modifikacijskega sredstva kot pri bukvi, vendar razlike niso bistvene. Najvišjo vlažnost vzorcev med testom, smo opazili pri *Hypoxylon fragiforme*, najnižjo pa pri *Trametes versicolor*. Modificirani smrekovi vzorci so nudili dobro odpornost proti *Gloeophyllum trabeum* in *Antrodia vaillantii*. Medtem ko je *Hypoxylon fragiforme* zelo razkrojila modificirane bukove vzorce. Modificirani bukov vzorci, izpostavljeni *Trametes versicolor*, so imeli zadovoljivo zaščito pri 5 in 10 % koncentraciji in zamreženju pri 150 °C. Izguba pri ostalih kombinacijah je bila višja. Modifikacijsko sredstvo Meldur D nudi odlično zaščito proti glivam, ki povzročajo rjavo trohnobo in nekoliko slabšo proti povzročiteljicam bele trohnobe.

## 6 POVZETEK

Poizkuse smo opravili na vzorcih, ki so bili predhodno modificirani, polovica pa še dodatno izprana na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Biotehniški fakulteti. Vzorci so bili modidificirani z sredstvom Meldur. Pri testu smo ugotavljali fungicidne lastnosti modificiranih vzorcev. Smrekove vzorce smo izpostavili *Gloeophyllum trabeum* in *Antrodia vaillantii*, bukove pa *Hypoxylon fragiforme* ter *Trametes versicolor*.

Po izpostavitvi modificiranih vzorcev lesnim glivam, je sredstvo Meldur izboljšalo odpornost proti glivam rjave trohnobe (*Gloeophyllum trabeum* in *Antrodia vaillantii*). Modifikacijsko sredstvo je v nekaterih kombinacijah temperature in koncentracije nudilo zadostno zaščito bukovini pred glivo *Trametes versicolor*. Bukovi vzorci, ki smo jih izpostavili delovanju *Hypoxylon fragiforme*, niso bili odporni proti glivi in so med izpostavitvijo izgubili največ mase od vseh testiranih vzorcev.

## 7 VIRI

- Ashaari Z., Barnes H.M., Vasishth R.C., Nicholas D.D., Lyon D.E. 1990. Effect of Aques on Polymer Treatments on Wood Properties. Part I: Treatability and Dimensional Stability. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IGR/WP 80–3610
- Benko R., Kervina–Hamovič L. Gruden M. 1987. Patologija lesa – lesna fitopatologija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 122 str.
- Connell M. 2004. Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj, IRG/WP 3328: 8 str.
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.
- Forster S.C., Williams G.R., Van Der Flaas M., Bacon M., Gors J. 2002. Bethogard. A new wood protective fungicide for use in metal – free ground contact wood preservatives. IRG/WP 3680, 12 str.
- Gorišek Ž. 1994. Sušenje lesa. Ljubljana, Lesarska založba, Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva Slovenije: 235 str.
- Green III F., Highey T.L., 1997 Mechanism of brown – rot decay: Paradigm or paradox. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 29, 3: 113 – 124
- Hasan M., Despot R. 2003. Termički modificirano drvo – materijam današnjice/Thermal modified wood – nowadays material. *Les*, 55, 10: 342 – 346
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 149 str.

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

Humar M., Pohleven F., Petrič M. 2001. Changes of the pH value impregnated wood during exposure to wood – rotting fungi. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 59: 288 – 293

Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega s CCA in CCB pripravki zaščitenega lesa z lesnimi glivami. *Les*, 55, 4: 48 – 53

Humar M., Pohleven F. 2004. Fungicidne lastnosti 50 let starega odpadnega lesa. *Les*, 56, 10: 317 – 320

Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. *Les* 57, 11: 57 – 62

Humar M., Pohleven F., Kesnar S., Kalan, P. 2002 Amines – promising wood preservatives. V: International Research Group on Wood Preservation. IRG Documents. [Stochholm]: IRG Secretariat, IRG/WP 02 – 30287. pdf (10 str.).

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

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

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

Nurmi A.J., Lindros L. 1994. Recycling of treated timber by copper smelter. The international research group for wood preservation. IGR/WP50030 – 94: 6 str

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



- Pasek E.A., McIntyre C.R. 1993. Treatment and recycle of CCA hazardous waste. The international research group for wood preservation. IGR/WP50007 – 93: 20 str.
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries—summary of the answers to the questionnaire—the last correction in February 1998, Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. Nova proizvodnja, 43, 3: 94 – 98
- Petersen H. 1985. Identification of "Free Formaldehyde" in Finishes and Finishing Liquors, and on Sensitized or Finished Fabrics. Melliand Textilberichte, Sept., 756 – 768
- Raspor P., Smole – Možina S., Podjavoršek J., Pohleven F., Gogala N., Nekrep F.V., Rogelj I., Hacin J. 1995. ZIM: Zbirka industrijskih mikroorganizmov. Katalog biokultur. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, oddelek za živilsko tehnologijo, 98 str.
- Rapp A.O., Sailer M. 2001. Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, on 9 February 2001. Rapp A.O. (ur.) Luxemborg, Office for Official Publications of the European Communities: 18 str.
- Rep G., Pohleven F. 2001. Wood modification – a promising method for wood preservation, Modifikacija drva – obečavajuća metoda za zaštitu drva, Drvena industrija, 52, 2: 71 – 76
- Richardson B.A. 1993. Wood Preservation. Second edition. London, Glasgow, E & FN Spon: 226 str.
- Seifert K. 1968. Zur Systematik der Holz – fäulen Ihre Chemischen und Physikalischen Kennzeichen. Holz als Roh und Werkstoff, 26, 6: 208 – 215

SIST EN 113. (Wood preservatives – Determination of toxic values of wood preservatives against wood destroying Basidiomycetes cultured on an agar medium – Zaščitna sredstva za les–Določanje meje učinkovitosti proti glivam odprtotrošnicam). 1995: 32 str.

SIST EN 84. Wood preservatives; Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing; Leaching procedure. 1994: 16 str.

SIST EN 335 – 1. (Durability of wood and wood – based products; Definition of hazard classes of biological attack; Part 1: General=Trajnost lesa in lesnih materialov – Definicija razredov izpostavitve pred biološkim napadom. 1.del: Splošno). 1995: 4 str.

SIST EN 335 – 2. (Durability of wood and wood–based products; Definition of hazard classes of biological attack; Part 2: Application to solid wood=Trajnost lesa in lesnih izdelkov–Definicija razredov izpostavitve pred biološkim napadom 2. del: Uporaba pri masivnem lesu. 1995: 8 str.

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

Sutton W.R.J. 1994. The world's need for wood. The globalization of wood; supply, processes and markets. *Forest Products Society Proceedings*, 7319: 21 – 34

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

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

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

- Van der Zee M.E., Backers E.P.J., Militz H. 1998. Influence of concentration, catalyst, and temperature on dimensional stability of DMDEHU modified scots pine. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 98 – 4011
- Vesel – Tratnik N. 1994. Interakcija in encimska aktivnost pri piravosti bukve. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 161 str.
- Voncina B., Bezek D., Majcen le Marechal A. 2002. Eco – friendly durable press finishing of textile interlinings. *Fibres Text. East. Eur.*, Jul.– Sep. 10, 3:68 – 71
- Yalinkilic M. K., Gezer E. D., Takahashi M., Demirci Z., Ilhan R., Imamura Y. 1999. Boron addition to non – or low – Formaldehyde cross – linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood. *Holz als Roh – und Werkstoff*, 57: 351 – 357
- Yasuda R., Minato K. 1994. Chemical modification of wood by non – formaldehyde cross – linking reagent – Part 1. Improvement of dimensional stability and acoustic properties. *Wood Science and Technology*, 28, 2: 101 – 110
- Yusuf S., Imamura Y., Takaashi M., Minato K. 1994. Biological resistance of aldehyde – treated wood. IRG/WP 94 – 40018.
- Zydex. 2002. [http://www. Zydnexindustries.com/msds\\_zycofor\\_wf.htm](http://www.Zydnexindustries.com/msds_zycofor_wf.htm) (16. okt. 2002)

## ZAHVALA

Hvala mentorju, prof. dr. Francu Pohlevnu, za zanimivo temo diplomskega dela in za usmerjanje pri pisanju diplomskega dela.

Zahvaljujem se univ dipl ing. Boštjanu Lesarju, univ. dipl. kem. Gregorju Repu in doc dr. Mihi Humarju za vse nasvete, izkušnje in pomoč pri izvajanju testiranj. Zahvalil bi se tudi tehnični sodelavki Andreji Klinar, za pomoč pri izvajanju poizkusov.

Hvala recenzentu, doc dr. Mihi Humarju za strokovno recenzijo diplomskega dela.

Domačim pa bi se zahvalil za spodbujanje, podporo in potrpežljivost v vseh letih študija.

## PRILOGE:

## Priloga A: Prikaz ocene navzema pri bukovih vzorcih

|          | Oznaka vzorcev | Št. | Masa pred impregnacijo (g) | Masa po impregnaciji (g) | Mokri navzem (g) | Mokri navzem (%) | Mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> ) | Povprečni mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> ) |
|----------|----------------|-----|----------------------------|--------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|---|
| Neizpran | B1CD1          | 11  | 5,500                      | 10,720                   | 5,220            | 94,91            | 652,50                            | 655,42                                      |
|          |                | 12  | 5,450                      | 10,730                   | 5,280            | 96,88            | 660,00                            |   |
|          |                | 13  | 5,380                      | 10,610                   | 5,230            | 97,21            | 653,75                            |   |
| Izpran   | B1CD2          | 11  | 5,370                      | 10,950                   | 5,580            | 103,91           | 697,50                            | 707,92                                      |
|          |                | 12  | 5,100                      | 11,010                   | 5,910            | 115,88           | 738,75                            |   |
|          |                | 13  | 5,300                      | 10,800                   | 5,500            | 103,77           | 687,50                            |   |
| Neizpran | B1BD1          | 11  | 5,404                      | 10,830                   | 5,427            | 100,43           | 678,31                            | 682,03                                      |
|          |                | 12  | 5,460                      | 10,900                   | 5,440            | 99,64            | 680,03                            |   |
|          |                | 13  | 5,488                      | 10,990                   | 5,502            | 100,26           | 687,75                            |   |
| Izpran   | B1BD2          | 11  | 5,200                      | 10,690                   | 5,490            | 105,59           | 686,30                            | 680,28                                      |
|          |                | 12  | 5,489                      | 10,970                   | 5,481            | 99,85            | 685,13                            |   |
|          |                | 13  | 5,335                      | 10,690                   | 5,355            | 100,39           | 669,43                            |   |
| Neizpran | B2CD1          | 11  | 5,290                      | 10,880                   | 5,590            | 105,67           | 698,75                            | 678,33                                      |
|          |                | 12  | 5,440                      | 10,630                   | 5,190            | 95,40            | 648,75                            |   |
|          |                | 13  | 5,060                      | 10,560                   | 5,500            | 108,70           | 687,50                            |   |
| Izpran   | B2CD2          | 11  | 5,190                      | 10,760                   | 5,570            | 107,32           | 696,25                            | 693,33                                      |
|          |                | 12  | 5,440                      | 10,620                   | 5,180            | 95,22            | 647,50                            |   |
|          |                | 13  | 4,820                      | 10,710                   | 5,890            | 122,20           | 736,25                            |   |
| Neizpran | B2BD1          | 11  | 5,160                      | 10,750                   | 5,590            | 108,34           | 698,76                            | 683,80                                      |
|          |                | 12  | 5,367                      | 10,380                   | 5,013            | 93,41            | 626,65                            |   |
|          |                | 13  | 4,642                      | 10,450                   | 5,808            | 125,12           | 726,00                            |   |
| Izpran   | B2BD2          | 11  | 4,694                      | 10,500                   | 5,806            | 123,68           | 725,71                            | 697,73                                      |
|          |                | 12  | 5,307                      | 10,850                   | 5,543            | 104,46           | 692,93                            |   |
|          |                | 13  | 5,454                      | 10,850                   | 5,396            | 98,95            | 674,54                            |   |
| Neizpran | B3CD1          | 11  | 5,410                      | 11,230                   | 5,820            | 107,58           | 727,50                            | 657,08                                      |
|          |                | 12  | 5,350                      | 9,770                    | 4,420            | 82,62            | 552,50                            |   |
|          |                | 13  | 5,470                      | 11,000                   | 5,530            | 101,10           | 691,25                            |   |
| Izpran   | B3CD2          | 11  | 4,470                      | 10,550                   | 6,080            | 136,02           | 760,00                            | 677,08                                      |
|          |                | 12  | 5,410                      | 10,440                   | 5,030            | 92,98            | 628,75                            |   |
|          |                | 13  | 5,460                      | 10,600                   | 5,140            | 94,14            | 642,50                            |   |
| Neizpran | B3BD1          | 11  | 5,332                      | 10,960                   | 5,628            | 105,56           | 703,53                            | 728,95                                      |
|          |                | 12  | 5,150                      | 11,050                   | 5,900            | 114,55           | 737,45                            |   |
|          |                | 13  | 5,153                      | 11,120                   | 5,967            | 115,80           | 745,89                            |   |
| Izpran   | B3BD2          | 11  | 5,318                      | 10,730                   | 5,412            | 101,75           | 676,45                            | 684,83                                      |
|          |                | 12  | 5,457                      | 11,020                   | 5,563            | 101,93           | 695,34                            |   |
|          |                | 13  | 5,398                      | 10,860                   | 5,462            | 101,17           | 682,70                            |   |

## Priloga B: Prikaz ocene navzema smrekovih vzorcev

|          | Oznaka vzorcev | Št. | Masa pred impregnacijo (g) | Masa po impregnaciji (g) | Mokri navzem (g) | Mokri navzem (%) | Mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> ) | Povprečni mokri navzem (kg/m <sup>3</sup> ) |
|----------|----------------|-----|----------------------------|--------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|---|
| Neizpran | S1CD1          | 11  | 3,900                      | 9,070                    | 5,170            | 132,56           | 646,25                            | 623,33                                      |
|          |                | 12  | 3,980                      | 9,030                    | 5,050            | 126,88           | 631,25                            |   |
|          |                | 13  | 4,210                      | 8,950                    | 4,740            | 112,59           | 592,50                            |   |
| Izpran   | S1CD2          | 11  | 3,740                      | 7,980                    | 4,240            | 113,37           | 530,00                            | 595,42                                      |
|          |                | 12  | 3,950                      | 8,850                    | 4,900            | 124,05           | 612,50                            |   |
|          |                | 13  | 4,090                      | 9,240                    | 5,150            | 125,92           | 643,75                            |   |
| Neizpran | S1BD1          | 11  | 4,186                      | 9,340                    | 5,154            | 123,11           | 644,21                            | 756,92                                      |
|          |                | 12  | 2,864                      | 9,410                    | 6,546            | 228,58           | 818,28                            |   |
|          |                | 13  | 2,984                      | 9,450                    | 6,466            | 216,71           | 808,28                            |   |
| Izpran   | S1BD2          | 11  | 2,973                      | 9,360                    | 6,387            | 214,82           | 798,36                            | 821,98                                      |
|          |                | 12  | 3,027                      | 9,690                    | 6,663            | 220,13           | 832,89                            |   |
|          |                | 13  | 2,943                      | 9,620                    | 6,678            | 226,93           | 834,69                            |   |
| Neizpran | S2CD1          | 11  | 3,870                      | 9,020                    | 5,150            | 133,07           | 643,75                            | 673,33                                      |
|          |                | 12  | 3,880                      | 9,500                    | 5,620            | 144,85           | 702,50                            |   |
|          |                | 13  | 3,850                      | 9,240                    | 5,390            | 140,00           | 673,75                            |   |
| Izpran   | S2CD2          | 11  | 3,880                      | 9,250                    | 5,370            | 138,40           | 671,25                            | 738,75                                      |
|          |                | 12  | 2,840                      | 9,780                    | 6,940            | 244,37           | 867,50                            |   |
|          |                | 13  | 4,010                      | 9,430                    | 5,420            | 135,16           | 677,50                            |   |
| Neizpran | S2BD1          | 11  | 4,028                      | 8,970                    | 4,942            | 122,67           | 617,71                            | 621,70                                      |
|          |                | 12  | 3,775                      | 8,800                    | 5,025            | 133,13           | 628,16                            |   |
|          |                | 13  | 3,706                      | 8,660                    | 4,954            | 133,67           | 619,24                            |   |
| Izpran   | S2BD2          | 11  | 3,055                      | 9,870                    | 6,815            | 223,10           | 851,90                            | 673,14                                      |
|          |                | 12  | 3,869                      | 8,630                    | 4,761            | 123,08           | 595,18                            |   |
|          |                | 13  | 4,011                      | 8,590                    | 4,579            | 114,15           | 572,35                            |   |
| Neizpran | S3CD1          | 11  | 2,921                      | 9,000                    | 6,079            | 208,11           | 759,88                            | 755,70                                      |
|          |                | 12  | 3,215                      | 10,330                   | 7,115            | 221,31           | 889,38                            |   |
|          |                | 13  | 3,847                      | 8,790                    | 4,943            | 128,48           | 617,86                            |   |
| Izpran   | S3CD2          | 11  | 2,910                      | 9,460                    | 6,551            | 225,14           | 818,81                            | 661,36                                      |
|          |                | 12  | 4,007                      | 8,820                    | 4,813            | 120,11           | 601,63                            |   |
|          |                | 13  | 3,881                      | 8,390                    | 4,509            | 116,19           | 563,65                            |   |
| Neizpran | S3BD1          | 11  | 3,891                      | 8,420                    | 4,530            | 116,42           | 566,19                            | 574,60                                      |
|          |                | 12  | 3,779                      | 8,330                    | 4,551            | 120,42           | 568,86                            |   |
|          |                | 13  | 4,020                      | 8,730                    | 4,710            | 117,16           | 588,75                            |   |

## Priloga C: Prikaz rezultatov izpiranja bukovih vzorcev po standardu SIST EN 84

| Oznaka | Št. | Pred modifikacijo (g) | Po modifikaciji (g) | Po izpiranju (g) | Delež izpranega (g) | Delež izpranega % |
|--------|-----|-----------------------|---------------------|------------------|---------------------|-------------------|
| B1BD2  | 11  | 5,200                 | 5,470               | 5,327            | 0,14                | 2,62              |
| B1BD2  | 12  | 5,490                 | 5,580               | 5,453            | 0,13                | 2,28              |
| B1BD2  | 13  | 5,330                 | 5,430               | 5,323            | 0,11                | 1,97              |
| B1CD2  | 11  | 5,370                 | 5,480               | 5,328            | 0,15                | 2,77              |
| B1CD2  | 12  | 5,100                 | 5,370               | 5,156            | 0,21                | 3,99              |
| B1CD2  | 13  | 5,300                 | 5,410               | 5,258            | 0,15                | 2,82              |
| B2BD2  | 11  | 4,690                 | 4,910               | 4,778            | 0,13                | 2,70              |
| B2BD2  | 12  | 5,310                 | 5,480               | 5,326            | 0,15                | 2,81              |
| B2BD2  | 13  | 5,450                 | 5,640               | 5,518            | 0,12                | 2,16              |
| B2CD2  | 11  | 5,190                 | 5,510               | 5,240            | 0,27                | 4,89              |
| B2CD2  | 12  | 5,440                 | 5,710               | 5,467            | 0,24                | 4,25              |
| B2CD2  | 13  | 4,820                 | 5,190               | 4,854            | 0,34                | 6,48              |
| B3BD2  | 11  | 5,320                 | 5,590               | 5,377            | 0,21                | 3,82              |
| B3BD2  | 12  | 5,460                 | 5,790               | 5,623            | 0,17                | 2,88              |
| B3BD2  | 13  | 5,400                 | 5,670               | 5,500            | 0,17                | 3,00              |
| B3CD2  | 11  | 4,470                 | 5,020               | 4,568            | 0,45                | 9,00              |
| B3CD2  | 12  | 5,410                 | 5,930               | 5,527            | 0,40                | 6,80              |
| B3CD2  | 13  | 5,460                 | 5,920               | 5,542            | 0,38                | 6,38              |
| BK11   | 11  |                       | 5,470               | 5,384            | 0,09                | 1,57              |
| BK11   | 12  |                       | 5,100               | 5,042            | 0,06                | 1,14              |
| BK11   | 13  |                       | 4,790               | 4,708            | 0,08                | 1,71              |

## Priloga D: Prikaz rezultatov izpiranja smrekovih vzorcev po standardu SIST EN 84

| Oznaka | Št. | Pred modifikacijo (g) | Po modifikaciji (g) | Po izpiranju (g) | Delež izpranega (g) | Delež izpranega % |
|--------|-----|-----------------------|---------------------|------------------|---------------------|-------------------|
| S1BD2  | 11  | 2,970                 | 3,100               | 3,033            | 0,07                | 2,16              |
| S1BD2  | 12  | 3,030                 | 3,170               | 3,040            | 0,13                | 4,09              |
| S1BD2  | 13  | 2,940                 | 3,120               | 2,999            | 0,12                | 3,87              |
| S1CD2  | 11  | 3,740                 | 3,950               | 3,825            | 0,13                | 3,17              |
| S1CD2  | 12  | 3,950                 | 4,210               | 4,027            | 0,18                | 4,35              |
| S1CD2  | 13  | 4,090                 | 4,370               | 4,155            | 0,22                | 4,92              |
| S2BD2  | 11  | 3,050                 | 3,440               | 3,201            | 0,24                | 6,95              |
| S2BD2  | 12  | 3,870                 | 4,100               | 3,966            | 0,13                | 3,27              |
| S2BD2  | 13  | 4,010                 | 4,310               | 4,175            | 0,14                | 3,14              |
| S2CD2  | 11  | 3,880                 | 4,030               | 3,920            | 0,11                | 2,73              |
| S2CD2  | 12  | 2,840                 | 3,040               | 2,880            | 0,16                | 5,25              |
| S2CD2  | 13  | 4,010                 | 4,140               | 4,030            | 0,11                | 2,66              |
| S3BD2  | 11  | 3,850                 | 4,220               | 3,971            | 0,25                | 5,91              |
| S3BD2  | 12  | 3,790                 | 4,160               | 3,951            | 0,21                | 5,02              |
| S3BD2  | 13  | 2,950                 | 3,510               | 3,179            | 0,33                | 9,42              |
| S3CD2  | 11  | 2,910                 | 3,570               | 3,075            | 0,50                | 13,87             |
| S3CD2  | 12  | 4,010                 | 4,520               | 4,158            | 0,36                | 8,01              |
| S3CD2  | 13  | 3,880                 | 4,330               | 4,024            | 0,31                | 7,07              |
| SK11   | 11  |                       | 3,990               | 3,976            | 0,01                | 0,36              |
| SK11   | 12  |                       | 4,040               | 4,030            | 0,01                | 0,25              |
| SK11   | 13  |                       | 3,890               | 3,884            | 0,01                | 0,15              |

Tisovec A. Fungicidna učinkovitost lesa, modificiranega s sredstvom Meldur.  
Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2008

---

Priloga E: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 150 °C, izpostavljene *Hypoxylon fragiforme*



Priloga F: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 100 °C, izpostavljene *Hypoxyton fragiforme*

Priloga G: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 150 °C, izpostavljene *Trametes versicolor*

Priloga H: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 100 °C, izpostavljene *Trametes versicolor*

Tisovec A. Fungicidna učinkovitost lesa, modificiranega s sredstvom Meldur.  
Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2008

---

Priloga I: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 150 °C, izpostavljene *Gloeophyllum trabeum*

Tisovec A. Fungicidna učinkovitost lesa, modificiranega s sredstvom Meldur.  
Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2008

---

Priloga J: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 100 °C, izpostavljene *Gloeophyllum trabeum*

Tisovec A. Fungicidna učinkovitost lesa, modificiranega s sredstvom Meldur.  
Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2008

---

Priloga K: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 150 °C, izpostavljene *Antrodia vaillantii*

Tisovec A. Fungicidna učinkovitost lesa, modificiranega s sredstvom Meldur.  
Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2008

---

Priloga L: Prikaz rezultatov testa SIST EN 113 za vzorce obdelane pri 100 °C, izpostavljene *Antrodia vaillantii*