

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tomaž RIBIČ

**ODPORNOST S SILICIJEVIMI SPOJINAMI MODIFICIRANEGA
LESA PROTI MODRENJU**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**RESISTANCE OF WOOD MODIFIED WITH SILICON
COMPOUNDS AGAINST BLUE STAIN FUNGI**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2006

Diplomsko delo je zaključek visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Celotne raziskave so potekale na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenovala doc. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna.

Mentor: doc. dr. Miha HUMAR

Recenzent: prof. dr. Franc POHLEVEN

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Tomaž Ribič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
- DK UDK 630*841
- KG les/modrenje/zaščita/modifikacija/silicijeve spojine
- AV RIBIČ, Tomaž
- SA HUMAR, Miha (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- LI 2006
- IN ODPORNOST S SILICIJEVIMI SPOJINAMI MODIFICIRANEGA LESA PROTI MODRENJU
- TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
- OP IX, 34 str., 3 pregl., 5 sl., 1 pril., 51 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Večina zaščitnih pripravkov za les predstavlja potencialno nevarnost za okolje in človeka, tako med postopkom zaščite, z uporabo lesa in obdelavo kot tudi po preteku življenjske dobe zaščenega lesa. Zato si v zadnjem času prizadevamo za razvoj novih okolju prijaznejših postopkov zaščite. Ena od možnih rešitev je modifikacija lesa. Na vzorcih, modificiranih z različnimi silicijevimi spojinami, ki so jih pripravili na Inštitutu za biologijo in tehnologijo lesa v Göttingenu (Nemčija), smo opravili test v skladu s privzetim evropskim standardom SIST EN 152/2. Vzorci so bili izpostavljeni delovanju suspenzije spor gliv modrivk *Aureobasidium pullulans* in *Sclerophoma pithyophilla*. Ugotovili smo, da modifikacija s silicijevimi spojinami lesa ni zaščitila pred modrenjem, z izjemo Silikonata 1, ki je preprečil obarvanje vzorcev z glivami modrivkami.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630*841
- CX wood/blue staining/preservation/modification/silicon compounds
- AU RIBIČ, Tomaž
- AA HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (reviewer)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2006
- TI RESISTANCE OF WOOD MODIFIED WITH SILICON COMPOUNDS AGAINST BLUE STAIN FUNGI
- DT Graduation thesis (Higher professional studies)
- NO IX, 34 p., 3 tab., 5 fig., 1 ann., 51 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB Most of the wood preservatives represent a potential danger for environment and human beings, while wood protecting, treating, using, and decaying. Therefore, lately, there is a tendency to develop a new environment friendly procedures to protect it. One of the possibilities is a modification. The specimens, modified with various silicon compounds, prepared at the Institute of Wood Biology and Technology in Gottingen (Germany), were tested then at faculty, in accordance with the SIST EN 152/2 standard instructions, and exposed to the suspension of blue stain spores *Aureobasidium pullulans* and *Sclerophoma pithyophilla*. It was found out that the modification with silicon compounds did not protect wood against blue stain fungi, with the exception of Siliconat 1, which prevented wood colouring.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo prilog	IX
1 UVOD IN PREDSTAVITEV PROBLEMA	1
2 SPLOŠNI DEL	2
2.1 GLIVE	2
2.1.1 Glive razkrojevalke lesa	2
2.1.2 Glive povzročiteljice obarvanja lesa	2
3 ZAŠČITA LESA	4
3.1 NARAVNA ZAŠČITA LESA	5
3.1.1 Pravilno ravnanje z lesom	5
3.1.2 Konstrukcijske rešitve pri zaščiti lesa	6
3.1.3 Biotehnična zaščita lesa	6
3.1.4 Biološki načini zaščite	7
3.2 KEMIČNA ZAŠČITA LESA	8
3.2.1 Razvrstitev kemičnih zaščitnih sredstev za les	9
3.2.1.1 Anorganska kemična zaščitna sredstva	9
3.2.1.2 Organska kemična zaščitna sredstva za les	10
3.3 ZAŠČITA LESA DANES	11
3.4 ZAŠČITA LESA S POSTOPKOM MODIFIKACIJE	12
3.4.1 Lastnosti modificiranega lesa	12
3.4.1.1 Dimenzijska stabilnost	12
3.4.1.2 Odpornost proti glivam in insektom	12
3.4.1.3 Vremenski vplivi	13
3.4.1.4 Ognjeodpornost	13
3.4.1.5 Mehanske lastnosti	14
3.4.1.6 Akustične lastnosti	14
3.4.1.7 Vpliv kemične modifikacije lesa na lastnosti lepilnega spoja	14
3.4.2 Načini modifikacije lesa	15
3.4.2.1 Termična modifikacija lesa	15
3.4.2.1.1 Parametri termične modifikacije lesa	15
3.4.2.1.2 Lastnosti modificiranega lesa	15
3.4.2.1.2.1 Dimenzijska stabilnost	15
3.4.2.1.2.2 Mehanske lastnosti	16
3.4.2.1.2.3 Barvne spremembe	16
3.4.2.1.2.4 Izguba mase	16
3.4.2.1.2.5 Biološka odpornost	16
3.4.2.1.2.6 Vremenski vplivi	16

3.4.2.1.2.7	Ognjeodpornost	16
3.4.2.2	Encimska modifikacija lesa	16
3.4.2.3	Kemična modifikacija lesa	17
3.4.2.3.1	Tipi kemične modifikacije so	17
3.4.2.3.1.1	Etrenje	17
3.4.2.3.1.2	Estrenje	18
3.4.2.3.1.3	Sililiranje	18
3.4.2.3.1.4	Oksidacija	19
3.4.2.3.2	Parametri kemične modifikacije lesa	19
3.4.3	Modifikacija s silicijevimi spojinami	21
4	MATERIAL IN METODE	22
4.1	MATERIALI	22
4.1.1	Vzorci lesa	22
4.1.2	Testne glive	22
4.2	METODE	24
4.2.1	Standardna metoda SIST EN 152	24
4.2.1.1	Priprava tekočega hranilnega gojišča	24
4.2.1.2	Inokulacija hranilnega gojišča	24
4.2.1.3	Avtoklaviranje Kollejevih steklenic	24
4.2.1.4	Izpostava vzorcev	24
5	REZULTATI	26
5.1	KONTROLNI VZORCI	26
5.2	ZAŠČITENI VZORCI	26
6	RAZPRAVA IN SKLEPI	28
6.1	RAZPRAVA	28
6.2	SKLEPI	29
7	POVZETEK	30
8	VIRI	31

ZAHVALA

PRILOGE

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Razredi ogroženosti lesa glede na izpostavitve ter možni škodljivci (SIST EN 335/1, 1995)	11
Preglednica 2: Uporabljeni reagenti za kemično modifikacijo lesa	22
Preglednica 3: Povprečje ocen obarvanosti površin	26

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Etrenje lesa	17
Slika 2: Acetiliranje lesa	18
Slika 3: Sililiranje lesa	18
Slika 4: Reakcija med tetraalkoksisilani in vodo ter dodatna polimerizacija v obliko SiO_2 sol-gel omrežja (Mai in Militz, 2004a)	21
Slika 5: Pomodrelosti površin modificiranih vzorcev z različnimi reagenti (foto: M. Humar)	27

KAZALO PRILOG

Priloga A: Vizualna ocena obarvanosti površine zaščitenih in nezaščitenih vzorcev

1 UVOD IN PREDSTAVITEV PROBLEMA

Les je naraven material, ki zaradi svojih široko uporabnih lastnosti spada med najpomembnejše surovine in gradiva. Po podatkih je les vodilna surovina v svetu z 1800 mio. tonami, sledi cement z 1300 in jeklo z 800 mio. tonami (Sutton, 1994). Vrednost lesa in njegova vsestranska uporaba izvira iz njegovih naravnih ali umetno pridobljenih lastnosti. Uporabljamo ga za izdelavo pohištva, konstrukcijskih elementov, lesnih tvoriv, glasbil, plovil... Pod vplivom vlage in zaradi temperaturnih sprememb se les bolj ali manj nabreka oziroma krči. Poleg tega les ogrožajo biotični in abiotični dejavniki razkroja. Med abiotične dejavnike razkroja spadajo predvsem UV svetloba, padavine, temperature in temperaturne spremembe... Našteti dejavniki povzročajo različne poškodbe lesa, ki se kasneje pokažejo kot razpoke, sprememba barve lesa in hrapavost površin. Med biotične dejavnike razkroja prištevamo okužbo lesa z glivami in napad insektov, ki poškodujejo les hitreje in izraziteje kot abiotični dejavniki. Insekti in glive razkrojevalke lesa poslabšajo mehanske lastnosti lesa. Po drugi strani pa pri okužbi lesa z glivami modrivkami izgubi izdelek le estetsko vrednost, njegove mehanske lastnosti pa se bistveno ne spremenijo.

Glive, ki povzročajo modrenje lesa, imenujemo modrivke. Razširjene so po celem svetu. Povzročajo barvne spremembe beljave iglavcev in listavcev. Najpogosteje se pojavijo na beljavi bora, smreke, macesna, duglazije, občasno pa jih opazimo pri jelki in na nekaterih listavcih kot so topol, javor, breza, bukev, jesen, platana, lipa. Na splošno so iglavci dovzetnejši za modrenje kot listavci.

Z ustreznimi biocidi lahko modrenje v dobršnji meri preprečimo. Dejstvo pa je, da smo v zadnjih letih prepovedali ali močno omejili uporabo številnih biocidov. Zato se v zadnjem času, zaradi potencialne nevarnosti za okolje in človeka odločamo za novejša načina zaščite, ki bo okolju prijaznejša. Ena možnih alternativ je modifikacija lesa.

Pri zaščiti lesa z modifikacijo gre za sodoben način izboljšanja naravne odpornosti in uporabnih lastnosti lesa. Z različnimi postopki modifikacije lesu spremenimo strukturo osnovnih gradnikov ali polimerov v celični steni, ki so glavne komponente, odgovorne za fizikalne in kemične lastnosti lesa. Z modifikacijo lesnih polimerov v lesu vplivamo na dimenzijsko stabilnost, na odpornost proti abiotičnim in biotičnim dejavnikom ter na mehanske in kemične lastnosti.

Namen diplomske naloge je bil preveriti odpornost s silicijevimi spojinami modificiranega lesa proti glivam modrivkam. Pobudo za raziskave je dal Inštitut za biologijo in tehnologijo lesa v Göttingenu v Nemčiji, kjer so razvili postopek kemijske modifikacije s silicijevimi spojinami. Ugotoviti je bilo potrebno, katera izbrana sredstva za modifikacijo dovolj učinkovito zaščitijo les pred pomodrelostjo. Preizkus smo izvajali v skladu s prilagojeno standardno metodo SIST EN 152/2.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 GLIVE

Leta 1969 je Whittaker uvrstil glive v samostojno kraljestvo, pred tem pa so jih uvrščali med rastline. Le po zunanjem videzu so bolj podobne rastlinam kot živalim.

Glive so sestavljene iz prehranjevalnega dela in razmnoževalnega dela. Prehranjevalni del sestavljajo nitke ali hife. Splet le-teh tvori micelij ali podgobje. Celice hif izločajo encime in z njimi razkrajajo les, nato pa posrkajo produkte za svojo rast in razmnoževanje. Skozi podgobje glive črpajo hrano in vodo ter se širijo na zdrav les. Na rast in razvoj gliv vplivajo vlaga, temperatura, svetloba, hrana, zrak in vrednost pH.

Glive se lahko po lesu širijo na različne načine:

- po lumnih celic, kjer se širijo vzdolž lesnih vlaken,
- po parenhimskih celicah, kjer prehajajo v radialni smeri (strženovi trakovi),
- preko pikenj, kjer se širijo v radialni smeri,
- skozi odprtine, katere si naredijo same,
- skozi celično steno z mehansko silo (hifa se zoži in prodre skozi celično steno in nato se na drugi strani ponovno odebeli).

2.1.1 Glive razkrojevalke lesa

Glive razkrojevalke lesa, lahko les popolnoma uničijo. Po okužbi podgobje prodira v notranjost lesne mase in izloča encime, s katerimi razkrajajo glavne komponente lesa (lignin ali celulozo). Če gliva razkrajaja lignin, se okuženi les obarva belo in se ostanek lesa cepi v majhnih podolgovatih drobcih, takrat govorimo o beli trohnobi. Pri rjavi ali prizmatični trohnobi gliva razkrajaja celulozo in hemicelulozo, lignin kot ostanek lesne mase je rjave barve in se ob delovanju sile drobi v majhne kvadratne kose. V obeh primerih smo že prepoznali za kakršnokoli zaščito tako, da lahko takšen izdelek le še odstranimo ali skurimo.

2.1.2 Glive povzročiteljice obarvanja lesa

Do sedaj poznanih 400 različnih vrst gliv iz poddebla zaprtotrosnic (*Ascomycotina*) in nepopolnih gliv (*Fungi imperfecti*), ki povzročajo diskoloracije ali modrenje lesa.

Zaprtotrosnice povzročajo različna obarvanja lesa (modrenje, plesni), piravost ter mehko trohno (soft rot). Glive iz skupine *Fungi imperfecti* ali nepopolne glive pogosto povzročajo bolezni drevja. Vendar so vanjo uvrščene tudi tiste vrste, ki okužijo les in povzročajo različna površinska ali globinska obarvanja (modrenje, plesni), prav tako tudi mehko trohno. Najbolj pogosta izolirana gliva modrivka pri nas je *Aureobasidium pullulans*. Nekatero druge glive, ki povzročajo modrenje so še *Cladosporium herbarum*, *Alternaria tenuis*, *Stemphylium verrucolosum* in *Sclerophoma pithyophilla*.

Glive modrivke globinsko obarvajo beljavo iglavcev (predvsem bora in smreke) in nekaterih listavcev (topola, javorja, breze). V ugodnih pogojih proizvedejo glive modrivke dnevno 10^5 do 10^{10} trosov. Trosi nastajajo vse leto. Največ se jih razvije predvsem spomladi in jeseni, ko so klimatske razmere ugodne za njihovo preživetje. Takrat spore vzklijejo in hife hitro prodirajo po strženovih trakovih ter preko pikenj po celicah beljave (s površine v notranjost). Glive s pomočjo encimov razgrajujejo ekstraktivne organske snovi parenhimatskih celic beljave (beljakovine, škrob, sladkorji). Trosi se prenašajo po zraku (kjer lahko lebdiyo kar nekaj časa), z insekti, z vodo in z okuženim obdelovalnim orodjem, ki je v stiku s svežim lesom. Pri prenašanju trosov z insekti samica ob izleganju jajčec v les prinese trose, ki vzklijejo in so kasneje hrana lavri.

Optimalna temperatura za razvoj in rast gliv modrivk je med 22 in 27 °C. Optimalna vlaga lesa za razvoj je med 50 in 60 %. Če želimo preprečiti modrenje lesa po naravni poti, moramo zagotoviti naslednje pogoje. Temperatura naj bi bila pod 5 ali nad 40 °C, vlažnost lesa pa mora biti nižja od 23 ali višja od 160 %, relativna zračna vlažnost pa pod 70 %. Kisik potrebujejo v majhnih količinah, vendar je za razvoj nujno potreben. Različne drevesne vrste so različno odporne na razvoj gliv modrivk. Manj odporne drevesne vrste so tiste, ki imajo velik delež beljave s parenhimskimi celicami, iz katere glive črpajo hrano.

Glive, ki obarvajo les, ne povzročijo večjega poslabšanja mehanskih lastnosti lesa. Mehanske spremembe se odražajo v minimalnem zmanjšanju upogibne, natezne in tlačne trdnosti lesa ter trdote lesa. Le nekatere vrste modrivk bistveno zmanjšajo dinamično trdnost lesa, celo do 30 % (Benko, 1987). Med modrenjem se kemična sestava lesa bistveno ne spremeni. Zmanjša se delež škroba in drugih hranilnih snovi v lesu, zato se za 1 – 2 % zmanjša tudi masa lesa. Pri lesu, ki je okužen z glivami modrivkami, se poveča higroskopičnost. Največ škode povzročijo modrivke na sveže posekani hlodovini v gozdu in na skladišču, kakor tudi na ostalih vlažnih sortimentih. Okužijo lahko tudi iverje za izdelavo plošč in papirja, ter lakiran gradbeni in stavbni les. Pomodrelega lesa ne moremo vsestransko uporabiti.

Uporablja se za embalažo ali pri gradbeništvu (na delih, kjer se ne vidi), lahko se pa tudi uporablja v primeru, da lakiramo izdelke s pokrivnimi barvami. Redkeje se uporablja v lesni industriji za izdelavo pohištva.

Izdelki okuženi z glivami mehke trohnobe (soft rot) so neuporabni. Soft rot glive lahko okužijo stoječe drevo, hlodovino, žagan les in drogove. Odporna sta le macesen in hrast. Razkroj poteka s površine, kjer se razvije, v notranjost. Pogoji za razvoj so podobni modrivkam. Te glive razkrajajo celulozo in hemicelulozo ter delno lignin. Površina lesa se obarva temno in je sluzasta (mehka). Glive vplivajo na fizikalne in kemične lastnosti lesa in zmanjšajo dinamično trdnost. Zmanjšajo se tudi upogibna, natezna in tlačna trdnost.

Pri zaščiti lesa pred delovanjem gliv modrivk, moramo dobro načrtovati lesne konstrukcije in izvajati redno vzdrževanje tako, da izdelek ostane suh. Pri lesu na prostem, kjer je izpostavljen vlaženju, uporabimo vodoodbojna zaščitna sredstva, lahko pa tudi fungicid ter eno ali več plasti premaza za zunanjo uporabo (Williams in sod., 1996).

3 ZAŠČITA LESA

Zaščita lesa je interdisciplinarna veda, ki proučuje zaščitna sredstva ter učinkovite in racionalne ukrepe za povečanje trajnosti lesa in lesnih izdelkov. Za učinkovito zaščito lesa, moramo poznati anatomsko in kemično zgradbo lesa, lesne škodljivce ter druge škodljive vplive, kakor tudi kemične in nekemične postopke zaščite lesa. Pri kemični zaščiti si prizadevamo, da je zaščitno sredstvo čim cenejše in okolju prijazno, postopek pa enostaven in poceni. O zaščiti lesa lahko govorimo vse od poseka lesa v gozdu do njegove končne uporabe. Ker je les ves čas ogrožen, vendar v različnih fazah predelave različno intenzivno, so potrebni tudi različni zaščitni ukrepi (Pečenko, 1987). Če je le mogoče, naj bi se pri zaščiti lesa izogibali uporabi kemičnih zaščitnih sredstev - insekticidov in fungicidov. Nekemični ukrepi imajo prednost pred kemičnim, kar bo v prihodnosti še bolj aktualno, ko se bodo pogoji varstva okolja še poostriili. Okoljska ozaveščenost zahteva razvoj in uveljavljanje naravne zaščite ter raziskave novih, neškodljivih zaščitnih sredstev, ki bi delovala čim bolj selektivno na škodljivce, hkrati pa bi bila biološko razgradljiva (Pohleven in Petrič, 1992). Z ustreznimi naravnimi postopki lahko preprečimo ali pa vsaj upočasnimo proces propadanja lesa in s tem prihranimo znatna finančna sredstva. Zelo pomemben pa je tudi okoljski vidik naravne zaščite lesa. Trajnost lesa pa najbolj učinkovito podaljšamo s kemično zaščito.

Zaščitna sredstva za les proizvaja kemijska industrija in deluje različno na živa bitja. Kaj je strup in kaj ni, je precej težko definirati. Vsaka snov zaužita v dovolj velikih količinah deluje škodljivo. V majhnih količinah in koncentracijah pa lahko iste snovi delujejo celo kot zdravilo (Weissefeld, 1988).

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

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

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

3.1 NARAVNA ZAŠČITA LESA

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

3.1.1 Pravilno ravnanje z lesom

a.) Zaščita lesa v gozdu

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

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

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

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

V bližini takih skladišč proti insektom postavimo preventivne pasti, ki jih opremimo s fermonske vabo. S tem zmanjšujemo število podlubnikov.

b.) Pravilna zaščita na skladiščih

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

Da ne pride do poškodb, vršimo naslednje zaščitne ukrepe:

- Vhodna kontrola prispele hlodovine, kjer ugotavljamo okuženost lesa z glivami ali insekti. Poškodovan les najprej razrežemo in odstranimo na primerno mesto na skladišče ali v sušilnico.
- Po razžagovanju hlodovine sortimente zlagamo v zložaje, hlodovino pa v kupe. Ti morajo biti na podstavkih, pravilno razporejeni in ne preveč skupaj.
- Opravljamo higijenske preglede na samih skladiščih, ko ugotavljamo čistočo pod zložaji in odstranjujemo lubje, odpadke lesa. Poškodovan les najprej razrežemo in odpravimo.
- Skladišče mora biti postavljeno na suhem in zračnem prostoru. Urejen mora biti tudi odtok vode.
- Hlodovino lahko zaščitimo tudi z vlaženjem, ki mora biti konstantno in temeljito.
- Za zatiranje insektov uporabljamo lovne fermonske pasti.
- Še posebno pozornost moramo posvetiti požarni varnosti skladišča.

3.1.2 Konstrukcijske rešitve pri zaščiti lesa

Konstrukcijske rešitve pri vgrajenem lesu morajo biti takšne, da bo les čim bolj zaščiten pred zunanjimi vplivi in škodljivci. Pomembno je preprečiti vlaženje in direkten kontakt lesa z zemljo in vodo (podstavki, kvalitetna kritina, izolacija, odvod meteornih vod). Vgrajevanje nepoškodovanega in suhega lesa, kontrola vgrajenega lesa ter pregled lesnih izdelkov preden jih vnašamo v stavbo. To so osnovni ukrepi, ki jih izvajamo kadar govorimo o ustreznem ravnanju z lesom. Navedena zaščita spada med preventivne nekemične postopke. Lesne izdelke lahko ščitimo tudi naknadno, ko zaščito ponovimo z namenom obnovitve ali povečanje preventivnega učinka. S kurativno (represivno) zaščito pa skušamo uničiti lesne škodljivce, ki so že v lesu. Kurativna zaščita je bolj zahtevna in dražja. Pogosto nekemični ukrepi (sušenje, segrevanje) niso zadostni in je potrebno uporabiti kemična zaščitna sredstva še posebej takrat, kadar je izdelek vgrajen in ima nosilno funkcijo, njegova menjava pa ni mogoča.

3.1.3 Biotehnična zaščita lesa

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

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

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

3.1.4 Biološki načini zaščite

Pri biološko zaščiti uporabljamo naravne sovražnike lesnih insektov, kot so predatorji in zajedalci iz skupine žuželk, ter mikroorganizme (virusi, bakterije in glive), ki povzročajo bolezni. Prednost biološkega zatiranja je v tem, da so ti dejavniki v naravi že prisotni. Potrebno jih je le ugotoviti, podrobneje preučiti in jim omogočiti čim bolj ugodne pogoje za razvoj na lesnih škodljivcih. Pri glivah so za zaščito lesa zanimivi predvsem antagonistični odnosi med samimi glivami, ali glivami in bakterijami. Les okužimo z glivami ali bakterijami, ki ne razgrajujejo lesa, hkrati pa onemogočijo razvoj pravih razkrojevalkam in nekaterim insektom. Z biološkimi metodami zaščite moramo zelo pazljivo posegati v naravo, saj lahko tudi na ta način povzročimo nezaželene okoljske spremembe (Pohleven in Petrič, 1992).

3.2 KEMIČNA ZAŠČITA LESA

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

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

- postopkih proizvodnje zaščitnih sredstev,
- postopkih zaščite lesa,
- uporabi zaščitenega lesa,
- odlaganju odpadnega zaščitenega lesa.

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

- že v majhnih količinah deluje toksično na lesne škodljivce, ne pa tudi na ljudi, živali in okolje,
- je brez močnega vonja,
- prodira globoko v les in se iz njega ne izpari,
- v les prodira v zadostnih količinah,
- se enakomerno porazdeli po lesu,
- omogoča nadaljno površinsko obdelavo,
- ne poškoduje ali obarva kovin, stekla, keramike, embalaže,
- ne vzvišuje vnetljivost lesa,
- ne razpada na škodljive pline,
- ima preprosto uporabo,
- se suši brez ostankov na površini
- ne rosi površine,
- je stabilen in ima dolgotrajno delovanje (v določenih primerih pa zadostuje kratkotrajno),
- na voljo je v zadostnih količinah in po taki ceni, ki ekonomsko upravičuje zaščito lesa,
- da je uničenje odpadnega in odsluženega zaščitenega lesa enostavno in poceni.

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

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

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

Globina prodora zaščitnega sredstva v lesu je odvisna od:

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

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

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

3.2.1 Razvrstitev kemičnih zaščitnih sredstev za les

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

Kemijska sredstva ločimo na anorganska in organska. Z vidika obremenitve okolja pa med klasična in novejša.

3.2.1.1 Anorganska kemična zaščitna sredstva

So topna v vodi, ki je najdostopnejše topilo. Sem spadajo številne anorganske soli. Najbolj razširjena so sredstva na osnovi bora, bakra, arzena in kroma. Pogosti pripravki na osnovi anorganskih spojin so: CCA, CCB, CCF, CF, CFA, ACA. Arzenovi biocidi so pri nas prepovedani, uporaba kromovih spojin pa je omejena.

Prednosti anorganskih zaščitnih sredstev so:

- so v trdi obliki,
- topni v vodi,
- brez vonja,
- nekatere soli so po fiksaciji za človeka neškodljive,
- ne zvišujejo vnetljivost lesa,
- lahko jih uporabljamo za zaščito vlažnega in suhega lesa po vseh znanih postopkih impregniranja,
- njihovo penetracijo lahko določamo s preprostimi kemičnimi metodami,

- površina lesa je po impregnaciji suha in čista,
- večina soli se po fiksaciji ne izpira.

Pomanjkljivosti anorganskih zaščitnih sredstev pa so:

- pri impregnaciji z vodnimi zaščitnimi sredstvi les nabreka in se po sušenju lahko deformira in razpoka,
- po impregnaciji je potrebno les, impregniran s CCA in CCB solmi, štiri tedne skladiščiti, da se sredstvo v njem fiksira,
- nekatere snovi spremenijo naravno barvo lesa,
- po uporabi zaščiten les spada med posebne odpadke in je potreben poseben postopek za njegovo uničenje.

3.2.1.2 Organska kemična zaščitna sredstva za les

Organska kemična zaščitna sredstva predstavljajo skupino biocidov, topnih v organskih topilih. Mednje uvrščamo eno najstarejših industrijskih zaščitnih sredstev kreozotno olje, naftenate, lindan in novejša organska kemična zaščitna sredstva, ki so manj nevarna za okolje kot so: piretroidi, triazoli, izotiazoloni, karbamati, alkilamonijeve spojine, fluorofosfati, tetrakloroizoftalonitril, silafluofen, tolylfluamid...

Prednosti organskih sredstev za zaščito lesa so:

- primerna so za vse postopke zaščite, tudi preproste, zato jih pogosto uporabljamo za zaščito stavbnega pohištva,
- selektivno delujejo na posameznega škodljivca.

Pomankljivosti organskih sredstev za zaščito lesa so:

- so draga, zaradi organskih topil in aktivne komponente
- običajno imajo močan vonj po topilih,
- so vnetljiva in lahko zvišujejo gorljivost lesa.

3.3 ZAŠČITA LESA DANES

Kemična zaščita lesa v zadnjem času doživlja temeljite spremembe saj predstavlja tudi potencialno nevarnost za okolje. Tako je poleg učinkovitosti potrebno zaščitna sredstva ovrednotiti z vidika obremenitve okolja. Med nezaželena ali celo prepovedana zaščitna sredstva spadajo sredstva, ki vsebujejo krom, arzen, pentaklorofenol, lindan, endosulfan, kreozotna olja in organokositrove spojine (Pohleven in Petrič, 1992).

Za smotrno zaščito si pomagamo s standardi SIST EN 335/1 in 2 (1995), ki prikazuje razrede izpostavitve pri uporabi lesnega izdelka. Usmerja nas pri izbiri ustreznega zaščitnega sredstva s katerim zaščitimo izdelke proti točno določenemu škodljivcu (insektom ali glivam). Izdelke, ki so v stiku z zemljo ali vodo naj bi ščitili z najbolj učinkovitimi biocidi (preglednica 1).

Preglednica 1: Razredi ogroženosti lesa glede na izpostavitve ter možni škodljivci (SIST EN 335/1, 1995)

Izpostavitveni razred	Mesto uporabe in vlažnost	Ogroženost zaradi			
		Insekti	Glive	Izpiranje	Modrivke
1.	Nad tlemi, pokrit – stalno suho (pod 20 %)	+	-	-	-
2.	Nad tlemi, pokrit – občasno vlaženje (okoli 20 %)	+	+	-	-
3.	Nad tlemi, nepokrit – pogosto vlaženje (okoli 20 %)	+	+	+	+/-
4.	V tleh ali vodi – stalno vlaženje (vedno nad 20 %)	+	+	+	+
5.	V morski vodi (stalno nad 20 %)	+	-	+	-

Na trajnost lesnih izdelkov zelo vpliva način uporabe oziroma vgraditve, zato način zaščite vedno izberemo glede na vrsto lesa ter namen in mesto uporabe lesnega izdelka. Na bolj ogroženih mestih uporabe izberemo les odpornejših drevesnih vrst. Na izbiro postopka in sredstva za zaščito lesa ima velik vpliv primerna cena pripravka. Nova okoljska sprejemljivejša in zdravju manj škodljiva sredstva, se v ceni še vedno težko primerjajo s klasičnimi, že utečenimi pripravki. Raziskave o učinkovitosti novo razvitih kemičnih sredstev so drage, zato je uvajanje novih aktivnih komponent, ki so primernejše in okolju prijaznejše s tega vidika oteženo, ali pa traja dalj časa.

3.4 ZAŠČITA LESA S POSTOPKOM MODIFIKACIJE

Modifikacija lesa je najnovejši postopek, pri katerem želimo s pomočjo okolju prijaznih metod zaščititi les. Pri postopku modifikacije lesa se lesni masi spremeni struktura osnovnih gradnikov ali polimerov (celuloze, hemiceluloze, lignin) v celični steni. S spremembo strukture na molekularnem nivoju spremenimo lastnosti lesa. S tem mu izboljšamo odpornost proti lesnim škodljivcem in povečamo dimenzijsko ter UV stabilnost.

Prvi postopki termične modifikacije lesa in modifikacije lesa z določenimi reagenti so bili omenjeni že leta 1930, estrenje lesa pa leta 1961 (Goldstein in sod., 1961).

3.4.1 Lastnosti modificiranega lesa

Doslej je bilo največ raziskav usmerjenih v izboljšavo dimenzijske stabilnosti. Ostale lastnosti, kot so: biološka in kemična odpornost, odpornost na vremenske vplive in druga sredstva, ki pa še niso raziskana v takšnem obsegu.

3.4.1.1 Dimenzijska stabilnost

Les je higroskopen material, saj hidroksilne skupine v lesnem tkivu vežejo oziroma tvorijo vodikove vezi z molekulami vode. Povečana vlažnost ali direkten stik z vodo povzroči nabrekanje, sušenje pa krčenje celične stene. Takšne spremembe dimenzij so nezaželene, ker povzročajo razpoke lesnega tkiva, mesto vdora škodljivcev in vode, odstopanje premazov, popuščanje lepljenih spojev ter krivljenje lesa.

Z blokado ali z zamenjavo hidroksilnih skupin lesnih polimerov s hidrofobnimi funkcionalnimi skupinami s postopkom modifikacije lesa zmanjšamo količino adsorbirane vode. Blokado nabrekanja lahko povzročimo z zapolnitvijo praznih prostorov v celicah in tako preprečimo vdor molekul vode. Na tak način postane modificiran les manj higroskopen in se manj odziva na spremembe klime (Guna, 2003).

Problem kemične modifikacije lesa, kjer uporabljamo reagent, katerega molekule so večje od molekule vode je, da reagent ne doseže vseh reaktivnih hidroksilnih skupin, ki so dovzetne za vezavo molekul vode in s tem prepreči stopnjo modifikacije ter posredno stabilizacijo lesa (Goldstein in sod., 1961).

3.4.1.2 Odpornost proti glivam in insektom

Pri modifikaciji dosežemo zaščito proti glivam in insektom na dva načina, ki pa sta neškodljiva za okolje. Prvi način je z zasedenostjo hidroksilnih skupin v celični steni, kar zmanjša adsorbcijo vode in les ne doseže primerne vlažnosti za razvoj gliv. Drug način je s spremembo lesnih polimerov med postopkom modifikacije in tako postanejo specifični encimi, ki jih škodljivci izločajo za razgradnjo lesnega tkiva, neučinkoviti.

Beljava borovine modificirana z izocianati je odporna proti glivi *Gloeophyllum trabeum*, povzročiteljici rjave trohnobe (Chen, 1992). Rezultat estrenja lesa z epoksidi se tudi odlikuje z odpornostjo lesa proti trohnjenju (Matsuda, 1993) ter proti termitom in ladijski svedrovki (Rowell in sod., 1979).

Acetiliran les je zelo odporen proti beli, rjavi in mehki trohnobi (Takanashi in sod., 1989, Beckers in sod., 1994, Nilson in sod., 1998). Manj odporen je proti glivam modrivkam in piravosti (Beckers in sod., 1994) ter proti ladijski svedrovki (Johnson in Rowell, 1988).

Modifikacija lesa z aldehydi glutarne kisline je odlična zaščita proti lesni glivi bele trohnobe (*Trametes versicolor*) in proti povzročiteljici rjave trohnobe (*Tyromyces palustris*), tudi pri zelo majhni (5 %) koncentraciji reagenta (Yusuf in sod., 1994).

S prirejenimi postopki oksidacije je modificirana bukovina popolnoma odporna proti beli in rjavi trohnobi, modificirana borovina pa postane odporna proti vsem lesnim glivam (Goethals in Stevens, 1994)

3.4.1.3 Vremenski vplivi

Izpostavljenost nezaščenega lesa abiotičnim dejavnikom (voda, svetloba, temperatura, kisik) ima za posledico razpoke površine, krčenje in nabrekanje, spremembo barve, razgradnjo lignina ter druge poškodbe. Modifikacija pozitivno vpliva na odpornost lesa proti vremenskim vplivom, zaradi izboljšane dimenzijske stabilnosti (manj razpok, manjše krčenje in nabrekanje).

Negativni vpliv kratkovalovnega sončnega sevanja povzroči interakcije fotonov s polimernimi komponentami. Od vseh komponent v lesu je najbolj občutljiv lignin, ki najhitreje oksidira in se razgradi. Razpad lignina povzroči popuščanje vezivnosti in diskoloracijo. V končni fazi pride do izgube mase in erozije površine.

Acetiliranemu lesu se izboljša odpornost proti fotodegradaciji, vendar le za krajši čas (Placket in sod., 1992, Dunningham in sod., 1992). Acetiliran les tako ni bistveno bolj odporen na fotodegradacijo. S kombinacijo acetiliranja in polnjenja lumnov celic z metil metakrilatom pa izboljšamo odpornost lesa proti degradaciji lignina z UV žarki (Hon, 1995).

3.4.1.4 Ognjeodpornost

Kemična modifikacija lesa običajno ne vpliva na ognjeodpornost lesa. Termično modificiran les, kateremu se pri postopku poškoduje struktura površine, je hitreje vnetljiv v primerjavi s termično neobdelanim lesom (Patzelt in sod., 2002).

3.4.1.5 Mehanske lastnosti

Modifikacija lesa lahko izboljša ali poslabša mehanske lastnosti lesa. To je odvisno predvsem od postopka in kemičnega reagenta. Razlike lahko razložimo na več načinov. Velik vpliv na mehanske lastnosti ima vlažnost lesa. S postopkom modifikacije vplivamo na nižjo vsebnost vode v lesu, ko je v ravnovesnem stanju. Z nekaterimi postopki modifikacije vnesemo v les dodatno maso, ki zveča gostoto ta pa mehansko odpornost. Kislinska in temperaturna degradacija lesnega tkiva, ki se pojavita pri nekaterih postopkih, poslabšata upogibno trdnost lesa in modul elastičnosti.

Acetiliran les nabrekne in ima glede na prerez manj vlaken, kar je vzrok za znižano strižno trdnost (Militz, 1991). Modifikacija z epoksidi znižuje mehanske lastnosti lesa (Normito in sod., 1992).

Stopnja polimerizacije lesne celuloze DP (Degree of Polymerization) znaša od 7000 do 15000, ta vrednost pa pada s kemično, termično obdelavo in s staranjem (Fengel in Wegner, 1989). Višja vrednost DP pomeni boljše mehanske lastnosti celuloznega materiala (Hon in Shiraishi, 1991).

3.4.1.6 Akustične lastnosti

Akustične lastnosti so najpomembnejši dejavnik pri izbiri lesa za izdelavo glasbil. Na te pa negativno vplivajo spremembe vlažnosti lesa in slaba dimenzijska stabilnost. S povečano dimenzijsko stabilnostjo acetiliranega lesa je vpliv vlažnosti na akustične lastnosti zmanjšan (Norimoto, 2001). Prav tako je stabilizirana resonančna frekvenca, ki vpliva na oddan ton inštrumenta, ki je izdelan iz acetiliranega lesa (Yano in Minato, 1993).

3.4.1.7 Vpliv kemične modifikacije lesa na lastnosti lepilnega spoja

Nezadovoljive interakcije med lepilom in lepilno površino lesa ter spremembe dimenzij lesa zaradi sprememb vlažnosti lesa sta najpogostejša vzroka popustitve lepilnih vezi.

Večina industrijskih lepil vsebuje velik delež vode, katera omogoča penetracijo lepilne mešanice v les. Z modifikacijo lesa z anhidridom očetne kisline negativno vplivamo na lepilni spoj. Površina acetiliranega lesa je bolj hidrofobna, zato predstavlja omočitev z lepili z velikim deležem vode, problem (Rowell, 1995).

Nanos lepila na lepilne ploskve lesa pomeni navlaževanje lesa. Ob sušenju lepilne mešanice pa pride v lesu do krčenja. Krčenje povzroča porušitev vezi med lesom in lepilom, zaradi različnega koeficienta krčenja lesa ter lepila. Podobno velja, če navlažujemo lepljence, kjer je lepilni spoj že otrdel. Vlaga v lesu povzroča spremembe dimenzij, katere lepilni spoj določenih lepil ne prenaša. Vlaga v lesu lahko povzroči tudi hidrolizo lepil na osnovi urea-formaldehidnih smol, zmanjša molsko maso lepilne smole in s tem negativno vpliva na lepilne lastnosti. Okužba z glivami spremeni pH lesa in pri nekaterih lepilih poslabša lepilne lastnosti.

3.4.2 Načini modifikacije lesa

Glede na postopek spremembe strukture lesnih polimerov, obstajajo trije glavni načini modifikacije lesa:

- termična modifikacija lesa
- encimska modifikacija lesa
- kemična modifikacija lesa

3.4.2.1 Termična modifikacija lesa

S segrevanjem lesa, pri temperaturi med 150 in 260 °C brez prisotnosti kisika spremenimo osnovno molekularno strukturo lesa. Pri tem pride do delne depolimerizacije polimerov v celični steni in do preoblikovanja polimerov. Les tako postane odpornejši in dimenzijsko stabilnejši, vendar je mehansko oslabljen. Prisotnost kisika med postopkom segrevanja lahko zelo poškoduje celulozo. S tem se zmanjšajo mehanske lastnosti lesa.

3.4.2.1.1 Parametri termične modifikacije lesa

Lastnosti termične modifikacije lesa je odvisna od različnih parametrov, kot so: vrsta lesa, vlažnost lesa, čas trajanja procesa, končna temperatura, vrsta in tlak grelnega medija.

Kot grelni medij se uporablja dušik, vodna para ali razna rastlinska olja. Pri uporabi rastlinskega olja se med postopkom modifikacije nanj kemijsko veže preostali in nastali kisik (Sailer in Rapp, 2000; Rapp in Sailer, 2001; Rep in Pohleven, 2001).

S podaljševanjem trajanja procesa modifikacije lesa se povečuje dimenzijska stabilnost in zmanjšujejo se mehanske lastnosti ter gostota lesa. Prav tako se pri daljšem trajanju procesa spremeni barva in sijaj lesa (Patzelt in sod., 2002).

Pri višjih temperaturah lahko pride, ne samo do razgradnje hemiceluloze temveč tudi do delne razgradnje lignina (Feist in Sell, 1987).

3.4.2.1.2 Lastnosti modificiranega lesa

3.4.2.1.2.1 Dimenzijska stabilnost

Sprememba fizikalnih lastnosti lesa je odvisna predvsem od razgradnje hemiceluloze. Deformacijo lesa, ki nastane kot posledica vlaženja in sušenja lasa, lahko s postopkom termične modifikacije zmanjšamo tudi do 80 %, adsorbcijo vode pa do 70 %. Do zmanjšanje adsorbcije pride zaradi nižje gostote ali zaradi spremenjene kemijske strukture modificiranega lesa (Patzelt in sod., 2002).

3.4.2.1.2.2 Mehanske lastnosti

S povečevanjem temperature pri postopku modifikacije, se zmanjšujejo mehanske lastnosti tako v vzdolžni smeri kot tudi v prečni (Feist in Sell, 1987). Odpornost na udarce se pri modificiranem lesu zmanjša za 60 % (Sinn in sod., 2002).

3.4.2.1.2.3 Barvne spremembe

Sprememba barve modificiranega lesa je odvisna od temperature, začetne vlažnosti lesa in časa trajanja modifikacije. Les se obarva temneje, če je temperatura višja in če je trajanje procesa daljše. Zaradi delovanja UV žarkov se barva modificiranega lesa s časoma spremeni (Rapp in Seifert, 2001).

3.4.2.1.2.4 Izguba mase

S povečano začetno vlažnostjo lesa, temperaturo in časa trajanja proces modifikacije, proporcionalno prihaja do povečanja izgube lesne mase (Patzelt in sod., 2002).

3.4.2.1.2.5 Biološka odpornost

Odpornost lesa je večja, če ga modificiramo v rastlinskem olju, kot na zraku (Sailer in Rappa, 2000). Les zaščiten s termično modifikacijo je odpornejši na plesni in glive modrivke. Razlog tega je zmanjšanje sladkorja, ki razpade in kemična sprememba vsebnosti parenhimskih celic tako, da plesni in glive modrivke ne prepoznajo novo strukturo in niso tako učinkovite.

3.4.2.1.2.6 Vremenski vplivi

Odpornost modificiranega lesa proti vremenskim vplivom je večja, kot pri ne modificiranem (Sinn in sod., 2002).

3.4.2.1.2.7 Ognjeodpornost

S povečevanjem stopnje modifikacije se zmanjšuje ognjeodpornost modificiranega lesa (Patzelt in sod., 2002).

3.4.2.2 Encimska modifikacija lesa

Modifikacija lesa z encimi je zaenkrat najmanj raziskano področje. S pomočjo encimov lahko spremenimo osnovno molekularno strukturo lesa. Encim lakaza na primer spremeni

strukturo lignina in s povečanjem reaktivnih mest ugodno vpliva na lastnosti pri vročem stiskanju lesnih vlaken in tako nastane nova molekulska struktura celične stene.

3.4.2.3 Kemična modifikacija lesa

Pri kemični modifikaciji lesa poteče reakcija med kemičnim reagentom in komponentami lesnih polimerov. Med reagentom in lesnimi polimeri nastane kovalentna vez. Večina reagentov reagira s hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov. Polimerne strukture v celični steni in nosilci reakcij, hidroksilne skupine, pogojujejo mehanske in kemične lastnosti kot so adsorpcija ter desorpcija vode, nabrekanje in krčenje ter posredno odpornost na škodljivce in odpornost lesa proti abiotični razgradnji z UV žarki. S spremembo molekulske strukture polimerov, predvsem z zamenjavo ali blokado hidroksilnih skupin, se spremenijo svojstva lesa. Lastnosti kemično modificiranega lesa so odvisne od vrste reakcije med kemičnim sredstvom in lesom, od reagenta, stopnje polimerizacije in navzema ter porazdelitev reagenta v lesu.

3.4.2.3.1 Tipi kemične modifikacije so

Glede na tvorbo vezi pri postopku kemične modifikacije lesa med hidroksilnimi skupinami polimerov in reagentom delimo kemično modifikacijo lesa na več tipov:

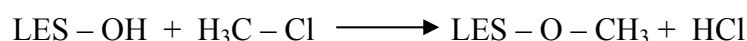
- etrenje
- estrenje
- sililiranje
- oksidacija

3.4.2.3.1.1 Etrenje

- benziliranje
- alkiliranje
- cianoetiliranje
- hidroksimetiliranje
- etrenje z epoksidi

Primer:

Pri reakciji alkilhalogenidi, aldehidi, ketoni in hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov pride do tvorbe eterske vezi (slika 1).



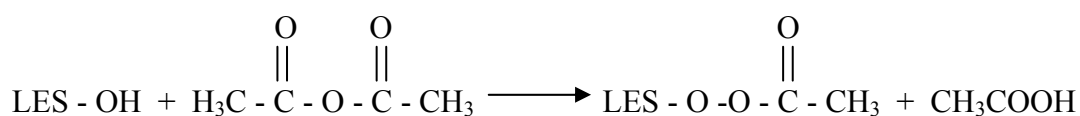
Slika 1: Etrenje lesa

3.4.2.3.1.2 Estrenje

- aciliranje z anhidridom očetne kisline ali ketonom
- aciliranje z višjimi alifatskimi kislinami in njihovimi anhidridi
- aciliranje z anhidridi dikarboksilnih kislin
- toziliranje

Primer:

Produkti reakcij lesnih polimerov s karboksilnimi kislinami ali z njihovimi derivati teh kislin so estri. Estrske vezi so podvržene hidrolizi s kislinami in bazami (slika 2).



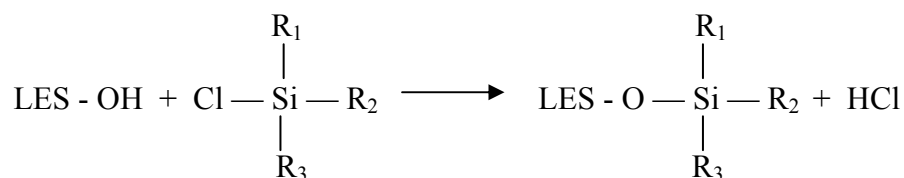
Slika 2: Acetiliranje lesa

Esterska vez nastane tudi pri reakcijah z izocianati (uretani) in pri reakcijah z derivati sulfonskih kislin, kot je toziliranje.

3.4.2.3.1.3 Sililiranje

Primer:

Nekatere odporne drevesne vrste vsebujejo veliko organosilicijevih spojin in na osnovi vsebnosti teh snovi se je razvilo sililiranje lesa. Reagent alkil-halogen-silan reagira s hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov (slika 3).



Slika 3: Sililiranje lesa

V zadnjih letih je bilo za modifikacijo lesa uporabljenih veliko različnih silikonov. Ti pripravki zahtevajo za obdelavo različne tehnike in postopke, s katerimi dobimo različne spremembe in lastnosti lesa.

Silikati, ki sestavljajo 25 % zemeljske skorje (Römpp, 1995), je drugi najpogostejši zemeljski element za kisikom. V naravi ga najdemo v obliki mineralnih silikatov (soli in silicijeva kislina), ki v glavnem sestoji iz polimernega SiO₂ (mSiO₂ × nH₂O ali [Si(OH)₄]).

Ločimo dve različni strukturi silikatov:

- kristalna struktura, ki jo največkrat najdemo v mineralih kremenca
- amorfna struktura, ki jo največkrat najdemo v suhem opalu ali v močno onesnaženih gelih kremenca

Sestava siliciranega lesa je naraven proces (Furuno, 1986a; 1986b, 1988; Selmeier, 1990), ki poteka v več milijonov let trajajočem procesu v zemlji. Les se počasi prepoji s silicijevo kislino.

3.4.2.3.1.4 Oksidacija

Oksidacija lesa izvedemo z uporabo natrijevega jodata (VII) (NaIO_4) ali kislina, ki vsebujejo IO_4 skupino. Postopek poteka z 1 – 3 % vodno raztopino teh kemikalij. Rezultat je modificiran les z zmanjšano možnostjo oksidacije polimerov celične stene lesa.

3.4.2.3.2 Parametri kemične modifikacije lesa

Uspešnost kemične modifikacije lesa ovrednotimo s stopnjo modifikacije, ki je odvisna od naslednjih parametrov:

- drevesne vrste,
- vlažnosti lesa,
- trajanja procesa,
- temperature,
- katalizatorjev reakcije,
- navzem reagenta.

a.) Drevesna vrsta

Odločilna parametra pri drevesni vrsti sta permeabilnost in kemična sestava lesnega tkiva od česar je odvisna stopnja polimerizacije. Zato modifikacijo ene drevesne vrste ne moremo posploševati na vse vrste lesa. Za modifikacijo so pomembni prevodni elementi kot so traheje, traheide, strženovi trakovi in osni parenhim. Pomembno je tudi razmerje med tangencialno in vzdolžno prevodnostjo, ki je pri iglavcih med 1:500 in 1:80 000. Radialna prevodnost pa je z vzdolžno v razmerju 1:15 do 1:50 000. Variabilnost v radialni smeri pojasnimo z razlikami v prevodnosti radialno potekajočih trakov. Tangencialna prevodnost pa je odvisna od stanja pikenj v radialnih stenah, kjer je njihova gostota največja (Gorišek, 1994). Drevesne vrste, za katere je značilna večja prevodnost (npr. beljava bora), so primernejša za modifikacijo, ker ima v topilu raztopljen reagent lažji dostop do celičnih sten in tako do lesnih polimerov.

Ekstraktivne snovi v lesu lahko preprečijo potek reakcije ter nastanek vezi med reagentom in lesnimi polimeri. Ekstraktivi lahko reagirajo z reagentom in tako znižajo stopnjo modifikacije oziroma navzem sredstva. Vplivajo lahko tudi na pH vrednost sredstva in s tem onemogočijo reakcijo.

b.) Vsebnost vode v lesu

Pri nekaterih postopkih kemične modifikacije je pomembna tudi vsebnost vode v lesu. V primeru toziliranja lesa je potrebno pred postopkom odstraniti vodo (prosto in vezano) iz lesa. Med reagentom in vodo namreč lahko poteče reakcija, zato porabimo več reagenta, poleg tega pa nastanejo tudi kisli stranski produkti reakcije, ki negativno vplivajo na končni rezultat. Na drugi strani pa se soočamo s tvorbo številnih vodikovih vezi, zaradi skrčenja mreže celuloznih polimerov pri sušenju lesa pod 3 % vsebnosti vode. Vezi nato potrebujejo določeno energijo za razdvojitev, preden lahko sploh poteče reakcija modifikacije na preostalih hidroksilnih skupinah teh polimerov. Proces modifikacije tako potrebuje manj energije in hitreje poteče na lesnem tkivu, če le-ta vsebuje 3 do 8 % vode (Goldstein in sod., 1961).

c.) Trajanje modifikacije lesa

Trajanje postopka modifikacije lesa je odvisno od poteka in zaključka kemične reakcije med reagentom ter komponentami celične stene. Na trajanje postopka vpliva mnogo dejavnikov kot so: prevodnost in kemična sestava drevesne vrste, debelina vzorcev, topilo in reagent, katalizatorji, pogoji med modifikacijo (tlak, temperatura). V nekaterih primerih je čas modifikacije do 24 ur. Največ raziskav v zvezi z optimizacijo časa pa je bilo doslej opravljenih pri acetiliranju, kjer so odkrili najintenzivnejšo tvorbo vezi v prvih desetih minutah (Rowell in sod., 1990).

d.) Temperatura

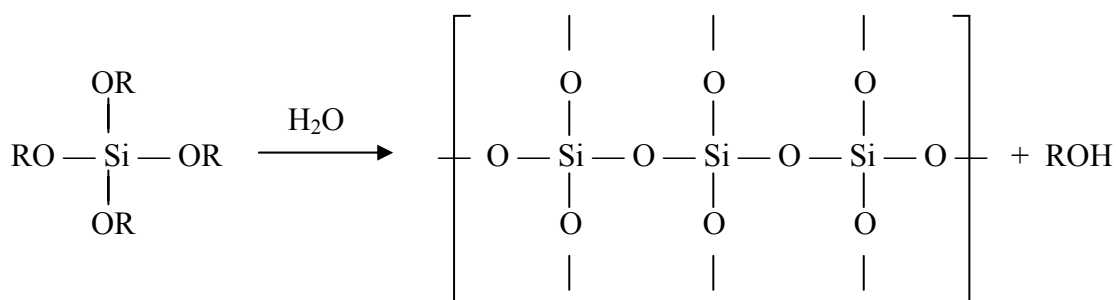
Kemične reakcije s hidroksilnimi skupinami potekajo hitreje pri temperaturi od 70 do 120 °C. Pri tem dovedemo več energije v postopek reakcije in znižamo viskoznost raztopine reagenta. Temperatura 140 °C predstavlja mejo, pri kateri pride do degradacije lesnih polimerov, še posebej ob prisotnosti kislinskih katalizatorjev ali kislinskih stranskih produktov modifikacije. Pri zvišanem tlakom lahko uporabimo temperaturo tudi nad 120 °C in tako še pospešimo reakcijo modifikacije (Goldstein in sod., 1961).

e.) Katalizator

S pomočjo katalizatorjev lahko v nekaterih primerih pospešimo potek reakcije med reagentom in komponentami celične stene. Večina kemičnih modifikacij lesa poteka pod vplivom katalizatorjev. Vrsta katalizatorjev je odvisna od reakcije in uporabljenega reagenta. Nekateri imajo vlogo vezanja vode iz hidroksilnih skupin lesa ali iz raztopine kemičnega reagenta, katera ovira reakcijo in tvorbo vezi.

Katalizator lahko včasih zamenjamo s povišanjem temperature med procesom modifikacije. Z uporabo katalizatorjev tako lahko postopek modifikacije poteka pri nižji temperaturi. To je še posebej pomembno v primerih, če ta negativno vpliva na produkt. Dodatek katalizatorja lahko zmanjša porabo kemičnega sredstva ali pa omogoči aktiviranje manj reaktivnih sekundarnih hidroksilnih skupin na celulozi (Yamamura in sod., 2001).

3.4.3 Modifikacija s silicijevimi spojinami



Slika 4: Reakcija med tetraalkoksisilani in vodo ter dodatna polimerizacija v obliko SiO₂ sol-gel omrežja (Mai in Militz, 2004a)

Les lahko s silicijevimi spojinami modificiramo v celoti ali le površinsko. Za popolno zaščito lesa uporabljamo organske spojine silicija, ki se v večini primerov uporablja v kombinaciji s tetraalkoksisilani, kot tudi s klorosilani in trimetilsilil derivati. Pri površinski zaščiti lesa se uporablja modifikacija s plazmo ali mikroemulzijo.

Modifikaciji lesa s silicijevimi spojinami temelji na kondenzaciji silicijeve kisline ali hidrolize in kondenzacije s tetraalkoksisilani (Saka in sod., 1992).

Lesu, modificiranemu s silicijevimi spojinami, se poveča dimenzijska stabilnost, izboljša požarna zaščita (z dodajanjem borovih soli jo lahko še povečamo). Pomembna lastnost modificiranega lesa je njegova vodoodbojnost. Sililiran les je tudi dober izolator, ker ima visoko toplotno stabilnost.

Vpliv silicijevih spojin na zdravje ljudi je najboljše opisan pri polidimetilsiloksanu (PDMS). PDMS ne draži človeške ali živalske kože. Pri daljšem izpostavljanju ne pride do zastrupitve. Silikoni ne vplivajo in ne uničujejo ekosistema (Marquardt in Schafer, 1994).

S silicijevimi spojinami modificiran les je, zaradi svoje odlične vodoodbojnosti in odpornosti na vremenske razmere, lahko uvrščen v tretji razred izpostavitve. Za izboljšajne odpornosti zaščitenega lesa proti glivam mu pogosto dodajajo še različne biocide.

4 MATERIAL IN METODE

4.1 MATERIALI

4.1.1 Vzorci lesa

Vzorci lesa so bili izdelani iz beljave bora (*Pinus sylvestris*). Standard SIST EN 152 (1988) predpisuje, da smemo uporabljati les iz debla več kot meter nad zemljo in do metra pod krošnjo. Material za testiranje ne sme imeti manj kot 2,5 in več kot 8 letnic na cm. V posameznem vzorcu pa je lahko samo do 30 % jedrovine. Predhodno ni smel biti okužen z glivami, potopljen v vodi ali izpostavljen izpiranju. Pri sušenju se ga ne sme segreti preko 60 °C. Dimenzije vzorcev so bile 90 × 40 × 10 mm.

Vzorci so bili zaščiteni s postopkom kemične modifikacije z različnimi silicijevimi reagenti. Modificirane vzorce smo dobili iz Inštituta za biologijo in tehnologijo lesa v Göttingenu (Nemčija), v sklopu sodelovanja na projektu Hidrophob. Zato točna sestava reagentov ni opisana, ker je deklarirana kot poslovna skrivnost. Reagenti so bili na osnovi silikonov s koncentracijo 0,5, 5 in 30 % (preglednica 2).

Preglednica 2: Uporabljeni reagenti za kemično modifikacijo lesa

	Zaščitno sredstvo	Koncentracija
1	Woodbliss	1:3
2	Silikonate 1	5 %
3	Silikon 1	5%
4	Silikon 2	5 %
5	Silikon 3	5 %
6	Silikon 4	5 %
7	Silikon 5	5 %
8	Silikon 6	5 %
9	Silikon 7	0,5 %
10	Silikon 8	30 %
11	Kontrolni nezaščiteni	/

4.1.2 Testne glive

Za preizkus učinkovitosti modifikacije lesa proti glivam modrivkam, smo uporabili dve vrsti gliv modrivk, kot predvideva standard:

- *Aureobasidium pullulans* (de Barry) Arnaud
ZIM L060 KPZL 103(BFWS), 1980
Medij PDA/Parafin
- *Sclerophoma pithyophilla* (Corda) Hohn
ZIM L070 KPZL 115 (BFWS), 1980
Medij PDA/Parafin

Izbrani vrsti gliv smo dobili iz banke glivnih kultur na Biotehniški fakulteti - Oddelka za lesarstvo - Katedri za patologijo in zaščito lesa. Pred uporabo smo kulturij micelija večkrat precepili na krompirjev glukozni agar. Inokulacija je potekala pod sterilnimi pogoji v brezprašni komori. V sterilizirane petrijevke smo nalili vroče hranilno gojišče, da je pokrilo dno. Na strjeno gojišče smo vstavili cepiče. Petrijevke smo zatesnili s polietilensko folijo in jih za štirinajst dni postavili v rastno komoro. Ko je micelij prerasel podlago, smo pripravili tekoči hranilni medij v skladu z zahtevami standarda SIST EN 152 (1988).

4.2 METODE

4.2.1 Standardna metoda SIST EN 152

4.2.1.1 Priprava tekočega hranilnega gojišča

Odmerili smo 2000 mL destilirane vode in v njej raztopili 40 g koncentriranega sladnega ekstrakta. Dodali smo 240 mL 1 M raztopine NaOH, 780 mL 0,1 M HCl ter 25 g citronske kisline – monohidrata. pH hranilne raztopine je po korigiranju z dodatkom hidroksida ali kisline dosegel zahtevano vrednost 4,2.

4.2.1.2 Inokulacija hranilnega gojišča

Hranilno raztopino smo prelili v 12 sterilnih 500 mL erlenmajeric, jih zaprli s aluminijasto folijo in 20 minut sterilizirali pri 121 °C oziroma tlaku 1,5 bara. Zatem smo ga inokulirali s kulturo micelija glive *Aureobasidium pulluans* ali s kulturo *Sclerophoma pithyophilla*. Velikost cepiča je bila okrog 1 cm². Da ni prišlo do okužbe, je delo potekalo v sterilnih pogojih, v brezprašni komori z ustrezno filtracijo zraka. Lanceto in vrat erlenmajeric smo obžigali nad gorilnikom. Erlenmajeric smo zaprli z aluminijasto folijo in zatesnili z gunicami, ter namestili na stresalnik, kjer sta glivi preraščali štiri dni ob konstantnem stresanju 80 obratov/minuto. Temperatura v prostoru je bila 25 °C, kar je ustrezala rasti gliv. Po štirih dneh je raztopina potemnela, ker so glive tvorile trose. Raztopine smo v brezprašni komori prefiltrirali skozi sterilno gazo in zmešali skupaj obe gojišči s spori. Tako smo dobili suspenzijo spor testnih gliv.

4.2.1.3 Avtoklaviranje Kollejevih steklenic

V Kollejeve steklenice smo položili filtrirni papir in jih zaprli z aluminijasto folijo ter zatesnili z elastiko. Avtoklaviranje je potekalo 20 minut pri temperaturi 121 °C oz. tlaku 1,5 bara. Po avtoklaviranju smo Kollejeve steklenice položili vodoravno v brezprašno komoro in počakali, da so se ohladile.

4.2.1.4 Izpostava vzorcev

Vsak vzorec smo pred izpostavitvijo pomočili v suspenzijo gliv modrivk. Zatem smo v vsako Kollejevo steklenico na filtrirni papir s pinceto položili lesene vzorce in nalili po 15 mL suspenzije trosov obeh vrst gliv modrivk. Vse to smo ponovno zaprli z aluminijasto folijo in elastiko (ustje steklenic in aluminijasto folijo smo ožgali preden smo zaprli steklenico). Delo je potekalo v sterilnih pogojih. Zaprte Kollejeve steklenice z vzorci smo zložili v rastno komoro s temperaturo 25 ± 1 °C ter 70 ± 5 % zračno vlago. Lesni vzorci so bili v takih pogojih glivam modrivkam izpostavljeni šest tednov. Nakar smo vzorce vzeli iz steklenic, jih očistili z vlažno krpo in vizuelno ocenili stopnjo pomodrelosti.

Stopnjo pomodrelosti površin smo ocenjevali s štirimi stopnjami, kot jih predpisuje standard SIST EN 152/2 (1988).

- 0 površina ni pomodrela, madežev na površini ne opazimo
- 1 površina je minimalno in zato nepomembno pomodrela: največji dovoljen premer madežev je 2 mm, vseh madežev ni več kot 10
- 2 les je pomodrel: če so madeži med seboj povezani, je lahko pomodrelo do tretjine zgornje površine vzorca; če madeži med seboj niso povezani, je lahko pomodrelo do polovice zgornje površine vzorca
- 3 les je močno pomodrel: če so madeži med seboj povezani, je pomodrelo več od tretjine zgornje površine vzorca; če madeži med seboj niso povezani, je pomodrelo več od polovice zgornje površine vzorca

5 REZULTATI

Določanje pomodrelosti zaščitnih sredstev po standardu SIST EN 152/2 temelji na vizualnem ocenjevanju izgleda zaščitene površine. Iz naših rezultatov smo opazili, da je učinkovitost močno odvisna od vrste modificiranih reagentov.

5.1 Kontrolni vzorci

Kontrolni vzorci, niso bili zaščiteni z nobenim zaščitnim sredstvom oziroma modificirani. Površina vseh štirinajstih kontrolnih vzorcev je močno pomodrela in je bila ocenjena z oceno 3 (preglednica 3). Ta rezultat potrjuje vitalnost gliv modrivk.

5.2 Zaščiteni vzorci

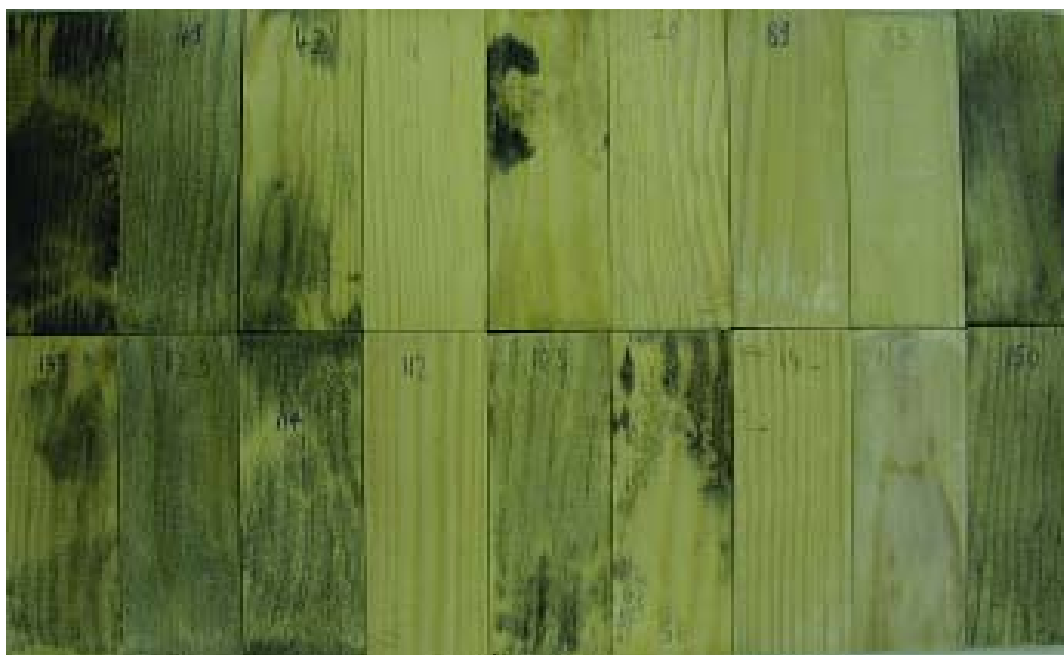
Vzorci so bili stabilizirani s postopkom kemijske modifikacije, pri katerem je potekla kemijska reakcija med reagentom (silicijeve spojine) in komponentami lesnih polimerov. Izkazalo se je, da je bolj kot koncentracija reagenta pomemben dejavnik zaščite. Pri lesu modificiranem z najbolj koncentriranim reagentom (Silikon 8), smo opazili najslabšo odpornost proti delovanju gliv modrivk. Večina vzorcev modificiranih s Silikonom 8, je bila tako pomodrela, kot kontrolni nemodificirani vzorci (preglednica 3). Omenjeni vzorci so bili tudi najbolj pomodreli modificirani vzorci. Vsi ostali modificirani vzorci so bili manj pomodreli kot kontrolni vzorci. Najmanj pomodreli so bili vzorci modificirani z reagentom Silikonat 1 (preglednica 3 in priloga A).

Preglednica 3: Povprečje ocen obarvanosti površin

	Zaščitno sredstvo	Povprečje ocen	Standardni odklon (\pm)
1.	Woodbliss (1:3)	1	0
2.	Silikonate 1 (5 %)	0	0
3.	Silikon 1 (5 %)	1	1
4.	Silikon 2 (5 %)	1	1
5.	Silikon 3 (5 %)	1	0
6.	Silikon 4 (5 %)	2	1
7.	Silikon 5 (5 %)	2	1
8.	Silikon 6 (5 %)	2	1
9.	Silikon 7 (0,5 %)	1	0
10.	Silikon 8 (30 %)	3	1
11.	Kontrolni	3	0

Vzorci modificirani z reagenti Silikon 4, Silikon 5 in Silikon 6 so bili približno do polovice pomodreli. Ti rezultati nakazujejo, da omenjeni silikoni ne vplivajo bistveno na delovanje gliv razkrojevalk. Po drugi strani, pa je pozitivno, da ti silikoni niso poslabšali odpornosti lesa na glive modrivke (slika 5).

Še nekoliko bolje so se obnesli vzorci modificirani s Silikoni 1, 2, 3 in 7 in Woodblissom. Površina vzorcev modificiranih z omenjenimi silikoni je bila minimalno pomodrela, kar nakazuje, da so ti reagenti ustrezno zaščitili površino vzorcev pred glivami modrivkami. Najbolje pa se je obnesel že omenjeni Silikonate 1, ki je v celoti preprečil razvoj gliv modrivk (slika 5). Ta pripravek je v celoti zadostil zahtevam standarda SIST EN 152/2.



Silicon 6 Silicon 5 Silicon 4 Silicon 3 Silicon 2 Silicon 1 Siliconate 1 Woodblis Kontrolni

Slika 5: Pomodrelosti površin modificiranih vzorcev z različnimi reagenti (foto: M. Humar)

6 RAZPRAVA IN SKLEPI

6.1 Razprava

V zadnjih dveh desetletjih je bilo za modifikacijo lesa uporabljenih veliko različnih silikonov. Sililirani les nastaja tudi v naravi med več milijonov let trajajočem procesu, kjer silicijeva kislina (H_4SiO_4) počasi prepoji fosilno lesno tkivo (Furuno, 1986a, 1986b, 1988; Selmeier, 1990).

Znano je, da ima les obdelan s tetraalkosilani izboljšano dimenzijsko stabilnost še posebno, ko poteče hidroliza in kondenzacija silana v celični steni. Trdnost in ognjeodpornost se izboljša do določene mere, s primesmi bora pa le to lahko še povečamo (Mai in Militz, 2004b). Odlična lastnost organskih silikonov je njihova hidrofobnost in zamenljivost vode z organskimi (večinoma metilnimi) skupinami (Anonymous, 1989).

Vpliv organskih silikonov na zdravje ljudi in okolje je najbolj proučen na primeru polidimetilsiloksanov (PDMS). PDMS ne draži človeške ali živalske kože in je skoraj nestrupen, tudi če pride do oralnega, dermalnega ali inhalatornega vnosa v telo. Nadaljnje raziskave niso odkrile bistvenih pomanjkljivosti, sprememb ali rakastih obolenj na živalih in vpliva na morsko floro in favno. Prav tako še ni nobenih dokazov, da bi bil silikon škodljiv za ekosisteme (Marquardt and Schäfer, 1994).

Zaradi teh lastnosti je modificiran les primeren za stavbno pohištvo, zato nas je zanimalo, kako se odraža odpornost s silikoni modificiranega lesa na glive modrivke. Pri delu za diplomsko delo smo preverjali odpornost s silicijevimi spojinami modificiranega lesa proti glivam modrivkam v skladu s standardom SIST EN 152/2 (1988).

Testne glive so bile v času testiranja aktivne. To nam dokazujejo kontrolni vzorci, ki so v celoti pomodreli. Površine vzorcev po metodi SIST EN 152 so bile v večini primerov preraščene z glivami modrivkami.

Vzorci modificirani s silicijevimi spojinami Silikon 4, Silikon 5 in Silikon 6 so bili približno do polovice pomodreli, kar potrjuje, da so bili vzorci modificirani z omenjenimi silicijevimi spojinami vsaj delno zaščiteni pred glivami modrivkami. Še nekoliko bolje so se obnesli vzorci modificirani s silikoni 1, 2, 3 in 7 in Woodblissom. Površina vzorcev modificiranih z omenjenimi silikoni je bila minimalno pomodrela, kar potrjuje, da so ti reagenti že zelo zaščitili površino vzorcev pred modrenjem. Najbolje pa se je obnesel Silikonate 1, ki je v celoti preprečil razvoj gliv modrivk. Ta pripravek je v celoti zadostil zahtevam standarda SIST EN 152/2, zato predlagamo da bi poizkuse lahko nadaljevali s tem reagentom.

Povsej verjetnosti bo uporaba lesa modificiranega s silicijevimi spojinami omejena. Modificiran les ni v celoti odporen proti glivam razkrojevalkam in ne proti modrivkam (Škerjanc, 2005). Po drugi strani pa modifikacija s silicijevimi spojinami vendarle nekoliko izboljša odpornost proti glivam razkrojevalkam in modrivkam, boljše je tudi dimenzijska stabilnost, trdnost in vodoodbojnost. Zato menimo, da bi bil modificiran les primeren za izdelavo bolj obremenjenih površin, kot so pulti, delovne in jedilne mize ter stavbno

pohištvo. Kakorkoli ob bioloških lastnosti modificiranega lesa bi bilo potrebno preveriti tudi kolikšna je cena takšnega izdelka, saj le ta velikokrat pogojuje namen uporabe.

6.2 Sklepi

Kontrolni vzorci so pomodreli, kar nakazuje na vitalnosti gliv modrivk. Test je pokazal, da je bila večina vzorcev, ki so bili izpostavljeni glivam modrivkam pomodreli, razen pri vzorcih zaščitenim s Silikonatom 1, kjer ni bilo opaziti madežev modrivk.

Najslabše so se izkazali vzorci zaščitenim z Silikonom 8 (30 %). V tem primeru je bila celotna površina vzorcev popolnoma modra, podobno kot pri kontrolnih vzorcih.

Večina ostalih testiranih modifikacijskih reagentov so vsaj delno zavrli razvoj gliv modrivk na modificiranem lesu. Kljub vsemu te rezultate lahko opišemo kot obetajoče, saj postopek modifikacije ni poslabšal odpornosti lesa proti glivam modrivkam.

Les modificiran z ustreznimi silicijevimi spojinami, bi zato lahko uporabili na mestih, kjer občasno prihaja do navlaževanja (fasadni opaž). Menimo pa, da trenutno ni primeren za zaščito izdelkov, ki so uvrščeni v četrti izpostavitveni razred.

7 POVZETEK

Pri nezaščitenem lesu, ki je izpostavljen zunanjim vplivom je velika verjetnost, da začne na površini kmalu propadati in s časoma nastanejo tudi ugodni pogoji za razvoj gliv modrivk. Povzročijo lahko veliko estetsko škodo, zato moramo izbrati pravilne metode za zaščito lesa. Les lahko zaščitimo na več načinov: kemično ali nekemično. V zadnjem času je velik poudarek na okolju prijaznih metodah zaščite. Klasične, okoljsko manj primerne in nesprejemljive biocide zamenjujejo z novejšimi, okoljsko primernejšimi biocidi. Zato smo s standardno metodo SIST EN 152/2 izvedli raziskavo, s katero smo preverjali učinkovitost novejših okolju prijaznih zaščitnih postopkov modifikacije lesa z različnimi silicijevimi spojinami, ki varujejo les pred glivami modrivkami.

Testirali smo 154 vzorcev, ki so bili predhodno zaščiteni z zaščitnim sredstvom na osnovi silicijevih spojin s postopkom kemijske modifikacije. Uporabili smo tudi štirinajst kontrolnih vzorcev, ki niso bili modificirani. Glive modrivke, ki smo jih pripravili za test v obliki suspenzije (*Aureobasidium pullulans* in *Sclerophoma pithyophilla*) so bile v času testa aktivne, kar se je poznalo na kontrolnih vzorcih, kateri so se obarvali. Večina vzorcev, ki so bili zaščiteni so med šesttedensko izpostavitvijo glive bolj ali manj obarvale, razen vzorcev modificiranih s Silikonatom 1.

8 VIRI

- Beckers E.P.J., Militz H., Stevens M. 1994. Resistance of acetylated wood to basidiomycetes, soft rot and blue stain. IRG/WP 94 - 40021.
- Benko R. 1987. Patologija lesa, lesna fitopatologija. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo: 122 str.
- Chen G.C. 1992. Fungal resistance of loblolly pine reacted with para-toluene sulfonyl chloride or isocyanate. Wood and fiber science, 24, 2:161-167
- Dickinson D.J. 1993. The Biological Catalogue. V: Wood Preservation. 2nd ed. London, F & Fn Spoon: 1-15
- Dunnihgham E.A., Plackett D.V. Singh A.P. 1992. Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen. Wood and Fibre Science, 23, 1: 128-136
- Fengel D., Wegener G. 1989. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 611 str.
- Feist W.C., Sell J. 1987. Weathering behavior of dimensionally stabilized wood treated by heating under pressure of nitrogen gas, wood and fiber science, 19, 2: 183-195
- Furuno T., Watanabe T., Suzuki N., Goto T., Yokoyama K. 1986a. Microstructure and silica mineralization in the formation of silicified woods. 1. Species identification of silified woods and observations with a scanning electron microscope. Mokuzai Gakkaishi, 32: 387-400
- Furuno T., Watanabe T., Suzuki N., Goto T., Yokoyama K. 1986b. Microstructure and silica mineralization in the formation of silicified woods. 2. Disribution of organic carbon and the formation of quarz in the structure of silified woods. Mokuzai Gakkaishi, 32: 575-583
- Furuno T., Suzuki N., Watanabe T. 1988. Microstructure and silica mineralization in the formation of silicified woods. 3. The role of resinous content in silification. Mokuzai Gakkaishi, 34: 87-93
- Goethals P., Stevens M. 1994. Dimensional stability and decay resistance of wood upon modifacation with some new type chemical reactants. IRG/WP 94-40028
- Goldstein I.S., Jeroski E.B., Lun A.E., Nielsen J.F., Weaver J.W. 1961. Acetylation of wood in lumber thickness. Foret Products Journal, 8: 363-370
- Gorišek Ž. 1994. Sušenje lesa. Ljubljana, Lesarska založba, Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva Slovenije: 235 str.

- Guna G. 2003. Modifikacija lesa s tozil kloridom. Dipl.delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 6-16
- Hon D.N.-S., Shiraishi N. 1991. Wood and cellulosic chemistry. 1. izdaja. New York, Marcel Dekker: 1020 str.
- Hon D.N.-S. 1995. Stabilisation of wood colour. Is acetylation blocking effective. Wood and Fiber Science, 27, 4: 360-367
- Johnson B.R., Rowell R.M. 1998. Resistance of chemically modified wood to marine borers. Material und Organismen, 23, 2: 147-156
- Kervina - Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF, Odelek za lesarstvo: 126 str.
- Mai C., Militz H. 2004a. Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: – a review. Wood Sci. Technol., 37: 339-348
- Mai C., Militz H. 2004b. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds – a review. Wood Sci Technol 37: 453-461
- Marquardt H., Schafer SG. 1994. Lehrbuch der Toxikologie. Wissenschaftsverlag, Mannheim: 622 - 623
- Matsuda H. 1993. Preparation and properties of oligoesterified wood blocks based on anhydride and epoxide. Wood Science and Technology, 27: 23-24
- Militz H. 1991. Improvements of stability and durability of Beechwood (*Fagus sylvatica*) by means of treatment with acetic anhydride. IRG/WP 3645
- Nillson T., Rowell R.M. Simonson R., Tillman A-M. 1998. Fungal resistance of pine particles boards made from various types of acetylated chips. Holzforschung, 42, 2: 123-126
- Norimoto T., Gril., Rowell R.M. 1992. Rheological properties of chemically modified wood: relationship between dimensional and creep stability. Wood and Fiber Science, 24, 1: 25-35
- Patzelt M., Stigl R., Teischinger A. 2002. Thermischemodifikation von Holz und deren einfluß auf ausgewählte holzeigenschaften. V: Modifiziertes Holz: Eigenschaften und markte. Lignovisionen band 3, september 2002: 101-147
- Pečenko G. 1987. Zaščita lesa v praksi. Ljubljana, Zveza društev inženirjev in tehnikov gozdarstva Slovenije: 221 str.

- Plackett D.V., Dunnihgham E.A., Singh A.P. 1992. Weathering chemically modified wood-acceleration weathering of acetylated radiata pine. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 50, 135-140
- Pohleven F. 1993. Škodljivci lesa na lesnopredelovalnih skladiščih in naravna zaščita hlodovine. V: *Zaščita lesa na skladiščih, strokovi posvet*. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo: 6 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektivne zaščite lesa pred škodljivci. *Nova proizvodnja*, 43, 3: 94-98
- Rapp A.O., Sailer M. 2001. Oil heat treatment of wood – process and properties. *Drvna industrija*, 52, 2: 63-70
- Rep G., Pohleven F. 2001. Wood modification – a promising method for wood preservation. International conference: Wood in construction industry, tradition and future, Zagreb, Croatia 25. april 2001: 27-38
- Römpp. 1995. CD- Römpp Chemie Lexikon, 9th ed. Georg Thieme, Stuttgart
- Rowell R.M., Hart S.V., Esenther G.R. 1979. Resistance of alkylenoxide modified southern pine to attack by subterranean termites. *Wood Science and Technology*, 11, 4: 271-274
- Rowell R.M., Simonson R., Tilman A. 1990. Acetyl balance for the acetylation of wood articles by a simplified procedure. *Holzforschung*, 44, 4: 63-269
- Rowell R.M. 1995. Chemical modification of wood for improved adhesion in composites. <http://www.fpl.fs.fed.us/documents/pdf1995/rowell95g.pdf> (10.nov.2002)
- Sailer M., Rapp A.O. 2000. Upgrading of wood by aplication of an oil-heat treatment. *Holz als Roh und Werkstoff* 58: 1-2, 15-22.
- Saka S., Sasaki M., Tanahashi M. 1992. Wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process I. Wood inorganic composites with porous structure. *Mokuzai Gakkaishi* 38: 1043 -1049
- Selmeier A. 1990. Anatomische Untersuchungen an verkieselten Hölzern. *Holz Roh- und Werkstoff*, 48: 111-115
- Sinn G., Gindl M., Reiterer A. 2002. Ausgewahlte materialphysikalische elgschaften von modifiziertem holz. V: *Modifiziertes holz: Eigenschaften und markte*. Lignovisionen band 3, september 2002: 171-189
- SIST EN 152/2. Metode prizkušanja zaščitnih sredstev za les – Laboratorijska metoda za določanje preventivne učinkovitosti zaščitnega sredstva proti glivam modrivkam – 2.del: Pravilna uporaba metode s premazovanjem. 1988: 37 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 ogroženosti 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 ogroženosti pred biološkim napadom. 2. del: Uporaba pri masivnem lesu). 1995: 8 str.

Škerjanec L. 2005. Odpornost s silicijevimi spojinami modificiranega lesa na lesne glive. Dipl. delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 5-20

Stevens M. 1981 Preliminary results of the treatment of wood with chlorosilanes. International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP 3345) Stockholm

Sutton W.R.J. 1994. The worlds need for wood. The globalization of wood:supply, processes an markets. Forest Products Society Proceedings, 7319: 21-34

Takanashi M., Imamura Y., Tananashi M. 1989. Effect of acetylation on decay resistance of wood against brown rot, white rot and soft rot fungi. IRG/WP 3540:1-16

Yamamura H., Kawasaki J., Saito H., Araki S., Kawai M. 2001. Zinc bromide – promoted tosylation of alcohols allows efficient temperature – controled primary hydroxy sulfonylation. Chemistry letters: 706 - 708

Yusuf S., Imamura Y., Takaashi M., Minato K. 1994. Biological resistance of aldehyde-treated wood. IRG/WP 94-40018.

Weissenfeld P. 1988. Holzschutz ohne Gift. Holzschutz und Oberflächenbehandlung in der Praxis. Ökobuch: 192 str.

Williams R.S. Knaebe M.T., Feist W.C. 1996. Finishes for Exterior Wood. Madison, Forest Products Society: str. 91

ZAHVALA

Zahvalil bi se mentorju doc. dr. Mihi Humarju za vso pomoč pri izvajanju testiranj in nastanku diplomskega dela, recenzentu prof. dr. Francu Pohlevnu za opravljeno strokovno recenzijo ter ostalim delavcem na Katedri za Patologijo in zaščito lesa, ki so mi na kakršnikoli način pomagali pri mojem delu.

Posebej pa se zahvaljujem svojim staršem za podporo in potrpežljivost v vseh teh letih študija.

Priloga A:

Vizualna ocena obarvanosti površine zaščitenih in nezaščitenih vzorcev

številka vzorca	Zaščitno sredstvo	koncentracija	ocena
1	Woodbliss	1:3	1
2	- " -	- " -	1
3	- " -	- " -	1
4	- " -	- " -	1
5	- " -	- " -	1
6	- " -	- " -	1
7	- " -	- " -	1
8	Silikonate 1	5%	1
9	- " -	- " -	0
10	- " -	- " -	1
11	- " -	- " -	0
12	- " -	- " -	0
13	- " -	- " -	0
14	- " -	- " -	0
15	Silikon 1	5%	0
16	- " -	- " -	1
17	- " -	- " -	0
18	- " -	- " -	0
19	- " -	- " -	1
20	- " -	- " -	1
21	- " -	- " -	1
22	Silikon 2	5%	0
23	- " -	- " -	1
24	- " -	- " -	0
25	- " -	- " -	0
26	- " -	- " -	0
27	- " -	- " -	0
28	- " -	- " -	0
29	Silikon 3	5%	1
30	- " -	- " -	1
31	- " -	- " -	1
32	- " -	- " -	1
33	- " -	- " -	1
34	- " -	- " -	1
35	- " -	- " -	1
36	Silikon 4	5%	3
37	- " -	- " -	1
38	- " -	- " -	1
39	- " -	- " -	1
40	- " -	- " -	1

41	- " -	- " -	1
42	- " -	- " -	1
43	Silikon 5	5%	1
44	- " -	- " -	1
45	- " -	- " -	1
46	- " -	- " -	3
47	- " -	- " -	1
48	- " -	- " -	3
49	- " -	- " -	3
50	Silikon 6	5%	2
51	- " -	- " -	1
52	- " -	- " -	1
53	- " -	- " -	1
54	- " -	- " -	1
55	- " -	- " -	0
56	- " -	- " -	1
57	Silikon 7	0,5%	1
58	- " -	- " -	1
59	- " -	- " -	1
60	- " -	- " -	1
61	- " -	- " -	1
62	- " -	- " -	1
63	- " -	- " -	1
64	Silikon 8	30%	1
65	- " -	- " -	1
66	- " -	- " -	1
67	- " -	- " -	3
68	- " -	- " -	3
69	- " -	- " -	3
70	- " -	- " -	3
71	Nezaščiteno	/	3
72	- " -	/	3
73	- " -	/	3
74	- " -	/	3
75	- " -	/	3
76	- " -	/	3
77	- " -	/	3
78	Woodbliss	1:3	0
79	- " -	- " -	1
80	- " -	- " -	1
81	- " -	- " -	1
82	- " -	- " -	1
83	- " -	- " -	1

84	- " -	- " -	1
85	Silikonate 1	5%	0
86	- " -	- " -	0
87	- " -	- " -	0
88	- " -	- " -	1
89	- " -	- " -	0
90	- " -	- " -	1
91	- " -	- " -	1
92	Silikon 1	5%	2
93	- " -	- " -	2
94	- " -	- " -	2
95	- " -	- " -	3
96	- " -	- " -	1
97	- " -	- " -	2
98	- " -	- " -	2
99	Silikon 2	5%	2
100	- " -	- " -	2
101	- " -	- " -	2
102	- " -	- " -	3
103	- " -	- " -	3
104	- " -	- " -	3
105	- " -	- " -	1
106	Silikon 3	5%	1
107	- " -	- " -	1
108	- " -	- " -	0
109	- " -	- " -	1
110	- " -	- " -	0
111	- " -	- " -	1
112	- " -	- " -	1
113	Silikon 4	5%	3
114	- " -	- " -	3
115	- " -	- " -	3
116	- " -	- " -	3
117	- " -	- " -	3
118	- " -	- " -	3
119	- " -	- " -	3
120	Silikon 5	5%	3
121	- " -	- " -	3
122	- " -	- " -	2
123	- " -	- " -	3
124	- " -	- " -	3
125	- " -	- " -	3
126	- " -	- " -	2

127	Silikon 6	5%	2
128	- " -	- " -	2
129	- " -	- " -	2
130	- " -	- " -	2
131	- " -	- " -	3
132	- " -	- " -	3
133	- " -	- " -	3
134	Silikon 7	0,5%	1
135	- " -	- " -	1
136	- " -	- " -	1
137	- " -	- " -	1
138	- " -	- " -	1
139	- " -	- " -	1
140	- " -	- " -	0
141	Silikon 8	30%	3
142	- " -	- " -	3
143	- " -	- " -	3
144	- " -	- " -	3
145	- " -	- " -	3
146	- " -	- " -	3
147	- " -	- " -	3
148	Nezaščiteno	/	3
149	- " -	/	3
150	- " -	/	3
151	- " -	/	3
152	- " -	/	3
153	- " -	/	3
154	- " -	/	3