

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Anja KR PAN

**MEHANSKE IN BIOLOŠKE LASTNOSTI IVERNE
PLOŠČE NAREJENE IZ ODSLUŽENEGA
ZAŠČITENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2008

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Anja KRPAN

**MEHANSKE IN BIOLOŠKE LASTNOSTI IVERNE PLOŠČE
NAREJENE IZ ODSLUŽENEGA ZAŠČITENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**MECHANICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF
PARTICLEBOARDS MADE OF IMPREGNATED WOOD REMOVED
FROM THE SERVICE**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za žagarstvo in lesna tvoriva, ter na Katedri za patologijo in zaščito lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bili v laboratoriju pripravljene vzorci in v kemijskem laboratoriju opravljene kemijske analize.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval doc.dr. Sergeja Medveda, za somentorja doc. dr. Miha Humarja in za recenzenta prof. dr. Franca Pohlevna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Anja Krpan

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 630*862:630*839.84
KG odsluženi les/iverna plošča/izpiranje/CCA
AV KRPAN, Anja
SA MEDVED, Sergej (mentor)/HUMAR, Miha (somentor)/
POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2008
IN MEHANSKE IN BIOLOŠKE LASTNOSTI IVERNE PLOŠČE
NAREJENE IZ ODSLUŽENEGA ZAŠČITENEGA LESA
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP IX, 48 str., 6 pregl., 8 sl., 79 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Količina odsluženega zaščitenega lesa je vsak dan večja, v prihodnosti pa bo še naraščala. Takšnega lesa ne smemo kar prosto odlagati ali sežigati. Tudi shranjevanje odsluženega lesa na posebnih deponijah je samo začasna rešitev. Ta material bo treba na nek način odstraniti ali pa vsaj zmanjšati njegovo toksičnost. Zato se raziskave osredotočajo na ponovno uporabo odsluženega zaščitenega lesa. Želeli smo ugotoviti, kakšne lastnosti bo imela iverna plošča, narejena iz odsluženega lesa. Uporabili smo iveri iz odpadnega električnega droga, ki je bil pred 50 leti zaščiten s CCA pripravkom. Del teh iveri smo očistili, tako da smo jih izprali z vodovodno vodo. Lastnosti izpranih iveri smo primerjali z neizpranimi, iverjem čiste jelke, industrijskim iverjem in bioremediiranim iverjem. Iz vseh tipov iveri smo izdelali vzorčne enoslojne iverne plošče. Naredili smo preizkus zlepljenosti iveri, sejnalno analizo, kemijsko analizo z infrardečo spektroskopijo ter izračunali izgubo mase vzorcev po izpostavitvi glivam. Ugotovili smo, da bi bile mehanske lastnosti te plošče slabše, biološke pa zadovoljive. Neizprane iveri bi lahko uporabili za izdelavo srednjega sloja pri troslojni iverni plošči. Vendar le v manjši količini, od 10 % do 20 % deležu, katerega bi dodajali k industrijskem iverju. Te iveri še vedno vsebujejo določeno vrednost biocidov, zato bi bile te iverne plošče primerne le za zunanjo uporabo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*862:630*839.84
CX recovered wood/particleboards/leaching/CCA
AU KRPAN, Anja
AA MEDVED, Sergej (supervisor)/HUMAR, Miha (co-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 2008
TI MECHANICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF PARTICLEBOARDS
MADE OF IMPREGNATED WOOD REMOVED FROM THE SERVICE
DT Graduation Thesis (University studies)
NO IX, 48 p., 6. tab., 8 fig., 79 ref.
LA sl
AL sl/en
AB The amount of impregnated wood removed from the service is increasing daily, and the trend is going to continue in the future. This type of wood cannot be simply disposed or burnt, and storing it at waste depository is only a short-term solution. The material will either have to be disposed of in some way or its toxic components will have to be reduced. The research nowadays focuses mainly on recycling and reusing of impregnated wood removed from its service. We tried to define what properties/qualities of particleboards made from impregnated wood, removed from its service, would be. Particles made from electric posts treated by CCA impregnation 50 years ago were used. Several of these particles were washed with tap water. Their properties were then compared to those of unwashed particles, clean fir particles, industrial particles and bio-remediated particles. Later 1-layered particleboards were prepared from all above mentioned types of particles. The following tests were performed: adherence of particleboards, sieve analysis, chemical analysis with infrared spectroscopy, and calculation of mass loss to samples after exposure to wood decay fungi. The experiments showed, that the mechanical properties of such boards decreases, while biological remained unchanged. Unleached particles could be used for middle layer, for instance. However, this portion should not exceed 10 % – 20 % of the total amount. As this particles still contains some biocides, they are suitable for outdoors purposes mainly.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Okrajšave in simboli	IX
1 UVOD	1
2 DOSEDANJA RAZISKOVANJA	2
2.1 ODPADEK	2
2.2 IVERNA PLOŠČA	3
2.2.1 Zgradba iverne plošče	3
2.2.2 Mešanje iveri z lepilom (olepljenje)	4
2.2.3 Lastnosti in uporaba ivernih plošč	5
2.3 ZAŠČITA LESA	6
2.3.1 Odpornost in trajnost lesa	6
2.3.2 Zaščita lesa	6
2.4 KEMIČNA ZAŠČITA LESA	8
2.4.1 Kemična zaščitna sredstva za les	8
2.4.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva	8
2.4.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva	10
2.5 RAZKROJ LESA	11
2.5.1 Glive	11
2.5.2 Delitev gliv glede na spremembo barve lesa med razkrojem	13
2.5.2.1 Glive rjave trohnobe	13
2.6 VPLIV KOVINE NA GLIVE	14
2.6.1 Fungicidne lastnosti kovin	14
2.6.1.1 Abiotični dejavniki, ki vplivajo na toksičnost kovin	15
2.6.1.2 Uporaba bakrovih spojin za zaščito pred glivami	15
2.6.1.3 Tolerantnost gliv na baker	16
2.6.1.4 Možni vzroki za tolerantnost gliv na baker	16
2.7 RAVNANJE Z ODSLUŽENIM ZAŠČITENIM LESOM	17
2.7.1 Sežiganje odsluženega zaščitenege lesa, ki je bil zaščiten s CCA pripravkom	17
2.7.2 Odlaganje lesa na posebne deponije ali skladišča	18
2.7.3 Ponovna uporaba nepoškodovanega impregniranega lesa	18
2.7.4 Remediacija	18

2.7.4.1	Kemična ekstrakcija	19
2.7.4.2	Elektrokemična ekstrakcija	19
2.7.4.3	Bioremediacija.....	20
3	MATERIALI IN METODE	22
3.1	MATERIALI	22
3.1.1	Iverje iz odsluženega zaščenega lesa.....	22
3.1.2	Izprano iverje.....	23
3.1.3	Industrijsko iverje	23
3.1.4	Biremediirano iverje	23
3.1.5	Lepilna mešanica	23
3.1.6	Lesne glive	24
3.1.6.1	<i>Antrodia vaillantii (Poria vaillantii)</i> – Bela hišna goba.....	24
3.1.6.2	<i>Gloeophyllum trabeum</i> – Navadna tramovka.....	25
3.2	METODE	26
3.2.1	Izpiranje iveri.....	26
3.2.2	Določitev geometrije iverja s sejhalno analizo	26
3.2.3	Izdelava iverne plošče.....	27
3.2.4	Priprava testnih vzorcev	27
3.2.5	Določanje odpornosti ivernih plošč proti delovanju gliv razkrojevalk	28
3.2.5.1	Priprava hranilnega gojišča	28
3.2.5.2	Priprava kozarcev	28
3.2.5.3	Priprava izolatov gliv	29
3.2.5.4	Vstavljanje vzorcev	29
3.2.6	Kemijska analiza lesa z infrardečo spektroskopijo (FTIR).....	30
3.2.7	Zlepljenost iveri	30
4	REZULTATI	32
4.1	SEJALNA ANALIZA	32
4.2	ZLEPLJENOST IVERI	33
4.3	KEMIJSKA ANALIZA LESA Z INFRARDEČO SPEKTROSKOPIJO (FTIR)	34
4.4	IZGUBA MASE VZORCEV ZARADI DELOVANJA GLIV RAZKROJEVALK.....	35
5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	37
5.1	RAZPRAVA.....	37
5.2	SKLEPI.....	40
6	POVZETEK	41
7	VIRI	42

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Koncentracija elementov v električnem drogu in literaturni podatki za vsebnost izbranih onesnažil v nezaščitenem lesu	22
Preglednica 2: Vsebnost Cr, Cu in As po sedemdnevnom izpiranju iveri	23
Preglednica 3: Uporabljeni izolati gliv rjave trohnobe	24
Preglednica 4: Delež iverja po frakcijah glede na tip iveri.....	32
Preglednica 5: Vrednosti čvrstosti površine glede na vrsto materiala.....	34
Preglednica 6: Povprečna izguba mase in povprečna vlažnost vzorcev ivernih plošč po šestnajsttedenski izpostavitvi glivam rjave trohnobe v odvisnosti od tipa uporabljenih iveri	36

KAZALO SLIK

Slika 1: Shema procesa detoksifikacije lesa zaščenega s CC, CCA ali CCB pripravkom	21
Slika 2: Vzorci, ki smo jih uporabili za določanje zlepljenosti.....	27
Slika 3: Vzorci, ki smo jih uporabili pri določanju izgube mase zaradi delovanja gliv razkrojevalk.....	28
Slika 4: Eksperimentalni kozarec, v katerem sta dva naključno izbrana vzorca.....	29
Slika 5: Smer trganja pečatov.....	31
Slika 6: Pripravljeni vzorci za preizkus zlepljenosti.....	31
Slika 7: Sestava iverja po frakcijah za različne tipe iveri.....	33
Slika 8: Primerjava nihajnih (FTIR) spektrov med različnimi ivermi.....	35

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

PDA	Potato dextrose agar
Pv ₂	<i>Antrodia vaillantii</i> , bela hišna goba
Yf	<i>Leucogyrophana pinastri</i> , yellow fungus
Gt ₂	<i>Gloeophyllum trabeum</i> , navadna tramovka
Pm ₂	<i>Poria monticola</i> , bela hišna goba
FTIR	Fourier Transform Infrared
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid (Etilendiamintetraočetna kislina) (C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₈)

1 UVOD

Družba in človek kot posameznik nenehno težita k napredku, novemu znanju, obvladovanju narave, k čim večji gospodarski rasti in k dvigu materialne blaginje. Človekove potrebe zato stalno naraščajo, njihovo zadovoljevanje pa zahteva poseganje v naravo in spreminjanje le-te. Posledice teh sprememb so lahko pozitivne, še največkrat pa negativne. Pogosto opažen in najbolj škodljiv pojav je vsekakor onesnaževanje, ki se odraža v globalnih spremembah. Po stoletjih brezkompromisnega izrabljanja narave se vse bolj zavedamo njenega pomena za naš obstoj.

Negativni poseg v okolje predstavlja tudi zaščita lesa. V zadnjem času imamo še posebej veliko težav z odsluženim zaščitenim lesom. Količina iz leta v leto narašča, v prihodnosti pa bo še večja, saj so v uporabi velike količine lesa, zaščitenega z močno strupenimi biocidi, kot so PCP, Lindan, arzen, živo srebro... Vedno bolj narašča zaskrbljenost, kam z odsluženim zaščitenim lesom po njegovi končani življenjski dobi. Tovrsten les namreč vsebuje veliko vsebnost biocidov in ga zato uvrščamo med nevarne odpadke.

Zaščitenega odsluženega lesa ne smemo kar prosto odlagati ali sežgati. Tudi shranjevanje odsluženega lesa na posebnih deponijah je samo začasna rešitev, saj problem samo prestavimo na naslednje generacije. Postopek kemijske ali elektro remediacije je primeren samo za manjše količine, pri večjih količinah pa je energetsko potraten.

Zato se raziskave v današnjem času vedno bolj osredotočajo na bioremediacijo odsluženega zaščitenega lesa s sevi gliv, ki so postali tolerantni na zaščitne pripravke.

Razstrupljen zaščiten les bi lahko ponovno uporabili v številne namene. Uporabili bi ga lahko kot surovino v različnih proizvodnjah, kot na primer v proizvodnji ivernih plošč, kot material za pakiranje, za proizvodnjo energije...

V diplomski nalogi bomo ugotovili, kakšne lastnosti bo imela iverna plošča, ki bo narejena iz odsluženega lesa, ki je bil pred 50 leti zaščiten s pripravkom na osnovi bakra, kroma in arzena (CCA).

V nalogi smo osvetlili ali bi na novo izdelana plošča ustrezala zahtevanim lastnostim za nadaljnjo uporabo. Cilj diplomske naloge je bil ugotoviti mehanske in biološke lastnosti vzorčnih ivernih plošč, narejenih iz različnih vrst iveri ter primerjava med njimi.

2 DOSEDANJA RAZISKOVANJA

Od začetka industrijske revolucije pa vse do 70-ih let je vladalo prepričanje, da je stopnjevanje gospodarske rasti ne glede na to, kako jo dosežemo, glavna gonilna sila za nadaljnji uspešni razvoj človeštva. Da bi ta rast ne bi bila ovirana, so bila naravna bogastva črpana v čedalje večjem obsegu. Človeštvo se ni zavedalo, da mora stalna rast, ki temelji na vedno večji porabi surovin, nujno zadeti omejitve, kajti naravne surovine ne bodo v nedogled na razpolago. Nenehna želja po večjem dobičku, ki je vodila do naraščanja produktivnosti, ni zgolj črpala neobnovljive vire, temveč je posledično povzročala tudi druge stranske učinke, kot so odpadki vseh oblik, ki so onesnaževali zemljo, zrak in vodo. Posledica tega so danes dobro znani globalni okoljski problemi: odmiranje gozdov, učinek tople grede, ozonska luknja in klimatske spremembe.

Slovenija mora čimprej in čimbolj učinkovito rešiti problem nastajanja in ravnanja s posebnimi odpadki. V Sloveniji žal še ne obstaja sistem celovitega ravnanja z odpadki in jih ne vidimo kot ponovni vir surovin ali energije. Zbiranje ločenih frakcij komunalnih odpadkov, vključno z odpadno embalažo, z odsluženim lesom je še na relativno nizkem nivoju. Obstoječe javne službe (komunalna podjetja) so tehnično in organizacijsko šibke ter običajno razpolagajo s premajhnimi finančnimi sredstvi za nove investicije. Objekti in naprave za sortiranje, recikliranje ter predelavo so redkost, sežigalnice pa tudi še ne obratujejo v zadostnem številu.

Tudi prebivalci smo premalo osveščeni in velikokrat zaradi neznanja ali brezbriznosti okolju povzročamo veliko škodo.

2.1 ODPADEK

Odpadek je vsaka snov oziroma predmet v tekočem, plinastem ali trdnem agregatnem stanju neznanega lastnika ali ki ga proizvajalec, lastnik ali imetnik ne more ali ne želi uporabiti sam, ga ne potrebuje, ga moti oziroma mu škodi ali ga je zaradi interesov varstva okolja oziroma drugega javnega interesa treba obdelati, predelati ali odložiti, kot je z zakonom predpisano (Zakon o varstvu okolja, 1993) in (Pravilnik o ravnanju z odpadki, 2.člen, 1. odstavek, 1998).

Odpadek je tudi vsaka snov ali predmet, razvrščen v eno od skupin odpadkov v seznamu odpadkov, ki ga je treba zaradi varstva okolja ali druge javne koristi prepustiti v zbiranje, oddati v predelavo ali odstranjevanje, prevažati, predelati ali odstraniti na predpisan način (Pravilnik o ravnanju z odpadki, 2.člen, 1. odstavek, 1998).

2.2 IVERNA PLOŠČA

Iverna plošča spada med lesna tvoriva, ki so se pojavila v 20. stoletju z nastankom duroplastičnih sintetičnih lepil in ustreznih tehnologij.

Po Maloneyu (1997) je iverna plošča definirana kot tvorivo, ki je izdelano iz lignoceluloznih materialov, v obliki majhnih koščkov ali delcev iz vlaken v kombinaciji s sintetičnimi ali drugimi polimernimi vezivi. Med seboj so povezani s pomočjo visoke temperature in visokega tlaka. Celotna vez med delci je tako vzpostavljena s pomočjo dodanega veziva. Kot vezivno sredstvo se uporablja predvsem urea - in fenol - formaldehidna lepila, lahko pa tudi rezorcinska, izocianatna in modificirana lepila.

Osnovni elementi ivernih plošč so iveri, oblepljene s sintetičnimi lepili ter stisnjene pri visoki temperaturi in tlaku. Čeprav je lepilo pomembna surovina pri izdelavi ivernih plošč, pa je lesna surovina vsekakor najpomembnejša. V proizvodnji ivernih plošč ne uporabljamo samo ene lesne vrste, ampak mešanice iz več vrst lesa.

Iverna plošča je vsestransko uporabno lesno tvorivo, predvsem zaradi njene ploskovnosti, dimenzijske stabilnosti in homogenosti. Estetski izgled plošče lahko spremenimo z različnimi materiali (premazi, furnirji, folijami, laminati, dekorativnimi papirji ali pa s pomočjo različnih postopkov (brizganje, polivanje, nanašanje z valji, oblaganje...).

Lastnosti ivernih plošč (upogibna trdnost, modul elastičnosti, razslojna trdnost in debelinski nabrek) so odvisne tako od parametrov izdelave plošč (oblepljanje, natresanje, stiskanje) kot tudi od velikosti iverja (debelina, dolžina, širina), (Medved, 2000).

2.2.1 Zgradba iverne plošče

Najpomembnejša surovina pri izdelavi ivernih plošč je les. Ker pri proizvodnji ivernih plošč ne uporabljamo samo ene lesne vrste ampak mešanico le-teh, lahko zaradi nekontrolirane uporabe nastanejo razlike v nekaterih njihovih mehanskih in fizikalnih lastnostih, ki so posledica različne geometrije uporabljenega iverja (Medved, 2000).

Lesno surovino, ki jo uporabljamo v proizvodnji ivernih plošč, lahko razdelimo na:

- gozdne sortimente (okrogel les, oblovina in drva),
- leseni ostanki (krajniki, očelki, sekanci, ostanki furnirja, skobljanci in žagovina,
- biomasa (veje, vrhači in panjevina),
- odslužen zaščiten les.

Iverna plošča ponavadi vsebuje 40 % iveri iglavcev in 60 % iveri listavcev. Delež lesa v iverni plošči je 90 %, ostalo pa predstavlja vezivno sredstvo (lepilo), katalizatorji (pospeševalci) in zadrževalci. Iverni plošči lahko dodamo tudi parafin (zmanjšuje vpijanje vode), fungicide, insekticide, antipiretike...

V zadnjih letih v svetu izdelajo največ troslojnih ivernih plošč, ki so sestavljene iz dveh zunanjih in enega srednjega sloja. Srednji sloj sestavlja predvsem grobo iverje debeline med 0,4 in 0,8 mm, zunanji sloj pa bolj fino iverje debeline med 0,1 in 0,3 mm (Medved, 2000).

Za izdelavo ivernih plošč se največkrat uporabljajo naslednja lepila:

- urea-formaldehidna lepila,
- melamin-formaldehidna lepila,
- fenol-formaldehidna lepila,
- modificirana lepila,
- izocianatna lepila,
- lepila na osnovi tanina ali lignina.

2.2.2 Mešanje iveri z lepilom (olepljenje)

Proizvajalci ivernih plošč se pri mešanju iverja z lepilom srečujejo z vrsto tehnološko-ekonomskih problemov, saj vrsta in količina lepila v veliki meri vplivata na stroške proizvodnje, varovanje okolja ter na mehanske in fizikalne lastnosti plošč.

Pohištvena industrija uporablja iverne plošče, izdelane s pomočjo urea-formaldehidnega lepila. Plošče za zunanjo uporabo in gradbeništvo, ki so izpostavljene vremenskim razmeram pa z lepili, ki so odporni proti vodi. V kolikor želimo zadostiti standardom, ki opredeljujejo upogibno, tlačno in razplastno trdnost plošče, moramo paziti na količino dodane lepilne mešanice. Normativ opredeljuje porabo lepila v proizvodnji troslojnih plošč (gostote 600 do 750 kg/m³) za zunanji sloj 11 do 14 % in za srednji sloj 7 do 10 %. Plošče, ki jih stiskajo v hidravličnih stiskalnicah, pa imajo manjšo porabo lepila od 5 do 6 %.

Lepilno mešanico pripravljamo v posebnem oddelku, v t.im. lepilni kuhinji in je praviloma sestavljena iz naslednjih komponent:

- tekoča lepilna smola,
- parafinska emulzija,
- utrjevalec (pospeševalec),
- puferna raztopina (zadrževalec) in
- voda.

Kot pospeševalec procesa utrjevanja lepila najbolj pogosto uporabljamo amonijev klorid, ki pod vplivom povišane temperature reagira s formaldehidom v lepilu, pri čemer nastajajo heksametilentetramin (HMTM), solna kislina in voda.

Reakcija med amonijevim kloridom in formaldehidom nastane že pri nižjih temperaturah še pred fazo stiskanja. Za zadrževanje te reakcije uporabljamo amoniak, ki nevtralizira nastajajočo solno kislino. Med procesom stiskanja amoniak hitro izhlapi, solna kislina pa močno poveča kislost, kar omogoči hitro utrjevanje lepila. Iverju dodamo do 1,5 % parafinske emulzije, da zmanjšamo vpijanje vlage in posledično tudi nabrekanje plošč. Večje količine zelo neugodno vplivajo na trdnost plošč. Različna sredstva za zaščito pred glivami in insekti ter sredstva za povečanje odpornosti proti ognju dodajamo le po potrebi (odvisno od vrste plošč), (Čermak, 2001).

Faktor oblepljanja (f_0) je podatek, ki označuje količino dodanega lepila. Z njim izražamo odstotek suhe snovi lepila, ki jo dodajamo stotim gramom popolnoma suhega iverja:

$$f_0 = \frac{x \text{ gramov dodanega lepila}}{100 \text{ g popolnoma suhega iverja}} \dots (1)$$

2.2.3 Lastnosti in uporaba ivernih plošč

Iverne plošče so izdelane predvsem iz manj kakovostnega lesa in lesnih ostankov. Zato dosegajo razmeroma nižjo ceno. Imajo dovolj dobre fizikalne in mehanske lastnosti, vendar zahtevajo specifično tehniko obdelave. Večino plošč površinsko oplemenitimo brez posebnih težav, toda le iverne plošče z zgoščeno, zaprto površino omogočajo racionalno izkoriščenje premaznih sredstev in uporabo tanjših obloženih materialov.

V kolikor primerjamo standardne iverne plošče z drugimi lesenimi ploščami, imajo kar nekaj slabih lastnosti kot so: dimenzijsko so nestabilne, sproščajo formaldehid, se krušijo, imajo razmeroma manjšo upogibno trdnost, nizek modul elastičnosti, slabo držijo vijake, slabše se obdelujejo... Različne tehnične rešitve v proizvodnji ivernih plošč zmanjšujejo njihove negativne lastnosti in odpirajo nove možnosti uporabe.

Iverne plošče imajo, kljub nekaterim neugodnim lastnostim, zelo široko področje uporabe. Surove in oplemenitene uporabljamo v proizvodnji bivalnega pohištva, za vrata in druge elemente stavbnega pohištva, za obloge... Tanke plošče uporabljamo za hrbitišča omar in razne obloge. Lahko jih uporabljamo tudi v industriji transportnih sredstev, v ladjedelništvu, za odrske kulise, urejanje sejemskih prostorov, za embalažo...

Razvoj ivernih plošč gre v smeri njihove vse večje specializacije. Na trgu se uveljavljajo plošče z omejeno količino formaldehida ali brez njega za pohištveno industrijo, proizvodnja plošč, namenjena površinskemu oplemenitju (z gosto in zaprto površino) ter

proizvodnja plošč, odpornih proti vlagi, z dobrimi mehanskimi lastnostmi in z veliko trdnostjo za uporabo v gradbeništvu.

2.3 ZAŠČITA LESA

2.3.1 Odpornost in trajnost lesa

Les je biološki material. Nastaja v lesnih ali lesnatih rastlinah, drevesih in grmih. Že od nekdaj je ena najpomembnejših surovin, z velikim ekonomskim pomenom. Njegova uporaba nenehno narašča. Gozdovi predstavljajo najpomembnejši vir lesa kot surovine.

Bistvene prednosti lesa kot materiala so njegova obnovljivost, razširjenost, vsestranska uporabnost, dobro razmerje med trdnostjo in gostoto, relativna enostavnost in okolju prijazna tehnika pridobivanja, predelave in obdelave (Čufar, 1997).

Njegove izjemne lastnosti in naravna odpornost nekaterih vrst so človeku zagotavljale material za najrazličnejšo uporabo (kurjavo, orodja in orožje, pohištvo, v gradbeništvu, izdelava transportnih sredstev po kopnem, morju in celo po zraku...), (Eaton in Hale, 1993). Uporabo lesa v gradbeništvu velikokrat omejuje njegova nizka naravna odpornost.

Naravna odpornost lesa je lastnost, ki jo ima les v naravnem zdravem stanju in označuje dovzetnost na škodljivce. Odvisna je od anatomske zgradbe lesa in kemijske sestave lesa. Odpornost lahko izboljšamo z uporabo biocidov ali modifikacije lesa. Zaščitna sredstva so zmesi ali raztopine, ki imajo določen negativen učinek na škodljive organizme. Ponavadi so sestavljene iz dveh ali več snovi (biocidov, topila, dodatkov).

Les je organski material in predstavlja hrano številnim organizmom, zato je stalno podvržen razkrajanju. Trajnost lesa je definirana kot čas ali obdobje, v katerem les ohrani vse svoje naravne lastnosti. Odvisna pa je od naravne odpornosti in od načina ter mesta uporabe.

2.3.2 Zaščita lesa

Zaščita lesa je veda, ki se ukvarja s postopki zaščite lesa in zaščitnimi pripravki. Glavni cilj zaščite lesa je podaljšati njegovo trajnost oziroma uporabnost. Tesno je povezana s patologijo lesa, biologijo, kemijo ter z nekaterimi gospodarskimi panogami kot so lesarstvo, gradbeništvu, kmetijstvo, konzervatorstvo...

Les zaščitimo zato, da ga obvarujemo pred razkrojem. Zato les postane strupen in odbijajoč za lesne škodljivce. Z ustrežno izbiro postopka zaščite in zaščitnega pripravka

lahko lesu močno podaljšamo življenjsko dobo. Življenjska doba lesa ali trajnost, pa je v veliki meri odvisna tudi od mesta uporabe.

Les so ščitili že Egipčani, Kitajci, Rimljani in Grki. Vendar za začetek industrijske zaščite štejemo 19. stoletje, ko so uvedli prve kotelske postopke in pričeli uporabljati kreozotno olje in vodotopne anorganske soli.

Za začetek moderne zaščite lesa pa štejemo leto 1832, ko je Kyan les zaščitil z živosrebrom kloridom. Leta 1836 je Moll patentiral uporabo katranskega olja. Kmalu zatem so se na trgu pojavila prva zaščitna sredstva na osnovi bakrovih spojin.

Z letom 1838 se začne industrijska zaščita lesa. Boucherie je v tistem času patentiral metodo za zaščito svežega lesa, pri kateri se vodo v lesu nadomesti z vodno raztopino bakrovega (II) sulfata. Bethell pa je uvedel postopek impregniranja lesa s katranskim oljem pod pritiskom. Kmalu zatem, leta 1850, so začeli z zaščito s kreozotnim oljem. Katran so pridobivali kot stranski produkt med suho destilacijo premoga pri proizvodnji koksa. Kreozotno olje se je še posebej uveljavilo za zaščito železniških pragov, saj so v obdobju po Evropi na veliko gradili železniške proge. V te namene se ta zaščitni pripravek uporablja še danes (Richardson, 1993; Humar in Pohleven, 2003).

Pomembno je tudi leto 1907, ko je Wolman patentiral zaščitno sredstvo, ki ga je poimenoval kot multi sol, ker temelji na osnovi več komponent. Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Ugotovil je, da se topne bakrove soli z dodajanjem kromovih spojin vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Takšen les pa žal ni bil odporen na napade termitov. Zato je temu raziskovalec Sonti Kamesam dodal še arzenove soli. Odkril je, da kromove spojine izboljšajo fiksacijo tako arzenovih kakor tudi bakrovih spojin. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo kot CCA pripravek. V zadnjih letih 19. stoletja so se zaradi strupenosti arzena v pripravkih odločili nadomestiti arzenove spojine z borovimi. Ta pripravek so poimenovali CCB (Humar in Pohleven, 2003).

2.4 KEMIČNA ZAŠČITA LESA

Pri kemični zaščiti lesa vnesemo v les določeno aktivno učinkovino, ki varuje les pred okužbo in napadom pred škodljivci. V les vnašamo različna kemična sredstva z namenom, da zagotovimo lesu zeleno življenjsko dobo.

Kemično zaščito lesa lahko razčlenimo na (Kervina – Hamović, 1990):

- preventivna kemična zaščita lesa (prepojitev zdravega lesa z zaščitnim sredstvom, še preden je okužen ali napaden z lesnimi škodljivci),
- naknadna kemična zaščita (ponovna zaščita zdravega lesa),
- represivna kemična zaščita (zaščitna sredstva vnašamo v les, ki je že okužen ali napaden z lesnimi škodljivci).

Nekemijski ukrepi zaščite lesa imajo danes prednost pred kemijskimi. Če že moramo uporabiti kemijsko zaščito, jo mora biti čim manj in le-tam, kjer je to nujno potrebno (Pohleven in Petrič, 1992). Njihova sestava bo morala biti takšna, da bo imela čim manjši negativen vpliv na okolje in človeka. Posodobiti in spremeniti bo potrebno tudi postopke zaščite.

2.4.1 Kemična zaščitna sredstva za les

Zadnje čase se, zaradi vse večje okoljevarstvene osveščenosti uveljavlja delitev kemičnih zaščitnih sredstev (Pohleven in Petrič, 1992):

- klasična kemična zaščitna sredstva,
- novejša kemična zaščitna sredstva,
- kemična sredstva v razvoju.

2.4.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva

Med klasična kemična zaščitna sredstva uvrščamo (Pohleven in Petrič, 1992):

- bakrov sulfat,
- kovinske naftenate,
- zaščitna sredstva na osnovi kroma.

Bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$)

Bakrov sulfat je eden izmed najstarejših zaščitnih sredstev, ki so ga začeli uporabljati že leta 1742 in je v uporabi še danes. Najprej so ga uporabljali kot lesni balzam, kasneje pa kot samostojen fungicid. Uporabljali so ga predvsem v kombinaciji z drugimi solmi

(kromove, arzenove, borove...). Danes njegova uporaba na ozemlju EU ni več dovoljena. Namesto modre galice danes uporabljamo bakrov oksid, bakrov karbonat in bakrov hidroksid.

Kovinski naftenati

Kovinski naftenati so mešanice več različnih karboksilnih kislin. To so fungicidna sredstva, ki jih uporabljajo tudi za protitermitsko zaščito. Najpogosteje se uporabljajo cinkov, bakrov in železov naftenat. Njihova slaba stran je: obarvajo les, ne učinkujejo insekticidno in so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992). Tudi njihova uporaba ni več dovoljena.

Zaščitna sredstva na osnovi kroma

V to skupino spadajo sredstva iz sistemov baker – krom – arzen (CCA), baker – krom – bor (CCB), baker – krom – fosfor (CCP)... V navedenih sestavih služi krom kot fiksirno sredstvo biocidnih substanc v les. Krom je v obliki šestvalentnih ionov, ki so močno kancerogeni. V stiku z lesom se kromovi šestvalentni ioni reducirajo v manj strupeno trivalentno obliko. Zaradi prisotnosti kroma je fiksacija zaščenega sredstva v les zelo dobra. Pri delu z zaščitnimi sredstvi je, zaradi njihove toksičnosti, potrebno biti zelo previden. Ko je sredstvo fiksirano v les je praktično nenevarno. Vendar se problem spet pojavi takrat, ko les začne razpadati. Takrat krom spet lahko preide v šestvalentno obliko (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morrell, 1992; Eaton in Hale, 1993). Trenutno v EU poteka intenzivna polemika o potencialni uporabi kromovih soli v zaščitnih sredstvih za les. Obstaja veliko vprašanje ali imajo kromove spojine biocidne lastnosti ali delujejo le kot fiksativ. V kolikor bodo testiranja pokazala, da ima krom le vlogo fiksativa, bo njegova uporaba dovoljena, v nasprotnem primeru pa bodo zaščitne pripravke, ki vsebujejo krom umaknili s tržišča.

Zaščitna sredstva na osnovi bakrovih, kromovih in arzenovih spojin (CCA) so že od odkritja v letu 1933 ena najpogosteje uporabljenih zaščitnih pripravkov za les (Humar, 2004). Življenjska doba s CCA ali CCB zaščenega lesa v stiku z zemljo je od 30 do 50 let, odvisno od talnih pogojev in kvalitete zaščite. Po uporabi zaradi velike količine strupenih težkih kovin, odslužen zaščiten les postane nevaren odpadek (Pasek in McIntyre, 1993; Numri in Lindros, 1994).

Zaradi vsebnosti težkih kovin in arzena pomeni odslužen zaščiten les poseben odpadek, ki ga ne smemo prosto sežgati ali odlagati (Biocidal Products Directive, 1998; Incineration of Waste Directive, 2000). V Sloveniji jih že od leta 1988 ne uporabljamo več (Pohleven, 1998). Velik problem pa vseeno predstavljajo velike količine lesa, ki so bile v preteklosti zaščiten s temi pripravki.

2.4.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva

Proizvajalci in uporabniki zaščitnih sredstev se vedno bolj zavedajo negativnih posledic škodovanja snovi v pripravkih za zaščito in postajajo vedno bolj okoljevarstveno osveščeni. Zaradi tega se vedno bolj povečuje zanimanje za okolju prijazne izdelke. Večina novejših aktivnih komponent za zaščito lesa je organskih. Za novejša pripravka je zelo zaželeno, da so topni v vodi. Raziskave potekajo tudi na področju naravnih topil, kot so terpentinsko olje in alkohol.

Karbamati

IPBC je trenutno eden izmed okoljsko najprimernejših organskih fungicidnih sredstev za zaščito lesa. Najpomembnejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat). Deluje fungicidno, v višjih koncentracijah pa tudi insekticidno. Danes ga uporabljajo za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva, saj učinkovito preprečuje razvoj gliv in plesni na zaščitenem lesu.

Triazoli

Triazoli so dobri fungicidi, katere uporabljamo za zaščito oken in zunanjih vrat. Dobro prodirajo v les in se iz njega ne izpirajo. Uporablja se kot 1 do 3 % mešanica. Najbolj pogosto se uporabljata vodotopni propiconazol in v organskih topilih topen tebuconazol. Ti biocidi so uspešno nadomestili prepovedani pentaklorofenol (PCP).

Piretrini in piretroidi

Tako naravni piretrini kot sintetični piretroidi so zelo dobri insekticidi. Poleg zaščite lesa se uporabljajo tudi v kmetijstvu, hortikulturi in veterini.

Naravne piretrine akumulira v cvetni glavici rastlina Bolhač (*Tanacetum cinerariifolium*). So mešanica šestih estrov krizantemske in piretrinske kisline. V primerjavi z drugimi naravnimi insekticidi imajo hitro in močno delovanje, obenem pa so neškodljivi za toplokrvne živali in niso tako škodljivi za okolje. Slaba lastnost piretrinov je, da se hitro razgradijo. Tako na začetku dobro delujejo, nato pa razpadejo in so neučinkoviti.

Piretroidi so sintetični analogi piretrinov. Po strukturi so le delno podobni naravnim piretrinom, vendar so enako učinkoviti in veliko bolj obstojni. Pridobivanje naravnih piretrinov je bistveno dražje od sinteze piretroidov.

Alkilamonijeve spojine (AAC)

Alkilamonijeve spojine so zelo dober fungicid, s širokim spektrom delovanja. Dandanes alkilamonijeve spojine uporabljajo tudi kot baktericid, termicid in algicid, poleg tega jih tudi kombiniramo z anorganskimi aktivnimi komponentami.

Na trgu se dolgo časa niso uveljavili, ker je bilo na razpolago veliko drugih cenejših in učinkovitejših zaščitnih sredstev. Ko so omejili uporabo kromovih soli za zaščito lesa, so AAC soli začeli uporabljati kot alternativo bakrovim pripravkom. Bakrove spojine reagirajo z AAC spojinami in se na ta način vežejo v les. Tovrstni pripravki se velikokrat uporabljajo za zaščito konstrukcijskega lesa, lahko pa jih uporabimo za zaščito lesa, ki je v stiku z zemljo.

2.5 RAZKROJ LESA

Razgradnjo lesa povzročijo biotični in abiotični dejavniki. Biotični dejavniki so del žive narave. V to skupino spadajo glive, bakterije, alge, insekti in človek. Abiotični dejavniki so dejavniki nežive narave. Med njih prištevamo ogenj, dež, sonce, mehanske sile, kemikalije...

2.5.1 Glive

Glive uvrščamo med biotične dejavnike razkroja lesa. So zelo razširjene, zato jih najdemo v vseh ekosistemih. Nahajajo se na kopnem, v vodi in v zraku (trosi). Po načinu prehranjevanja so lahko paraziti, simbionti ali saprofiti (Eaton in Hale, 1993).

Klasifikacija lesnih gliv:

- Zygomycotina (plesni),
- Ascomycotina (modrivke, razkrojevalke, mehka trohnoba),
- Basidiomycotina (prave razkrojevalke),
- Deuteromycotina ali fungi imperfecti (plesni, mehka trohnoba).

Osnovne značilnosti gliv so:

- večcelična živa bitja,
- heterotrofni način prehranjevanja,
- presnavljajo lizotrofno,
- v celičnih stenah imajo hitin,
- rezervna snov je glikogen.

Zgradba gliv

Celica kot osnovna gradbena enota glive, je sestavljena iz celične stene, celične membrane in protoplasta. Celično membrano obdaja protoplast, v kateri se nahajajo celični organeli, ki regulirajo sprejemanje metabolizma celice. V citoplazmi se nahajajo organi (ribosomi, mitohondrij...). Jedro vsebuje beljakovine in večje količine DNA, ki je nosilec genetskih informacij (Abramič, 1992). Struktura celične stene je različna pri različnih skupinah gliv. Pri večini gliv je glavni gradnik celične stene hitin (Gunde-Cimerman, 1996).

Preplet večjega skupka hif imenujemo micelij ali podgobje. Hife izločajo ektoencime, ki razgradijo substrat v razgradne produkte, ki jih gliva nato vsrka v notranjost in pretvori v energijo. Trosi služijo za razmnoževanje in razširjanje glive na nova področja.

Prehranjevanje gliv

Glive so heterotrofni organizmi, saj energijo pridobivajo iz organskih snovi. Prehranjujejo se lizotrofno. V substrat sproščajo eksoencime, ki razgradijo substrat, hife pa nato posrkajo presnovne produkte. Ektoencimi (eksoencimi) so biokatalizatorji, ki nastopajo v skoraj vseh kemičnih reakcijah, ki so povezane z živimi organizmi. Nastanejo v celici hife in so ključni za razkroj substrata.

Encimi ali fermenti so proteini, ki se sentitizirajo v celici. Sodelujejo pri metabolizmu celice ali gobe. Najprej razgradijo polimerne molekule v substratu (celulozo, škrob, beljakovine, hemicelulozo in lignin) na monomerne molekule, ki jih vsrkajo celice hif. Glavne vrste encimov, ki so vključeni v razgradnjo lesa so: hidrolaze, hemicelulaze, β – glukozidaze, oksidaze in drugi encimi, ki razgrajujejo lignin (Wainwright, 1992; Eaton in Hale, 1993).

Kot heterotrofi, si morajo glive s prehrano omogočiti (Zabel in Morrell, 1992):

- energijo za rast in razvoj,
- metabolite, ki jih potrebujejo za sintezo življenjsko potrebnih snovi (hitin, glukan, encime, proteine, lipide...) in
- vitamine, ogljikov dioksid, dušik in druge manj pomembne elemente.

2.5.2 Delitev gliv glede na spremembo barve lesa med razkrojem

Razdelimo jih na:

- glive, ki povzročajo rjavo ali destruktivno trohnobo,
- glive, ki povzročajo belo ali korozivno trohnobo,
- glive, ki povzročajo mehko trohnobo ali soft rot,
- glive, ki povzročajo modrenje,
- plesni.

Za razstrupljanje odsluženega lesa, prepojenega z anorganskimi aktivnimi učinkovinami, se uporabljajo večinoma glive, ki povzročajo rjavo trohnobo. Zato bomo podrobneje opisali le ta tip razkroja.

2.5.2.1 Glive rjave trohnobe

Glive, ki povzročajo rjavo trohnobo, označujemo kot prave razkrojevalke lesa in spadajo v skupino prostotrošnic *Basidiomycotina*. Pogosteje okužijo les iglavcev kot listavcev. Razgrajujejo celulozo in hemicelulozo, medtem ko ostane lignin skoraj nerazkrojen. Zaradi oksidacije lignina postane les rdečkasto rjav do temno rjav. Proti koncu razkroja se na lesu pojavijo globoke razpoke in na koncu se zdrobi v rjav prah. Glive, ki povzročajo rjavo trohnobo zelo hitro povzročijo močan padec natezne trdnosti. To se zgodi še preden opazimo izgubo mase lesa. Ta proces pripisujejo depolimerizaciji polioznih molekul in začetni razgradnji hemiceluloze (Green in sod., 1991; Humar in sod., 2000).

Znano je tudi, da glive rjave trohnobe hitreje razgradijo celulozo kot glive bele trohnobe. Mehanizmi, odgovorni za razkroj celuloze, še niso dobro poznani (Shimada in sod., 1991). Znano je, da so najmanjše molekule encima prevelike, da bi lahko prodrle preko vrzeli v celični steni. Na podlagi teh dognanj se sklepa, da začetni razkroj celuloze ni encimatski (Blanchette, 1995; Humar in sod., 2000). Domneva se, da je povzročitelj depolimerizacije celuloze pri glivah rjave trohnobe močno reaktivna snov z majhno molekulsko maso (Micales, 1995). Raziskave o mehanizmu razkroja pri glivah rjave trohnobe so osredotočene na tri področja, ki se med seboj povezujejo (Green in sod., 1991):

- fentonska reakcija,
- oksidacija z enim elektronom (e^-),
- produkcija oksalne kisline.

V proces razkroja celuloze je nedvomno vključena tudi oksalna kislina, ki je ena izmed najmočnejših organskih kislin ($pK_1 = 1,27$, $pK_2 = 4,26$), (Takao, 1965; Green in sod., 1991; Micales, 1995; Humar in sod., 2000).

Akamatsu in sodelavci (1994) so dokazali, da glive rjave trohnobe kopičijo večje količine oksalne kisline kot glive bele trohnobe. S tem ko glive kopičijo velike količine oksalne kisline, povzročijo zakisanje podlage.

Najpogostejše vrste, ki povzročajo rjavo trohnobo, so iz rodu bele hišne gobe (*Antrodia*) ter kletna goba (*Coniophora puteana*), siva hišna goba (*Serpula lacrymans*), luskasta nazobčanka (*Lentinus lepideus*), tramnovki (*Gloeophyllum trabeum* in *Gloeophyllum saepiarium*) in (*Oligoporus placenta*), (Eaton in Hale, 1993; Humar in sod., 2000).

2.6 VPLIV KOVINE NA GLIVE

2.6.1 Fungicidne lastnosti kovin

Kovine so posredno in neposredno vključene v rast gliv preko metabolizma. Nekatere kovine so za glive bolj pomembne (Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni) druge manj (Cs, Al, Cd, Ag, Au, Hg, Pb). Vendar so prav vse vključene v metabolizem celice. Toksičnost kovin se kaže na različne načine. Kovine ali kovinski ioni lahko prizadenejo glivo v vseh stopnjah njihovega razvoja. Toksičnost kovin se kaže predvsem v blokiranju encimov, motenju transporta hranljivih snovi, odstranitvi in/ali zamenjavi pomembnih kovin, negativno vplivajo na celico prek membrane (Humar in sod., 1998).

Nad določeno koncentracijo delujejo vse kovine toksično. Toksičnost je odvisna od vrste kovine in organizma ter od dejavnikov okolja. Toksičnost je navadno povezana s kovinami, ki so manj pomembne za rast gliv. Vendar ne smemo spregledati učinka pomembnih kovin, kot je na primer kalcij, ki je nujno potreben za rast gliv, vendar pa pri prevelikih koncentracijah povzroča odlaganje fosfatov na celične stene (Gadd, 1993). Podobno tudi baker. Pri nizkih koncentracijah je nujno potreben za rast gliv, pri visokih pa deluje fungicidno.

2.6.1.1 Abiotični dejavniki, ki vplivajo na toksičnost kovin

Na toksičnost kovin vpliva naravno okolje ali hranilno gojišče s svojimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi. Te lastnosti so:

- pH rastišče vpliva na toksičnost kovin. Povečanje vrednost pH se odraža v obarjanju kovinskih hidroksidov in oksidov.
- oksidativno-reduktivni potencial (Eh) vpliva na toksičnost kovin. Od tega potenciala je odvisno, v kakšni obliki bo kovina. Na primer krom se lahko pojavlja kot Cr(VI) ali kot Cr(III).
- anorganski ioni vplivajo na toksičnost z ustvarjanjem anorganskih kompleksov.
- minerali gline lahko absorbirajo kovinske katione in s tem zmanjšajo njihovo potencialno toksičnost.
- netopne organske snovi v okolju ali v ravnem gojišču zmanjšujejo toksičnost kovine.

2.6.1.2 Uporaba bakrovih spojin za zaščito pred glivami

Baker je eden izmed sedmih mikroelementov, ki so pomembni za pravilno delovanje višjih rastlin (Pohleven in sod., 1999). Toksične lastnosti bakrovih spojin so ljudje poznali že več stoletij. Uporabljali so jih za preprečevanje bakterijskih okužb rastlin in kot algicid (Humar in sod., 1998).

Baker je zelo pomemben za številne metabolne procese prokariontov in evkariontov. Poznanih je vsaj trideset encimov, v katerih nastopa. Veliko bakrovih spojin je zaradi svojih dobrih topnosti lahko dostopnih biološkim organizmom. Nekateri drugi elementi so biološko nedosegljivi, ker so redki ali pa so slabo topni. Za sesalce je baker relativno malo toksičen, medtem ko je v razmeroma majhnih koncentracijah zelo toksičen za ribe ter nižje organizme, kot so bakterije, alge in tudi glive (Pohleven in sod., 1999).

Zadnja desetletja se je poraba bakra zelo povečala. Leta 1968 je svetovna poraba bakra znašala $5,9 \times 10^6$ ton, leta 1985 pa kar $8,3 \times 10^6$ ton (Flemming in Trevors, 1989). Razlogov za tako masovno porabo bakra kot zaščenega sredstva je več (Pohleven in sod., 1999):

- bakrove spojine so za človeka relativno malo toksične,
- zadovoljivo delujejo proti škodljivcem,
- njihova uporaba še ustreza strogim naravovarstvenim predpisom,
- je sorazmerno poceni.

2.6.1.3 Tolerantnost gliv na baker

Tolerantnost je sposobnost organizma, da preživi zaradi svojih biokemičnih in fizioloških lastnosti ali genetskih prilagoditev v naravnem okolju ali laboratorijskih pogojih, ne glede na prisotnost toksičnih kovin (Gadd, 1993).

Odpornost nekaterih organizmov na baker je znana že kar precej časa, vendar je mehanizem tolerance še vedno nepojasnen (Collet, 1992; Tsunoda in sod., 1997; Humar in Pohleven, 2000; Humar in sod., 2000). Znanstveniki poročajo, da so mnoge vrste gliv iz skupine *Basydiomycotina* pokazale odpornost na baker in bakrove soli (Collet, 1992). Glive rjave trohnobe izkazujejo večjo tolerantnost kot glive bele trohnobe. Vzrok za to, bi lahko bila sposobnost izločanja večje količine oksalne kisline. Izpostavili bi lahko rod hišnih gob – *Antrodia* (*Poria*), (Tsunoda in sod., 1997) in rod *Serpula* (De Groot in Woodward, 1999).

Zaradi dolgotrajne uporabe zaščitnih pripravkov na osnovi bakra, so nekateri izolati predvsem iz rodu *Antrodia*, postali tolerantni na baker. Za proizvajalce zaščitnih sredstev to predstavlja velik problem. Za naravovarstvenike pa pomenijo nove izzive in odpira se možnost njihove uporabe v biotehnologiji. Na baker tolerantne izolate gliv bi lahko uporabili pri detoksikaciji (razstrupljanju) odsluženega zaščenega lesa, ki ga zaradi varovanja okolja z enostavnimi postopki enostavno ne moremo uničiti.

2.6.1.4 Možni vzroki za tolerantnost gliv na baker

Tolerantnost gliv je v veliki meri odvisna od morfoloških značilnosti posamezne vrste, njihovega prilagajanja na kovine, genetskih sprememb ter od vrste in sestave pripravka, ki ga uporabljamo za zaščito lesa (Humar in Pohleven, 2000).

Tolerantnost gliv na baker je poznana že zelo dolgo časa. Collet (1992) poroča o tolerantnosti glive *Antrodia vaillantii* na baker pri 0,32 mol/L koncentraciji bakra v hranilnem gojišču. Izolirani so bili številni tolerantni sevi gliv iz zaščenega lesa. Tolerantnost gliv pa se ne pojavlja le na baker, temveč tudi na bolj kompleksne zmesi z bakrovimi spojinami kot sta CCA in CCB (Sutter in sod., 1983).

Oksalna kislina igra verjetno zelo pomembno vlogo pri tolerantnosti glive na bakrove spojine (Akamatsu in sod., 1994). Dokazano je namreč, da številne glive rjave trohnobe izločajo konstantno količino oksalne kisline in s tem zakisajo substrat (Takao, 1965; Micales, 1995). Znano je tudi, da oksalna kislina reagira z bakrom, kar povzroči nastanek v vodi netopnega bakrovega oksalata (Collet, 1992; Illman in Highley, 1996; De Groot in Woodward, 1999).

Baker deluje fungicidno le, če je topen. S tem ko glive spremenijo baker v bakrov oksalat, slednji postane za njih nestrupen (Humar in Pohleven, 2000).

Z elektronsko paramagnetno resonanco (EPR) so opazovali transformacijo bakra v bakrov oksalat. Ugotovili so, da v lesu, ki je bil predhodno zaščiten z bakrovim sulfatom, po izpostavitvi glivi *Antrodia vaillantii*, bakra v lesu ni bilo več mogoče zaznati z metodo EPR. Primerljiva posledica se pojavi, če les zaščitimo z bakrovim sulfatom in ga nato obdelamo z oksalno kislino. Na podlagi teh raziskav navajajo, da transformacija bakra v bakrov oksalat poteče v zgodnjih fazah okužbe lesa (Humar in sod., 2000).

Stephan in sodelavci (1996) poročajo, da se iz lesa, ki je bil zaščiten s CCA in okužen s tolerantno glivo izpere 90 % kroma, 80 % arzena in le 7 % bakra. Večina bakra reagira z oksalno kislino in se pretvori v slabo topen bakrov oksalat. V naslednji fazi se lahko les izpostavi vodni raztopini amoniaka, ki pretvori netopen bakrov oksalat v vodotopno stanje (Leithoff in Peek, 1998).

Tolerantnost nekaterih izolatov gliv bi lahko pojasnili s pretvorbo bakra v bakrov oksalat, vendar to zagotovo ni edini mehanizem.

2.7 RAVNANJE Z ODSLUŽENIM ZAŠČITENIM LESOM

Raziskave so pokazale, da bo do leta 2015 količina odslužene zaščitenesne mase narasla na 130 000 m³. Inštalirana moč posebne sežigalne naprave za to količino bi znašala 20 MW. Izračuni so pokazali, da bi bila lahko reciklaža zaščitenega lesa tudi ekonomsko opravičljiva (Syrjanen, 1999).

2.7.1 Sežiganje odsluženega zaščitenega lesa, ki je bil zaščiten s CCA pripravkom

Prosto sežiganje lesa, ki je bil zaščiten s kemičnimi pripravki, ni dovoljeno. Sežiganje je možno le v posebnih sežigalnicah (inceneratorijih), vendar je takšen postopek uničenja drag. Cena termičnega uničenja znaša približno 500 EUR/t (Ribeiro, 2000). Zaradi tako visokih stroškov uničenja, sežiganje odsluženega lesa ni sprejemljivo (Humar in Pohleven, 2003). Postopek sežiganja v sežigalnicah poteka v posebnih kotlih s kvalitetnim filtriranjem dimov plinov. Pri tem se v ozračje sprošča ogljikov dioksid in na ta način povečuje učinek tople grede. Velik problem predstavljajo tudi arzenovi oksidi, ki nastanejo pri temperaturi višji od 270 °C in se sproščajo v ozračje (Helsen in sod., 2004).

Po končanem postopku sežiganja, nam ostanejo velike količine pepela. Pepel ima še višjo koncentracijo težkih kovin, zato ga ponekod shranjujejo v opuščenih rudnikih soli, oziroma ga zabetonirajo v bloke in jih spuščajo na dno oceanov (Humar in Pohleven, 2004).

Žal v Sloveniji nimamo primerne sežigalnice, ki bi omogočala okolju prijazno uničevanje zaščitenega lesa (Humar in Pohleven, 2004).

2.7.2 Odlaganje lesa na posebne deponije ali skladišča

Odlaganje lesa na posebne deponije je samo začasna rešitev. Na ta način problem odsluženega lesa samo preložimo na kasnejše obdobje.

Začasno shranjevanje lesa na posebnih odlagališčih ni najboljši način, saj je količina strupenih težkih kovin v lesu relativno majhna v primerjavi s celotnim volumnom skladiščenega lesa. Torej porabimo ogromno dragega prostora za relativno malo strupene snovi v lesu. Poleg tega je kapaciteta teh skladišč omejena, javno mnenje pa ni naklonjeno odpiranju novih (Stephan in Peek, 1992). Nejevolja prebivalcev, ki bivajo v okolici deponije odsluženega zaščenega lesa, iz dneva v dan narašča. Strah jih je možne kontaminacije tal in pitne vode z izcedki iz deponije (Clausen in Smith, 1998).

Odlaganje lesa na deponije bo v prihodnosti še manj verjetno, ker je po letu 2005 na območju celotne EU odlaganje in deponiranje odsluženega zaščenega lesa močnejše obdavčeno, v nekaterih primerih pa celo prepovedano (Connell, 2004).

2.7.3 Ponovna uporaba nepoškodovanega impregniranega lesa

Ponovna uporaba nepoškodovanega impregniranega lesa predstavlja zelo primerno rešitev. Namesto da odsluženi les uničimo, ga predelamo v drugačno obliko in ponovno uporabimo. Veliko starih električnih in telekomunikacijskih drogov bi se lahko uporabilo za stebre ograj in pilote. Na ta način postane zaščiten les ponovno koristen.

Kakorkoli, tudi ta rešitev je po eni strani le začasna, kajti po koncu druge življenjske dobe bo ta les ponovno postal poseben odpadek (Humar in Pohleven, 2004).

2.7.4 Remediacija

Trenutno v svetu poteka veliko raziskav na področju razstrupljanja odsluženega zaščenega lesa. Raziskovalci poskušajo najti najboljšo metodo, ki bi omogočala razstrupljanje večje količine lesa in bi bila ugodna tako z okoljskega kot tudi z ekonomskega vidika.

Trenutno poteka razvoj novih metod remediacije kot so:

- kemična ekstrakcija,
- elektrokemična ekstrakcija,
- bioremediacija.

2.7.4.1 Kemična ekstrakcija

Metoda razstrupljanja lesa s kemično ekstrakcijo, se je razvila iz bioremediacije. Pri kemični ekstrakciji uporabljajo samo organsko kislino, ki jo dobijo s pomočjo glive, vzgojene v tekočem mediju. Pri tem postopku ni potrebno predhodno sortiranje lesa in mešanje zaščenega in nezaščenega lesa. Zato je postopek v primerjavi z bioremediacijo hitrejši in enostavnejši za nadzorovanje.

Ločimo naslednje kemijske ekstrakcije (Shupe in Hse, 2006):

- čiste kemične ekstrakcije,
- kombinacije kemične ekstrakcije in bioremediacije,
- ekstrakcije s pomočjo superkritičnega ogljikovega dioksida,
- obarjanje iz utekočinjenega lesa.

Metodo detoksikacije lesa s kemično ekstrakcijo lahko izboljšamo s kombinacijo različnih kislin in z dodatki kot je EDTA (Kartal in Kose, 2003), vodikov peroksid, natrijev hidroksid (Kakitani, 2006) ali amoniakom (Humar, 2004). Ugotavljajo, da bi z dvojno kemično ekstrakcijo, kjer bi uporabili EDTA in oksalno kislino, iz odsluženega lesa lahko izločili 100 % kromovih in približno 90 % bakrovih spojin.

Kemično ekstrakcijo izvedemo lahko tudi iz utekočinjenega lesa. Les utekočinimo z organskim topilom pri zelo visoki temperaturi (125 in 260 °C). Nato utekočinjen les razredčimo z vodo, dodamo aditiv, da se anorganski delci oborijo na dnu. Temu sledi postopek ločevanja toksičnih biocidnih snovi od celotne zmesi. S to metodo lahko odstranimo skoraj vsa anorganska onesnaževala.

2.7.4.2 Elektrokemična ekstrakcija

Sprva se je ta metoda uporabljala za razstrupljanje tal, kjer so želeli iz onesnažene zemlje odstraniti težke kovine. Nato pa so to metodo začeli uporabljati tudi za razstrupljanje lesa, ki je bil zaščiten s pripravki CCA. Postopek so začeli razvijati leta 1992 (Ottosen in Hansen, 1992), patentirali pa so ga leta 1995 (PCT/DK95/00209).

Pri elektrokemični ekstrakciji uporabljajo nizek enosmerni električni tok, s katerim spodbudijo gibanje nabitih delcev v substratu. Postopek je zelo podoben elektrolizi. Proces mora potekati točno pod določenimi pogoji. Odslužen les, ki je bil v preteklosti zaščiten s CCA sredstvom, moramo predhodno obdelati z oksalno kislino, da dobimo boljše rezultate. Uporabiti moramo točno določeno količino v ravno pravšnji koncentraciji.

Za bolj učinkovit potek te metode odslužen zaščiten les zmeljemo v iveri ali zdrobimo v sekance (Ribeiro in sod., 2000; Velizarova, 2002,2004; Virkutyte in sod., 2005; Kristensen in sod., 2005; Moreira in sod., 2006). Ugotovili so, da s pomočjo elektroremediacije iz

sekancev lahko izločimo 95 % bakrovih, 90 % kromovih in več kot 96 % arzenovih spojin (Ribeiro in sod., 2000; Kristensen in sod., 2001). Žal so bile vse do sedaj opravljene raziskave izvedene le v laboratorijskem merilu.

2.7.4.3 Bioremediacija

V preteklosti je bilo narejenih kar nekaj preizkusov in raziskav o biološkem čiščenju zaščitenege lesa. Dejstvo pa je, da so vsa poročila in rezultati temeljili le na laboratorijskih raziskavah. Vprašanje je, kako bi se te metode obnesle v praksi (Nurmi in Lindros, 1994; Leithoff in Peek, 1998; De Groot in Woodward, 1999).

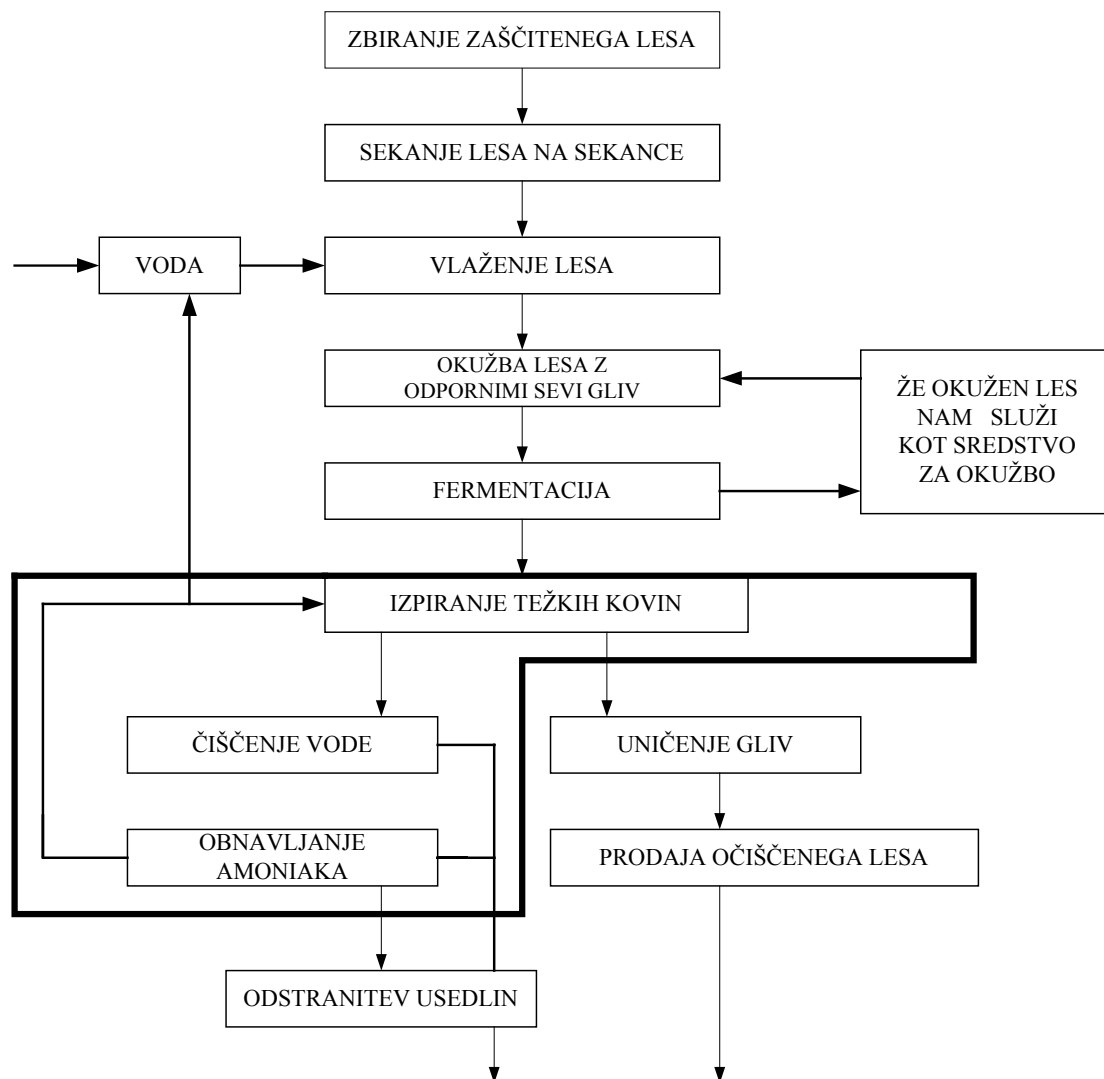
Z remediacijskimi tehnikami želimo pretvoriti anorganske biocide v lesu v topno obliko in jih nato spraviti iz lesa (Amartey in sod., 2003).

Postopek bioremediacije, temelji predvsem na tem, da uporabimo izolate gliv, ki so zaradi dolgotrajne uporabe zaščitnih pripravkov na osnovi bakra postali tolerantni na to aktivno učinkovino. Tolerantnost gliv je v veliki meri odvisna od morfoloških značilnosti posamezne vrste, njihovega prilagajanja na kovine, genetskih sprememb ter od vrste in sestave pripravka, ki ga uporabljamo za zaščito lesa (Humar in Pohleven, 2000). Ta pojav lahko koristno uporabljamo za razstrupljanje odsluženega zaščitenege lesa.

Woodward in De Groot (1999) poročata, da je toleranca posamezne vrste ali seva gliv odvisna tudi od sestave pripravka, s katerim smo les zaščitili. Zato je potrebno za vsak pripravek posebej najti najučinkovitejši oziroma optimalen tolerantni izolat. Pri tem postopku je nujno potrebno predhodno sortiranje odsluženega lesa. Sortiranje lesa je ključnega pomena, saj le tako lažje določimo, kateri organizem bomo pri tem postopku uporabili. Pomembna je tudi velikost iveri. Optimalna dolžina je med 10 in 40 mm ter okoli 10 mm debeline (premera).

Pri bioremediaciji odsluženega lesa, ki je bil zaščiteno z zaščitnim sredstvom CCA, največkrat uporabijo glive iz skupine *Basidiomycotina* in sicer: *A. vaillantii*, *Fomitopsis palustris*, *Coniophora puteana* in *Leatiporus sp.* iz skupine *Ascomycotina* pa *Aspergillus sp.* (Illman in Yang, 2006).

Leithoff in Peek (1998) sta predlagala naslednji model za razstrupljanje zaščitenege lesa (slika 1). Uporabila sta les zaščiten s CC in CCB. Les sta okužila z glivama *Antrodia vaillantii* in *Tyromyces placenta*. Ta metoda pa ima kar nekaj slabosti. Pri postopku bioremediacije lahko pride do bakterijske okužbe in okužbe z drugimi glivami, ki zavrejo rast gliv. Poleg tega je med samim procesom zelo težko vzdrževati optimalno vlago in temperaturo (Leithoff in Peek, 1998). Pri neustrezni vlažnosti je gliva slabo priraščala ali celo prenehala z rastjo.



Slika 1: Shema procesa detoksifikacije lesa zaščitenega s CC, CCA ali CCB pripravkom (Leithoff in Peek, 1998)

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Iverje iz odsluženega zaščitene lesa

Za izdelavo vzorčnih ivernih plošč smo uporabili iveri iz odsluženega zaščitene lesa. Kot odslužen zaščen les smo uporabili star električen drog, zaščen z zaščitnim sredstvom CCA. Dobro ohranjen drog prihaja iz Primorske iz okolice Tolmina. Na podlagi informacij s strani Elektra Primorske so le-ti sklepali, da je bil v uporabi približno 45 let. Izdelan je bil iz jelke in impregniran s CCA pripravkom v skladu z Boucherie postopkom. Drog je bil zelo dobro ohranjen, saj na njem ni bilo znakov trohnenja. Na prerezu je bila dobro vidna globina penetracije zaščitnega sredstva in sicer 3 - 5 cm globoko. Z zaščitnim sredstvom je bila prepojena vsa beljava.

Srednji vzdolžni del električnega droga, ki je bil zaščen s pripravkom CCA, so predhodno na tračni žagi razžagali na kolobarje debeline približno 2 cm. Kolobarje so nato razsekali na manjše kose velikosti približno $1 \times 1 \times 2 \text{ cm}^3$ in jih vstavili v stroj za mletje. Na ta način so dobili iveri, ki ustrezajo vsem zahtevam za proizvodnjo ivernih plošč.

Izvedli so tudi kemično analizo vzorcev. V 50 letih uporabe zaščitene električnega droga se je izprala večina bakrovih učinkovin, v lesu jih je ostalo 3573 ppm kromovih in 1933 ppm arzenovih spojin (preglednica 1).

Preglednica1: Koncentracija elementov v električnem drogu in literaturni podatki za vsebnost izbranih onesnažil v nezaščitenem lesu (*Fengel in Wegener,1989)

Element	S CCA zaščen les (ppm)	Nezaščen les * (ppm)
Cr	3573,3	10-1
Cu	3,6	1-0,1
Zn	218,7	100-10
As	1933,3	1-0,1

3.1.2 Izprano iverje

Del iverja, izdelanega iz odsluženega droga, smo pred izdelavo ivernih plošč, teden dni dnevno izpirali s hladno vodovodno vodo. Podroben postopek je opisan v podpoglavju metode. Z izpiranjem se je vsebnost onesnažil v iverju zmanjšala (preglednica 2). Ta del naloge je bil izveden v okviru diplomske naloge Davida Hribarja (2004).

Preglednica 2: Vsebnost Cr, Cu in As po sedemdnevem izpiranju iveri (Hribar, 2004)

Koncentracije elementov (ppm)	CCA - neizpran	CCA - izpran
Cr	3.573,4	3.086,6
Cu	3,6	5,2
As	1.933,3	1.6934

3.1.3 Industrijsko iverje

Pri tem poskusu smo uporabili predhodno pripravljeno industrijsko iverje, ki je bilo sestavljeno iz iveri iglavcev in listavcev v razmerju 75 : 25. Takšno iverje se uporablja za izdelavo srednjega sloja v trosloji iverni plošči.

3.1.4 Biremediirano iverje

Pri tem poskusu smo uporabili očiščeno iverje, ki ga je pripravil David Hribar pri izdelavi diplomske naloge (Hribar, 2004). Iveri izdelane iz istega odsluženega droga so izpostavili štirim različnim izolatom gliv (Pv₂, Yf, Pm₂ in Gt₂). Zaradi boljšega preraščanja z glivami, so zmešali iveri iz odsluženega droga zaščenega s pripravkom CCA z ivermi nezaščitenе jelke v razmerju 50 : 50. S tem so razredčili zaščitno sredstvo in dosegli, da se je micelij dobro razraščal, saj je bila v tem primeru koncentracija sredstva na količino lesne mase manjša. Po končani izpostavitvi iverja glivam, je sledilo enodnevno izpiranje z vodo pri sobni temperaturi.

3.1.5 Lepilna mešanica

Za oblepljanje iverja smo uporabili urea-formaldehidno lepilo LENDUR in 30 % parafinsko emulzijo. Kot utrjevalec lepilne mešanice smo uporabili 15 % raztopino amonklorida (NH₄Cl). Dodali smo tudi 1 % parafinske emulzije in 0,25 g barvila (rhodamina). Gostota lepila je bila 700 kg/m³.

Lepilno mešanico smo sestavili iz naslednjih komponent:

- lepilo : uporabljeno je bilo urea – formaldehidno lepilo,
- parafinska emulzija : uporabljena je bila 30 % parafinska emulzija,
- utrjevalec : uporabljena je bila 15 % raztopina amonklorida (NH₄Cl),
- barvilo : rhodamin,
- voda.

3.1.6 Lesne glive

Izolate uporabljenih gliv smo vzeli iz glivne banke, kjer so shranjeni na mediju, prelitim s parafinskim oljem in se nahajajo v stanju dormance.

Preglednica 3: Uporabljeni izolati gliv rjave trohnobe (*Raspor in sod., 1995)

Gliva	Oznaka	Poreklo	Tolerantnost na baker
<i>Antrodia vaillantii</i>	Pv2	BF (ZIM L037)*	DA
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	Gt2	BF (ZIM L017)*	NE

3.1.6.1 *Antrodia vaillantii* (*Poria vaillantii*) – Bela hišna goba

Bela hišna goba je razširjena predvsem v severni in srednji Evropi. Ponavadi okužuje vlažen les iglavcev, redkeje listavcev. Je razkrojevalka vgrajenega lesa in lesa, ki je v stiku z zemljo.

Na okuženem delu se na trebušni strani pojavi belo podgobje. Podgobje se širi kot pozimi ledene rože na oknih. Iz podgobja se razvijejo beli rizomorfi, ki so lahko debeli do 4 mm. Rizomorfi ostanejo beli in prožni, tudi ko goba ostari. Z rizomorfi goba prodira skozi stene. Trosnjaki so različnih velikosti in priraščajo na les kot blazinice. Na vodoravni površini je trosovnica obrnjena navzgor. Barva trosnjakov se s starostjo spreminja. Trosovnico sestavljajo cevčice nepravilnih oblik. Trosi so elipsasto ovalnih oblik.

Bela hišna goba raste najintenzivneje pri temperaturi 27 °C in okoli 40 % vlažnosti lesa. Pri optimalnih pogojih je lahko na hranilnem gojišču dnevni prirast gobe do 12,5 mm. Zanimivo je, da lahko bela hišna goba zelo dobro prenaša izsušitev. Po nekaterih virih naj bi bila gliva še po petih letih sušnega obdobja ponovno pričela z rastjo, vendar le, če vlažnost lesa zopet doseže 40 % vlažnost (Unger in sod., 2001).

Bela hišna goba povzroča rjavo trohnobo. Pri okužbi z belo hišno gobo, les hitro izgubi upogibno trdnost. Udarna trdnost, pa se zmanjša takoj, ko komaj zaznamo izgubo mase. Veliko škode povzročajo predvsem na tehničnem lesu.

Bela hišna goba predstavlja velik problem, saj v zadnjih letih v evropskih državah opažajo, da okuži in razkraja tudi les v stiku z zemljo, ki je bil impregniran s pripravki CCA in CCB.

3.1.6.2 *Gloeophyllum trabeum* – Navadna tramovka

Navadna tramovka je razširjena po vsem svetu. Najpogosteje jo najdemo v Evropi, ZDA in Afriki.

Okužuje les iglavcev (smreka, bor) in les listavcev (bukev, robinija, cipresa). Najdemo jo predvsem na lesenih konstrukcijah na ostrešjih, mostovih, okenskih okvirih, podbojih, lesu v savnah, na balkonskih ograjah, klopeh, na zunanjih lesnih oblogah, včasih tudi na drogovih, pragovih, v rudnikih...

Optimalna temperatura za razvoj glive je 35 °C, maksimalna pa presega 40 °C. Vitalni trosnjaki so v začetku temno rumene barve. Lamela in pore imajo nepravilno obliko in razpored. Trosi so brezbarvni in cilindričnih oblik. V suhem stanju ohranijo kalivost tudi več kot leto dni.

Goba povzroča temnorjavo prizmatično trohnobo, podobno drugim vrstam tramovk in je zelo pogosta in nevarna razkrojevalka gradbenega ter stavbnega lesa.

3.2 METODE

3.2.1 Izpiranje iveri

Preden smo izdelali vzorčno iverno ploščo, smo iveri, ki smo jih pridobili iz odsluženega zaščenega lesa, izpirali s hladno vodo. Izpiranje je potekalo po naslednjem postopku: 2 kg iveri smo natresli v sodček iz nerjavne pločevine in jih prelili s 7 L navadne vode. Iveri smo izpirali teden dni in dnevno menjali vodo. Po enem tednu smo iveri posušili v sušilniku (24 ur, 103 °C).

Večina bakrovih učinkovin se je v 50-ih letih uporabe električnega droga že izprala. V lesu jih je ostala le majhna količina, vendar pa je bila količina kroma in arzena še vedno visoka (preglednica 1). Ker je specifična površina izdelka veliko manjša kot pri iverih, se je zaščitno sredstvo iz iveri, v postopku dodatnega izpiranja še dodatno izpralo. Izpiranje je najenostavnejši postopek za znižanje koncentracije biocida.

Pri izpiranju dobimo odpadne vode, ki naj ne bi predstavljale velikega problema, saj bi jih očistili s čistilno napravo, kot vse ostale odpadne vode.

3.2.2 Določitev geometrije iverja s sejalno analizo

Sejalna analiza je najhitrejša in najpogosteje uporabljena metoda za analiziranje iverja. Z njo lahko v kratkem času iverju določimo velikost, vendar pri tem ne dobimo podatkov o debelini, dolžini in širini iverja, ampak dobimo samo vpogled v delež iverja, ki ostane na posameznem situ.

S sejalno analizo je možno ločevati iverje po debelini ali dolžini. Pomanjkljivost te metode je, da ne dobimo podatkov o specifični površini in o vitkosti iverja. Zaradi raznolikosti iverja je določanje zelo težavno.

Sejalno analizo izvajamo pri standardnih pogojih z laboratorijskim sejalnikom. V sejalnik običajno namestimo sita z odprtinami velikosti 6,0, 4,0, 2,0, 1,5, 1,27, 1,0, 0,6, 0,237 mm. Z zmanjšanjem odprtine sita se manjša debelina iverja, večja pa se specifična površina in vitkost iverja. Rezultate predstavimo v grafični obliki.

Uporabili smo 100 g iverja z vlažnostjo 10 %. Čas sejanja je bil 10 minut. S sejalno analizo smo analizirali:

- iveri izdelane iz odsluženega droga,
- iveri izdelane iz odsluženega droga, ki smo jih en teden izpirali z navadno vodo,
- očiščeno iverje,
- industrijsko iverje.

3.2.3 Izdelava iverne plošče

Iz različnih tipov iveri smo izdelali več enoslojnih vzorčnih ivernih plošč, ki so bile ravne, plosko stisnjene in nebrušene.

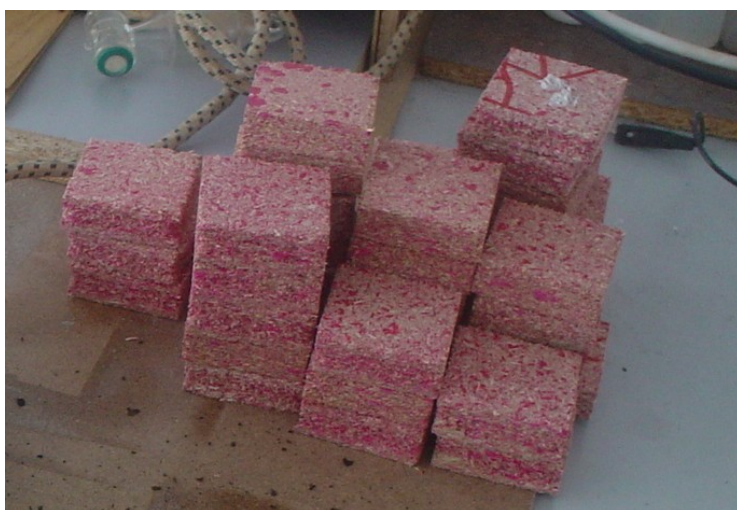
Iveri smo najprej oblepili z lepilno mešanico v laboratorijskem stroju za oblepljanje iverja. Nato smo iveri ročno natresli v okvir dimenzij 50×50 cm. Stiskanje pogače je potekalo v enoetažni stiskalnici pri temperaturi $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in specifičnem tlaku 3 N/mm^2 . Čas stiskanja je bil 4 minute.

Izdelali smo enoslojne vzorčne iverne plošče, debeline 16 mm. Faktor oblepljanja je bil 11,5 % in je bil pri vseh ploščah primerljiv.

Po končanem stiskanju smo iverne plošče pustili 24 ur, da so se ohladile. Nato smo jih postavili v klimatizacijsko komoro s standardno klimo ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 65\%$), kjer so se teden dni kondicionirale pri normalnih pogojih.

3.2.4 Priprava testnih vzorcev

Po končanem kondicioniranju smo vzorčne iverne plošče razrezali v manjše formate glede na zahteve nadaljnjih testiranj. Vzorci, ki smo jih uporabili pri preizkusu zlepljenosti, so bili dimenzij 50×50 mm (slika 2). Vzorci, ki smo jih izpostavili delovanju lesnih gliv in jim določili odpornost proti razkroju, so bili dimenzij 50×25 mm (slika 3). Vse vzorce smo označili.



Slika 2: Vzorci, ki smo jih uporabili za določanje zlepljenosti



Slika 3: Vzorci, ki smo jih uporabili pri določanju izgube mase zaradi delovanja gliv razkrojevalk.

3.2.5 Določanje odpornosti ivernih plošč proti delovanju gliv razkrojevalk

Določanje fungicidnih lastnosti ivernih plošč je potekalo v skladu z nekoliko modificiranim standardom SIST EN 113 (1989).

3.2.5.1 Priprava hranilnega gojišča

Hranilna gojišča za glive smo pripravili v plastičnih petrijevkah za enkratno uporabo. Uporabili smo hranilno gojišče (krompir-glukoza-agar – PDA, Difco), ki smo ga pripravili po navodilu proizvajalca (39 g/L) in sterilizirali v avtoklavu 45 minut pri 121 °C (1,5 bar). Sterilne petrijevke smo v brezprašni komori odprli in v vsako vlili približno 16 mL vročega tekočega gojišča.

3.2.5.2 Priprava kozarcev

Pripravili smo 32 steklenih kozarcev (700 mL) s pokrovčki. Oboje smo sprali s 75 % etanolom (Chemo). Pokrovčke smo postavili v brezračno komoro in jih za nekaj časa pustili pod UV svetlobo. Na ta način smo zmanjšali verjetnost okužbe z drugimi nezaželenimi mikroorganizmi.

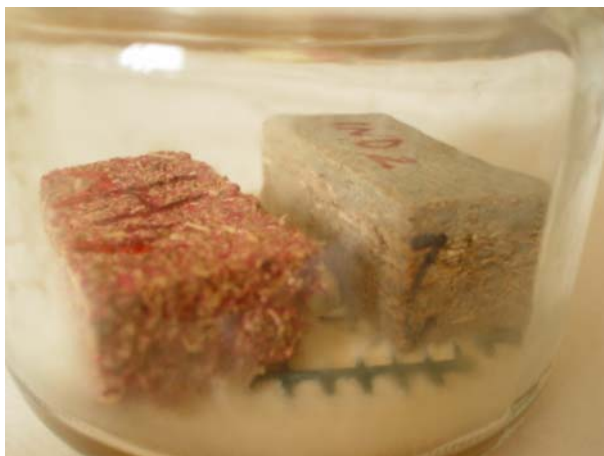
3.2.5.3 Priprava izolatov gliv

V kozarce smo vlili hranilno gojišče PDA, jih zaprli s pokrovčki in jih sterilizirali v avtoklavu. Po končanem steriliziranju smo kozarce zložili v brezprašno komoro in počakali, da se je hranilno gojišče PDA strdilo. Nato smo pod sterilnimi pogoji inokulirali cepiče glive. Cepič je bil okrogle oblike s premerom 0,5 cm. Odvzeli smo ga s pripravljene osnovne kulture micelija. Inokulacijo smo opravljali pri sterilnih pogojih v brezprašni komori. Ves pribor smo sproti razkuževali z alkoholom in nad plamenom. Z glivami inokulirane kozarce smo za 10 dni vstavili v rastno komoro ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi = 85\%$). V tem času je gliva prerasla gojišče

3.2.5.4 Vstavljanje vzorcev

Po desetih dneh, ko se je micelij razrasel po površini gojišča, smo v brezprašni komori v kozarce z določeno glivo vstavili mrežice in na te mrežice postavili po dva naključno izbrana različna vzorca (slika 4). Preden smo vzorce vložili v kozarec, smo jim določili maso v absolutno suhem stanju (m_1).

Vsakič, ko smo kozarce odpirali ali zapirali, smo jih obžgali s plamenom, da bi preprečili možnost okužb. Nato smo tako pripravljene kozarce zaprli in jih postavili za 16 tednov v rastno komoro ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi = 85\%$), (slika 4). Poleg vzorcev izdelanih iz ivernih plošč, smo glivam izpostavili tudi kontrolne vzorce izdelane iz smrekovine (*Picea abies*).



Slika 4: Eksperimentalni kozarec, v katerem sta dva naključno izbrana vzorca

Po štirih mesecih smo vzorce vzeli iz kozarcev in z njih očistili micelij. Vzorce smo takoj stehtali (m_2) na elektronski tehtnici, nato pa smo jih postavili v sušilnik, kjer smo jih 24 ur sušili pri $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po 24 urah smo vzorce za 10 minut zložili v eksikator, da so se ohladili in jih ponovno stehtali (m_3). Iz dobljenih vrednosti smo izračunali vlažnost in izgubo mase.

$$u = \frac{(m_2 - m_3)}{m_3} - m_3 \times 100 \quad [\%] \quad \dots (2)$$

m_2 ...masa vlažnega vzorca

m_3 ...masa absolutno suhega vzorca

$$\Delta m = \frac{(m_3 - m_1)}{m_1} \times 100 \quad [g] \quad \dots(3)$$

m_1 ...masa absolutno suhih vzorcev pred okužbo

m_3 ...masa absolutno suhih vzorcev po okužbi

3.2.6 Kemijska analiza lesa z infrardečo spektroskopijo (FTIR)

Infrardeča spektroskopija je metoda, ki nam omogoča analizo lesa brez zamudne priprave. Največkrat se uporabljata dve tehniki snemanja. Vsaka tehnika zahteva specifično obdelavo vzorcev. Kadar snemamo spektre v transmisijski tehniki, je potrebno vzorce narezati na zelo tanke rezine (20 - 40 μm). V kolikor pa snemamo spektre vzorcev v refleksijski (DRIFT) tehniki, jih moramo predhodno zmleti in zmešati s KBr. Vzorce nato izpostavimo svetlobi z valovnim številom med 400 in 4000 cm^{-1} ter merimo prepustnost oziroma količino absorbirane svetlobe v odvisnosti od valovnega števila oziroma valovne dolžine. Svetloba pri točno določeni valovni dolžini integrira z določenimi kemijskimi vezmi in se zaradi tega absorbira. Energija svetlobe poviša energijo te vezi, ki nato zaniha (se razteza, vibrira). Na ta način dobimo informacijo o prisotnosti določenih funkcionalnih skupin v preiskovanem materialu.

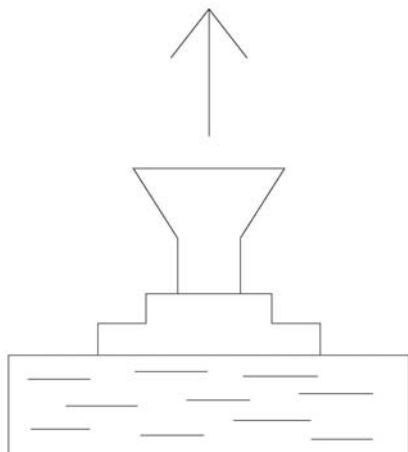
Vzorce smo vstavili v spektrometer. FTIR spektre smo posneli v refleksijski tehniki. Spekter posameznega vzorca smo posneli v valovnem območju od 450 do 4000 cm^{-1} . V okviru ene meritve smo naredili šestnajst posnetkov z resolucijo 4,00 cm^{-1} . Iz vseh spektrov smo s programom Spectrum ONE (Perkin Elmer) izračunali povprečen spekter.

3.2.7 Zlepljenost iveri

S pečatnim testom smo preizkušali zlepljenost iveri pri enoslojnih vzorčnih ivernih ploščah. Preizkus je bil enak določanju čvrstosti površine plošč in je bil izveden v skladu s standardom SIST EN 311 (2004).

Izbrali smo 10 preizkušancev iz vsake vzorčne iverne plošče, dimenzij 50 \times 50 mm, ki so bili klimatizirani v standardni klimi. Uporabili smo talilno lepilo in aluminijaste podstavke.

Tako pripravljene preizkušance smo namestili v stroj za preizkušanje mehanskih lastnosti (sliki 5 in 6).



Slika 5: Smer trganja pečatov



Slika 6: Pripravljene vzorci za preizkus zlepljenosti

4 REZULTATI

4.1 SEJALNA ANALIZA

Sejalna analiza je najhitrejša in najpogosteje uporabljena metoda za analiziranje iverja. S to metodo smo dobili vpogled v deleže iverja, ki je ostal na posameznih sitih. Sejalno analizo smo izvedli za vse tipe iverja.

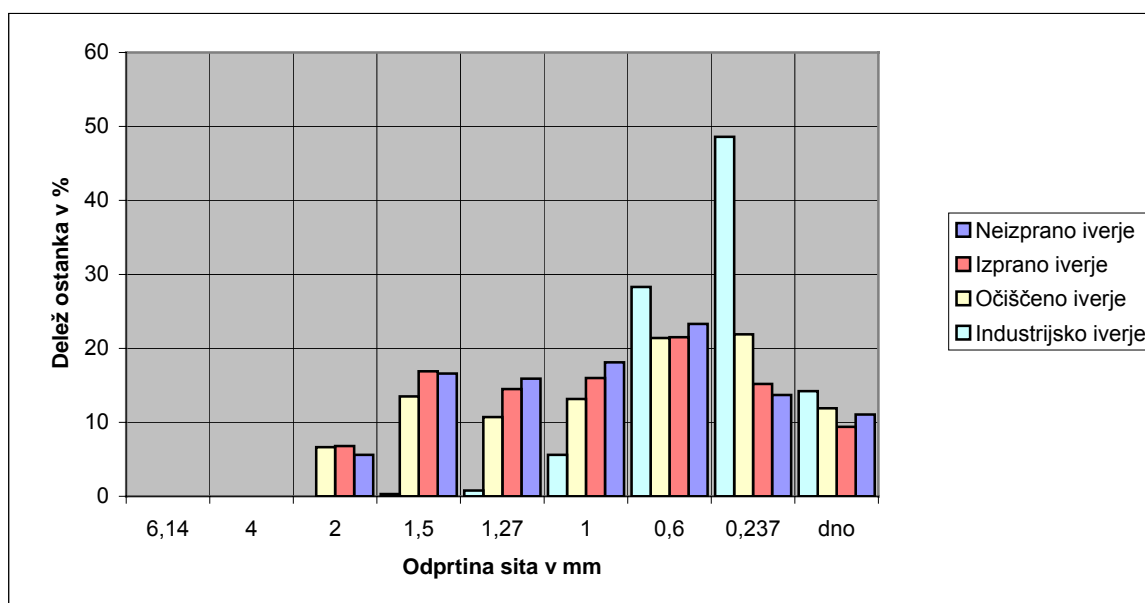
Pri izvedbi sejalne analize iverja smo ugotovili, da se industrijsko iverje razlikuje od ostalih tipov iverja, ki smo jih uporabili. Do takšnih odstopanj je po vsej verjetnosti prišlo zaradi dodatnega pomlevanja izpranih, neizpranih in očiščenih iveri na laboratorijskem stroju za pomlevanje (preglednica 4).

Rezultati sejalne analize industrijskega iverja ustrezajo zahtevam, ki veljajo pri normalnih pogojih. Pri analizi industrijskega iverja smo opazili največji delež frakcij manjših od 0,6 mm.

Deleži iveri pri neizpranih, izpranih in očiščenih iverih so si zelo podobni. Najbolj so si bile podobne vrednosti pri neizpranih in izpranih iverih. Tudi tukaj smo opazili največji delež frakcij manjših od 0,6 mm (slika 7).

Preglednica 4: Delež iverja po frakcijah glede na tip iveri

ODPRTINA SITA [mm]	NEIZPRANO IVERJE [%]	IZPRANO IVERJE [%]	OČIŠČENO IVERJE [%]	INDUSTRIJSKO IVERJE [%]
dno	11,1	9,4	11,9	14,5
0,237	13,7	15,2	21,9	48,6
0,6	23,3	21,5	21,4	28,3
1,0	18,1	16,0	13,15	5,6
1,27	15,2	14,5	10,7	0,8
1,5	16,6	16,9	13,5	0,3
2	5,6	6,8	6,65	/
4	/	/	/	/
6,14	/	/	/	/



Slika 7: Sestava iverja po frakcijah za različne tipe iveri

4.2 ZLEPLJENOST IVERI

Zlepljenost iveri smo preizkušali s pečatnim testom. Preizkus je bil izveden v skladu s standardom SIST EN 311 (2004) in je bil enak določanju čvrstosti površine plošč. Tu nas je predvsem zanimalo, kako so iveri zlepljene med seboj.

Največjo povprečno vrednost čvrstosti površine smo izmerili vzorcu, ki je bil narejen iz čistega iverja jelke. Nekoliko nižjo vrednost smo izmerili vzorcu iz industrijskega iverja. Ugotovili smo, da so lastnosti slabše, vendar ne bistveno slabše. Do odstopanj je prišlo zaradi različne sestave vzorca.

Povprečne vrednosti čvrstosti površine so bile zelo podobne pri neizpranem in izpranem iverju. V primerjavi s čistim iverjem jelke in industrijskim iverjem so bile vrednosti enkrat nižje (preglednica 5). Pri obeh je bil opazen padec trdnostnih lastnosti.

Rezultati so nam pokazali, da so lastnosti pri neizpranem, izpranem in industrijskem iverju slabše, če jih primerjamo z iverjem čiste jelke.

Ugotovili smo, da se lepilo slabo veže na iveri, katere so bile predhodno že kontaminirane. Kakšne lastnosti bo imel vzorec, je predvsem odvisno od kompozicije iveri.

Preglednica 5: Vrednosti čvrstosti površine glede na vrsto materiala

VZORČNA PLOŠČA	POVPREČNA VREDNOST ČVRSTOSTI POVRŠINE (N/mm ²)	STANDARDNI ODKLON
ČISTO IVERJE JELKE	0,29	0,110
INDUSTRIJSKO IVERJE	0,25	0,125
NEIZPRANO IVERJE	0,12	0,040
IZPRANO IVERJE	0,13	0,024

4.3 KEMIJSKA ANALIZA LESA Z INFRARDEČO SPEKTROSKOPIJO (FTIR)

Meritve nihajne spektroskopije (fourier transform infrared spectroscopy – FTIR) smo izvedli na spektrometru Spectrum One (Perkin Elmer, ZDA) z metodo DRIFT. Za meritve z nihajno spektroskopijo (FTIR) smo vse vzorce pripravili enako.

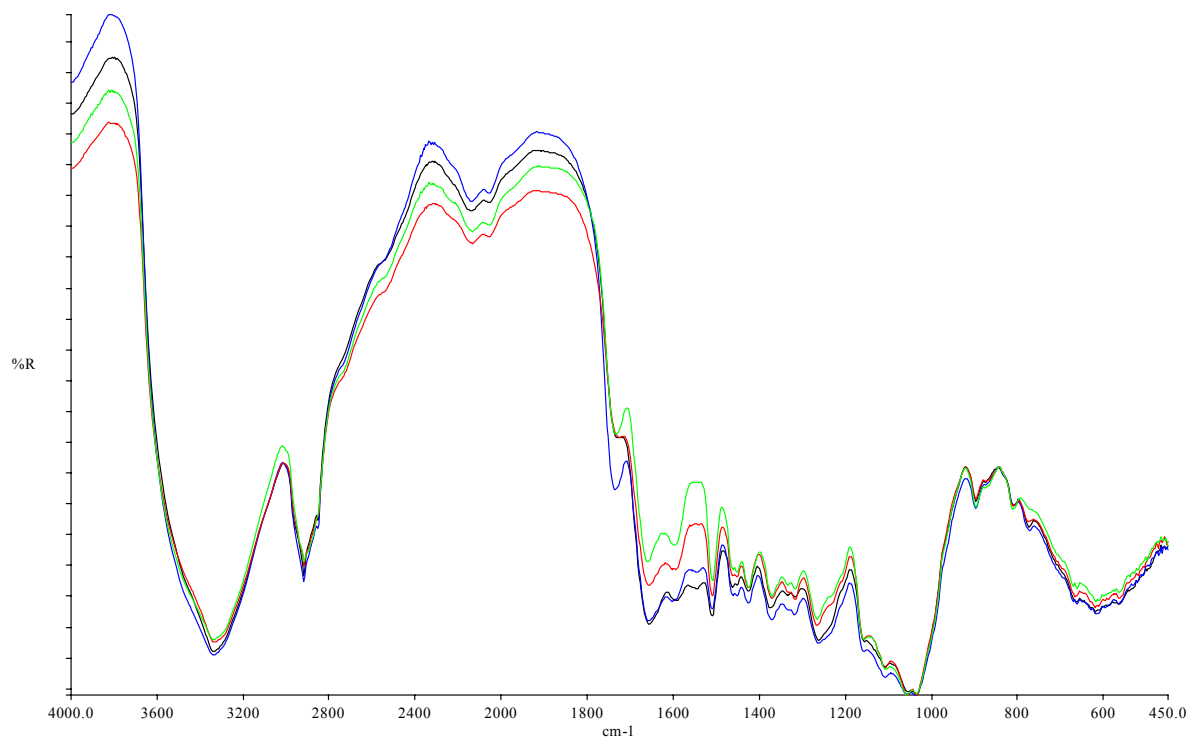
Legenda:

- črna linija prikazuje povprečen spekter neizpranega iverja,
- modra linija prikazuje povprečen spekter čistega iverja jelke,
- rdeča linija prikazuje povprečen spekter očiščenega iverja,
- zelena linija prikazuje povprečen spekter izpranega iverja.

Najizrazitejšo spremembo na ivereh iz izpranega droga in bioremediiranega iverja opazimo pri 1733 cm⁻¹. Ta trak prisojamo hemicelulozi (Michell, 1989). Hemiceluloze so najbolj občutljive in so se med postopkom bioremediacije ali pa že tekom življenjske dobe (zaradi delovanja abiotskih dejavnikov) delno razgradile.

Najbolj intenziven trak, ki ga prisojamo hemicelulozi, smo opazili pri čistem iverju jelke, kar je po eni strani razumljivo, saj ta vzorec predhodno skoraj ni bil obdelan. Iz slike 8 je razvidno, da med trakoma neizpranega in izpranega iverja ni bistvenih razlik.

Najmanj intenziven trak, ki ga prisojamo hemicelulozam (1733 cm^{-1}) se je pojavil pri očiščenem iverju, ki je bil izpostavljen glivam, ki povzročajo rjavo trohnobo in naknadno izpran.



Slika 8: Primerjava nihajnih (FTIR) spektrov med različnimi ivermi

4.4 IZGUBA MASE VZORCEV ZARADI DELOVANJA GLIV RAZKROJEVALK

Ta metoda se ponavadi uporablja za ugotavljanje izgube mase na vzorcih iz masivnega lesa. Pri našem poizkusu smo uporabili vzorce ivernih plošč. Zaradi lažje primerjave rezultatov smo vzorcem iz ivernih plošč dodali še kontrolne vzorce iz nezaščitene smrekovine.

Pri kontrolnem vzorcu smreke smo zabeležili več kot 20 % izgubo mase (preglednica 6). S tem smo dokazali, da sta bili glivi aktivni in vitalni, saj sta normalno preraščali vzorce. Ugotovili smo, da je bila gliva Gt_2 bolj aktivna kakor Pv_2 . Na ivernih ploščah izdelanih iz industrijskega iverja do razkroja ni prišlo, saj je bila izguba manjša od 3 % (preglednica 6). Do največjih razlik v izgubi mase je prišlo pri vzorcih narejenih iz čistega iverja jelke. Tu smo določili celo prirast mase po izpostavitvi glivam. Masa vzorcev je po izpostavitvi glivam narasla za 13,3 % (preglednica 6). Vzrokov za ta pojav si ne znamo v celoti pojasniti, eden izmed vzrokov pa bi lahko bili ostanki micelija v ivernih ploščah ali intenzivna tvorba oksalne kisline.

Pri vzorcih iz ivernih plošč, ki smo jih izdelali iz očiščenih iveri, smo zabeležili nekoliko večjo izgubo mase kot pri vzorcih plošč iz neizpranih ali izpranih iveri (preglednica 6). Izgube mas ivernih plošč, ki smo jih izdelali iz izpranih in neizpranih iveri so bile primerljive z izgubami mas določenih pri ivernih ploščah, izdelanih iz industrijskega iverja, kljub temu, da so bili vzorci industrijskega iverja vzeti iz troslojne plošče, ostali pa iz enoslojnih plošč (preglednica 6).

Kakorkoli, izguba mase vseh vzorcev je bila še vedno manjša kot pri kontrolnih vzorcih izdelanih iz smrekovine. Najvišjo izgubo mase (9,4 %) smo določili pri vzorcih iz očiščenega iverja, najnižjo (1,3 %) pa pri vzorcih narejenih iz neizpranih iveri. Del vzrokov za visoko odpornost ivernih plošč proti lesnim glivam lahko pripišemo tudi lepilu, ki ima znane fungicidne lastnosti. Še posebej pa je za glive strupen formaldehid oziroma formalin.

Najnižjo povprečno vlažnost (36,6 %) smo določili pri kontrolnih vzorcih, najvišjo vsebnost vlage (119,7 %) pa je imel vzorec iverne plošče, ki je bil narejen iz očiščenih iveri (preglednica 6).

Preglednica 6: Povprečna izguba mase in povprečna vlažnost vzorcev ivernih plošč po šestnajsttedenski izpostavitvi glivam rjave trohnobe v odvisnosti od tipa uporabljenih iveri

Material	Oznaka	Gliva*	Povprečna vlažnost	Povprečna izguba mase
Smreka (kontrola)	K	Gt2	117,8 %	43,9 %
		Pv2	36,3 %	35,7 %
Industrijsko iverje	IND	Gt2	43,3 %	1,6 %
		Pv2	65,8 %	3,0 %
Čisto iverje jelke	Č	Gt2	47,2 %	15,8 %
		Pv2	62,7 %	-13,3 %
Očiščeno iverje	H	Gt2	69,1 %	9,4 %
		Pv2	119,7 %	4,7 %
Izprano iverje	I	Gt2	46,2 %	2,3 %
		Pv2	44,5 %	3,1 %
Neizprano iverje	N	Gt2	67,8 %	3,0 %
		Pv2	63,4 %	1,3 %

*

Gt₂ *Gloeophyllum trabeum*, navadna tramovka

Pv₂ *Antrodia vaillantii*, bela hišna goba

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Odslužen zaščiten les je okolju nevaren odpadek. Količina se vsak dan povečuje. Z diplomsko nalogo smo poskušali ugotoviti ali bi lahko zaščiten odslužen les smotrno uporabili kot surovino za proizvodnjo ivernih plošč. Zanimalo nas je, kakšne lastnosti bodo imele tovrstne iverne plošče.

Kemijska analiza lesa z infrardečo spektroskopijo (FTIR) nam je pokazala, kje se pojavljajo največje razlike v FTIR spektrih med čistim in očiščenim iverjem. Ugotovili smo, da so si vsi (FTIR) spektri zelo podobni. Ta podatek nakazuje, da se med večletno uporabo zaščenega lesa in tudi po postopku bioremediacije kemična struktura lesa ni bistveno spremenila. Zaznali smo le manjša odstopanja. Ta odstopanja lahko pripisujemo večim faktorjem, kot so biotski in abiotski procesi razgradnje, fotodegradacija, oksidacija, velika heterogenost lesa...

Med postopkom bioremediacije so glive delno razgradile hemicelulozo. Do delne razgradnje tega gradnika lesa je prišlo že med impregnacijo in predvsem med uporabo zaradi delovanja abiotskih dejavnikov razkroja lesa (UV, temperatura nihanja, izpiranje...).

Najbolj intenziven trak 1733 cm^{-1} , ki ga pripisujemo hemicelulozam, smo opazili pri čistem iverju jelke, kar je po eni strani razumljivo, saj ta vzorec predhodno skoraj ni bil obdelan. Med traki neizpranega in izpranega iverja ni bistvenih razlik. Možno je, da je do tega prišlo, ker je bil vzorec odsluženega zaščenega lesa star 50 let in je tekom življenjske dobe prišlo do delne razgradnje, predvsem zaradi delovanja abiotskih dejavnikov. Z dodatnim izpiranjem vzorcev smo izprali vse nečistoče (smeti, lesni prah, ...), ki bi lahko moteče vplivali na analizo. Najmanj intenziven trak se je pojavil pri iverju, ki je bil izpostavljen glivam, ki povzročajo rjavo trohnobo in naknadno izpran. To nas ni presenetilo, saj je znano, da glive rjave trohnobe najprej razkrojijo hemiceluloze (Humar in Pohleven, 2000).

Zanimalo nas je, kakšno izgubo mase bomo zabeležili pri vzorcih, ki smo jih za štiri mesece izpostavili glivam rjave trohnobe. Pri kontrolnem vzorcu smreke smo zabeležili več kot 20 % izgubo mase. S tem smo dokazali, da sta bili glivi aktivni in vitalni. Ugotovili smo, da je bila gliva Gt_2 bolj aktivna kakor Pv_2 , kar je povsem običajno in o podobnih izgubah mase poročajo tudi ostali avtorji (Podlesnik, 2007).

Na ivernih ploščah izdelanih iz industrijskega iverja, do razkroja ni prišlo, saj je bila izguba mase manjša od 3 %. Razlogov za tako nizko izgubo mase je več. Industrijske iverke v stiskalnici stisnejo pri višjem tlaku in temperaturi kot laboratorijske vzorce. Pri segrevanju lesa se temperatura giba okoli $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zato prihaja do modifikacije strukture

lesa, kar se odraža v izboljšanju odpornostnih lastnosti. Poleg tega ima na glive lahko določen vpliv tudi lepilo, še posebej, če se sprošča prosti formaldehid. Nenazadnje pa velik delež iverne plošče predstavlja tudi zunanji sloj, ki je gostejši, zato ga glive praktično ne morejo razgraditi.

Izgube mas ivernih plošč, ki smo jih izdelali iz izpranih in neizpranih iveri in izpostavljali glivam, so bile primerljive z izgubami mas določenih pri ivernih ploščah izdelanih iz industrijskega iverja. Kljub temu, da so bili vzorci industrijskega iverja vzeti iz troslojne plošče, ostali pa iz enoslojnih plošč, razlike ni bilo. Po vsej verjetnosti podobnost izgub mase nima posebnega vzroka. Nizke izgube mas ivernih plošč izdelanih iz industrijskega iverja so posledica troslojne zgradbe, visokih temperatur in tlakov med stiskanjem. Po drugi strani so vzrok visoke odpornosti ivernih plošč izdelanih iz izpranih in neizpranih iveri, pridobljenih iz odsluženega droga, ostanki biocidov.

Do največjih razlik v izgubi mase je prišlo pri vzorcih, narejenih iz čistega iverja jelke. Tu smo določili celo prirast mase po izpostavitvi glivam. Masa vzorcev je po izpostavitvi glivam narasla za 13,3 %. Vzrokov za ta pojav si ne znamo v celoti pojasniti. Eden izmed vzrokov bi lahko bila masa micelija v ivernih ploščah ali pa intenzivno izločanje oksalne kisline. O podobnih rezultatih je poročal že Benedik (2002).

Pri vzorcih iz ivernih plošč, ki smo jih izdelali iz očiščenih iveri, smo zabeležili večjo izgubo mase kot pri vzorcih plošč iz neizpranih ali izpranih iveri. Glavni vzrok tej izgubi mase je bilo dejstvo, da so glive med postopkom bioremediacije del vzorcev že razkrojile in zato so bile iverke bolj dovzetne za razkroj. Poleg tega smo večino biocidov med postopkom bioremediacije izprali iz lesa, medtem ko so le ti ostali v ivereh, ki smo jih pridobili neposredno iz odsluženega droga. Ta podatek posredno nakazuje, da je bil postopek bioremediacije učinkovit. Kakorkoli, izguba mase vseh vzorcev je bila še vedno manjša, kot pri kontrolnih vzorcih izdelanih iz smrekovine.

Vemo, da so lastnosti iverne plošče (upogibna trdnost, modul elastičnosti, razslojna trdnost in debelinski nabrek) odvisne tako od parametrov izdelave plošč (oblepljanje, natresanje, stiskanje) kot tudi od velikosti iverja (dolžina, debelina, širina) (Medved, 2000).

S testom zlepljenosti smo ugotavljali trdnost plošč. Največjo trdnost je dosegel vzorec, ki je bil narejen iz čistega iverja jelke. Nekoliko manjšo vrednost smo izmerili pri vzorcu industrijskega iverja. Do te razlike je po vsej verjetnosti prišlo, ker industrijsko iverje vsebuje tudi del listavcev, kateri imajo slabše lastnosti. V proizvodnji ivernih plošč ne uporabljamo samo ene lesne vrste, ampak mešanico iz več vrst. Zato lahko, zaradi nekontrolirane uporabe, nastanejo razlike v nekaterih njihovih mehanskih in fizikalnih lastnostih, ki so posledica različne geometrije uporabljenega iverja (Medved, 2000).

Tudi vrednosti neizpranih in izpranih iveri so si bile zelo podobne. Pri obeh so odstopale od vrednosti čiste jelke in industrijskega iverja. Zlepljenost iveri je bila kar za polovico slabša, kot je bilo pričakovati. Slabša trdnost plošče je posledica slabšega oblepljanja iveri z lepilom. Ugotavljamo, da so se neizprane in izprane iveri slabše oblepljale, ker vsebujejo kontaminirane snovi. Zaradi njih lepilo težje prodre v iveri in povzroči slabo povezanost. Ugotavljamo, da bi slabšo trdnost pripisali tudi starosti lesa. Tudi starost lahko zelo vpliva na tehnične lastnosti (Hon, 1991).

Lastnosti teh ivernih plošč niso zadovoljive, zato le te niso primerne za samostojno uporabo. Vsekakor, pa bi lahko za izdelavo srednjega sloja pri troslojnih ivernih ploščah, v manjšem deležu (od 10 % do 20%) uporabili izprane, neizprane in očiščene iveri. Med njihovimi lastnostmi nismo zaznali prav velikih razlik. Je pa velika razlika v njihovi pripravi. Zato ugotavljamo, da bi bilo najbolj smotno uporabljati kar neizprane iveri, brez predhodne obdelave. Kajti glivam izpostavljen les se le deloma razstrupi, poslabšajo pa se mu mehanske lastnosti. Na ta način bi se izognili tudi odpadnim vodam, ki se težko očistijo anorganskih onesnažil. Pri tem predlogu pa se postavlja okoljsko vprašanje. Kako biocidi v ivernih ploščah vplivajo na zdravje delavcev, ki obdelujejo plošče in kako na uporabnike. Z vidika uporabnikov ta predlog ni najboljši, kajti porabnik kupi pohištvo v prepričanju, da je kupil zdrav material in ne reciklirane odpadke. Takšni izdelki bi bili primerni le za zunanjo uporabo.

V prihodnosti bo potrebno najti okoljsko sprejemljiv način za razstrupljanje in ponovno uporabo zaščenega odsluženega lesa. Menimo, da bi bilo treba že pri registraciji novih zaščitnih pripravkov za les predlagati način okoljsko in ekonomsko sprejemljivega uničenja ali ponovne uporabe odsluženega lesa (Humar in Pohleven, 2003). Kakorkoli tudi recikliranje odpadnega lesa je le začasna rešitev, saj po preteku življenjske dobe odpaden les ponovno uvrščamo med posebne odpadke. Pot do komercialne uporabe razstrupljenega lesa je še dolga. V prihodnosti bo potrebno povečati infrastrukturo in poiskati nove tehnične rešitve. Vsekakor pa bo potrebno povečati tudi povpraševanje po recikliranih lesenih izdelkih.

5.2 SKLEPI

S sejalno analizo smo ugotovili, da so si deleži neizpranih, izpranih in očiščenih iveri zelo podobni, kar je posledica dodatnega pomlevanja iveri. Vrednosti so bile v primerjavi z industrijskim iverjem nižje.

Pri kemijski analizi iveri z infrardečo spektroskopijo smo ugotovili, da so si trakovi v FTIR spektru zelo podobni. Med trakoma neizpranega in izpranega iverja ni bistvenih razlik. Največje razlike opazimo pri trakovih, ki jih prisojamo hemicelulozi. Najbolj intenziven trak hemiceluloze (1733 cm^{-1}) smo opazili pri čistem iverju jelke. Ta trak pa je bil najmanj intenziven pri očiščenem iverju, ki je bilo izpostavljeno glivam rjave trohnobe in naknadno izprano.

Vsem vzorčnim ivernim ploščam smo izračunali izgubo mase po izpostavitvi glivam razkrojevalkam. Na ivernih ploščah izdelanih iz industrijskega iverja, do razkroja ni prišlo, saj je bila izguba mase manjša od 3 %. Pri ivernih ploščah izdelanih iz izpranega in remediiranega iverja, je po 16 tednih izpostavitve glivam prišlo do nekoliko večjih izgub mase, med 1,3 in 9,4 %.

Čvrstost površine je bila pri neizpranih in izpranih vzorcih za 50 % slabša, kot je bilo pričakovati. To pripisujemo temu, da se te iveri težje oblepljajo, ker že vsebujejo določene snovi.

Ugotovili smo, da bi odpaden zaščiten les lahko uporabili, kot surovino za izdelavo srednjega sloja pri troslojni iverni plošči. Ampak le v manjši količini, od 10 do 20 % deležu. Nujno bi ga bilo potrebno mešati z industrijskim iverjem. S praktičnega vidika, bi bilo najbolj smotrno uporabiti neizprane iveri, ki jih nebi izpostavili glivam. Te plošče bi bile primerne le za zunanjo uporabo. Vendar se tu postavlja vprašanje, kako bi takšen izdelek sprejeli potrošniki ter ali je ta rešitev skladna z EU in Slovensko zakonodajo.

6 POVZETEK

Količina odsluženega zaščenega lesa vse bolj narašča. Ta odpaden material bo potrebno na nek način varno odstraniti, ponovno uporabiti ali pa vsaj zmanjšati njegovo toksičnost. V diplomskem delu smo želeli ugotoviti, kakšne lastnosti bi imela iverna plošča, ki bi bila narejena iz odsluženega lesa.

V raziskavah smo uporabili iveri iz odpadnega električnega droga, ki je bil pred 50 leti zaščiten s CCA pripravkom. Del teh iveri smo teden dni izpirali z vodovodno vodo. Uporabili smo tudi očiščeno iverje, ki ga je pripravil David Hribar med izdelavo svoje diplomske naloge (Hribar, 2004), ter iverje čiste jelke in industrijsko iverje.

Lastnosti iveri smo primerjali s sejalno analizo in kemijsko analizo lesa z infrardečo spektroskopijo. Ugotovili smo, da so si bili deleži iveri in spektri neizpranih, izpranih in očiščenih iveri zelo podobni.

Iz vseh tipov iveri smo izdelali manjše vzorčne enoslojne iverne plošče, katere smo kasneje razrezali v manjše formate za nadaljnje preizkuse. Opravili smo preizkus zlepljenosti iveri s pečatnim testom in test za določanje odpornostnih lastnosti ivernih plošč proti delovanju gliv razkrojevalk. Vzorce ivernih plošč smo izpostavili dvema izolatoma gliv rjave trohnobe: navadni tramovki (*Gloeophyllum trabeum*) in beli hišni gobi (*Antrodia vaillantii*). Po štirih mesecih izpostavitve, smo vzorcem izračunali vlažnost in izgubo mase. Izguba mase neizpranih in izpranih vzorcev je bila primerljiva z industrijskimi vzorci. Pri vzorcih iz očiščenega iverja pa smo zabeležili nekoliko višjo izgubo. Pri testu zlepljenosti iveri smo dobili rezultate, ki so bili slabši od pričakovanih. Vrednosti so bile v primerjavi z industrijskim iverjem enkrat nižje.

Ugotovili smo, da bi bile mehanske lastnosti te plošče slabše, biološke pa zadovoljive. Neizprane iveri bi lahko uporabili za izdelavo srednjega sloja pri troslojni iverni plošči. Vendar le v manjši količini, od 10 % do 20 % deležu, katerega bi dodajali k industrijskem iverju. Te iveri še vedno vsebujejo določeno vrednost biocidov, zato bi bile te iverne plošče primerne le za zunanjo uporabo.

7 VIRI

- Akamatsu Y., Takahashi M., Shimada M. 1994. Production of oxalic acid bywood-rotting *Basidiomycetes* grown on low and high nitrogen culture media. *Material und organismen*, 28, 3: 250-264
- Amartey S.A., Humar M., Pohleven F. 2002. Bio-recycling of preservatives treated wood wastes trough bioremediation and biodeterioration. Paper presented at symposium on Handling of Impregnated waste wood`, Silkeborg, Denmark. Septmber.
- Amartey S.A., Humar M., Pohleven F. 2003. Recycling of CCA/CCB treated wood waste trough bioremediation. *Drevarsky. vyskum*, 48: 1-12
- Benedik J. 2002. Tolerantnost gliv rjave trohnobe na komercialna zaščitna sredstva na osnovi bakrovih spojin. Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 50 str.
- Biocidal Products Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L 123. 1-63
- Blanchette R.A. 1995. Degradation of the lignocellulose complex in wood. *Canadian journal of botany*, 73 (Suppl. 1 sect. E - H): 999 - 1010
- Clausen C.A., Smith R.L. 1998. Removal of CCA from treated wood by oxalic extraction steam explosion, and bacteria fermentation. *Journal of industrial Microbiology & Biotechnologi*. 20, 251 – 257
- Cole F.A., Clausen C.A. 1996. Bacterial Biodegradation of CCA-treated waste wood. The use of the recycled wood and paper in building applications. *Proceedings No. 7286*, 201-204
- Collet O. 1992. Variation in copper tolerance among isolates of the brown-rot fungi *Postia placenta* (Fr.) M. Lars. & Lomb. and *Antrodia xantha* (Fr.) Ryv. *Material und organismen*, 27, 4: 263 - 271
- Collet O. 1992a. Comparative tolerance of the brown-rot fungus *Antrodia vaillantii* (DC.:Fr.) Ryv. isolates to copper. *Holzforschung*, 46, 4: 293 - 298
- Connell M. 2004. Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj. COST E22: 8

Čermak M. 2001. Furnirji in plošče. Ljubljana, Lesarska založba: 123 str.

Čufar K. 1997. Anatomija lesa. Interna skripta . Ljubljana, BF – Oddelek za lesarstvo :127 str.

De Groot R.C., Woodward B. 1999. Using copper - tolerant fungi to biodegrade wood treated with copper - based preservatives. *International biodeterioration & biodegradation*, 44: 17 - 27

Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. *Wood: decay, pests and protection*. London, Chapman & Hall: 546 str.

Fengel D., Wegner G. 1989. *Wood; Chemistry. Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 58-259

Flemming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, air and soil pollution*, 44: 143 - 158

Gadd G.M. 1993. Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytologist*, 124: 25 - 60

Green III F., Larsen M.J., Winandy J.E., Highley T.L. 1991. Role of oxalic acid in incipient brown - rot decay. *Material und organismen*, 26, 3: 191 - 213

Gunde-Cimerman N. 1996. Nitaste glive. V: *Biotehnologija*. Raspor P. (ur.). Ljubljana, Bia d.o.o.: 95 - 111

Helsen L., Van den Bulck E., Van Bael M.K., Van hoyland G., Mullens J. 2004. Thermal behaviour of arsenic oxides (As_2O_5 and As_2O_3) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon). *Thermochimica Acta*, 414: 145-153

Helsen L., E. van den Bulck. 2005. Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. *Environmental Pollution*, 134: 301-314

Hon D.N.S. 1991. *Photochemistry of wood*. V: *Wood and Cellulosic Chemistry*. D.N.S. Hon (ur.), N. Shiraishi (ur.) New York, Marcel Dekker, Inc.: 525-555

Hribar D. 2004. Bioremediacija odsluženega zaščenega lesa z glivami rjave trohnobe. *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 62 str.

- Humar M., Petrič M., Pohleven F., Kalan P. 1998. Uptake of copper by mycelium of wood fungi growing on copper S - substituted thioglycolate containing nutrient media. IRG/WP, Document 98 - 10291: 6 str.
- Humar M., Pohleven F. 2000. Značilnosti razkroja lesa z rjavo trohno. Les, 52, 7-8: 229 - 234
- Humar M., Petrič M., Pohleven F., Šentjerc M. 2000. Changes of EPR spektra of wood, impregnated with copper based preservatives, during exposure to *Antrodia vaillantii*. IRG/WP, Document 00 - 10355: 9 str.
- Humar M., Pohleven F., Kalan P., Amartey S. 2002. Translokacija bakra iz zaščenega lesa izpostavljenega glivam razkrojevalkam lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva 67: 159 - 171
- Humar M., Pohleven F. 2003 . Okužba s pripravki CCB zaščenih izpranih lesenih vzorcev z glivami razkrojevalkami lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 71:125 - 126
- Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega s CCA ali CCB pripravki zaščenega lesa z lesnimi glivami. Les, 55:89-94
- Humar M., Pohleven F. 2004. Fungicidne lastnosti 50 let starega odpadnega zaščenega lesa. Les, 56:317-320
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes – jutri. Les, 56: 184-185
- Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332, 91-112
- Illman B.L., Highley T.L. 1996. Fungal degradation of wood treated with metal-based preservatives: 1 Fungal tolerance. IRG/WP 96-10163: 7 str.
- Illman B.L., Yang, V. W. 2006. Bioremediation of treated wood with fungi. In: Environmental impacts of Treated Wood. Eds: Townsend T.G., Solo-Gabriele H. Taylor & Francis, Boca Raton, 401-411.
- Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332, 91-112
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T., Imamura, Y. 2006. A novel extractant for removal of hazardous metals from preservative-treated wood waste. Journal of Environmental Quality, 35, 3: 912-917

- Kartal, S. N., Kose, C. 2003. Remediation of CCA-C treated wood using chelating agents. Holz als Roh und Werkstoff, 61, 5: 382-387
- Kervina-Hamović Lj. 1989. Patologija lesa. Ljubljana, BF - Oddelek za lesarstvo: 173 str.
- Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF - Oddelek za lesarstvo: 126 str.
- Kristensen, I. V., Ottosen, L. M., Ribeiro, A. B., Villumsen, A. 2005. Electrolytic removal of Cu, Cr and As from CCA-treated wood. Cap. 22 In: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds.), Environmental Chemistry, Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3-540-22860-8, pp. 235-242.
- Leithoff H., Peek R-D. 1998. Biological detoxification processes. IRG/WP 98-50120: 13 str.
- Maloney T. 1997. Modern particleboard and dry-process fibreboard manufacturing. San Francisco; Miller Freeman: 672 str.
- Medved S., Pirkmaier S., Mihevc V. 1997. Vpliv uporabljenih drevesnih vrst na hrapavost površine ivernih plošč. Les, 49:285-291
- Medved S. 2000. Vpliv zgradbe zunanega sloja na sorpcijo in trdnost iverne plošče- Les, 52:5-12
- Medved S. 2000. Določanje velikosti lesnih iveri. Les, 52:97-102
- Michell A.J. 1989. Second derivate FTIR spectra of woods. V: Wood and Cellulosic Chemistry. D.N.S. Hon (ur.), N. Shiraishi (ur.) New York, Marcel Dekker, Inc.: 3 - 395
- Micales J.A. 1995. Induction of oxalic acid by carbohydrate and nitrogen sources in the brown-rot fungus *Postia placenta*. Material und organismen, 28, 3: 197 - 207
- Micales J.A. 1995a. In vitro oxalic acid production by the brown-rot fungus *Postia placenta*. Material und organismen, 29, 3: 159 - 176
- Moreira, E., Ribeiro, A. B., Mateus, E. P., Mexia, J. T., Ottosen, L. O. 2006. Regressional modeling of electrolytic removal of Cu, Cr and As from CCA treated timber waste: application to wood Chips. Biometrical Letters, 42,1: 11-23
- Numri A.J, Lindroos L. 1994. Recycling of treated timber by copper smelter. The internation research group for wood preservation, IRG/WP 50030-94: 6 str.

Odredba o ravnanju z ločeno zbranimi frakcijami pri opravljanju javne službe ravnanja s komunalnimi odpadki. 2001. Uradni list RS, št. 21/10

Ottosen, L. M., Hansen, H. K., 1992. Electrokinetic Cleaning of Heavy Metal Polluted Soil. Internal Report, Technical University of Denmark, Denmark: 9 str.

Pasek E.A., McIntyre C.R. 1993. Treatment and recycle of CCA Hazardous waste. The international research group for wood preservation, IRG/WP 50007-93: 20 str.

Perman R., Ma Y., McGilvary J. 1996. Natural resource & environmental economics. Longman Publishing: 396 str.

Pirkmaier S., Medved S. 1996. Vpliv nekaterih drevesnih vrst na mehanske in fizikalne lastnosti ivernih plošč. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 48:219-233

Podlesnik B., 2007. Učinkovitost pripravkov na osnovi bora in etanolamina na lesne glive. Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 58 str.

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

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., Breznikar Š., Kalan P., Petrič M. 1999. Determination of absorption, accumulation and transport of copper in mycelium of some wood decay fungi. IRG / WP 99-10323: 11 str.

Pravilnik o ravnanju z odpadki. 1998. Uradni list RS, št. 84/98

Radej B. 1993. Vrste ekonomskih instrumentov varstva okolja in njihova uporaba. Ljubljana, Zavod Republike Slovenije za makroekonomske analize in razvoj: 122 str.

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, Katedra za biotehnologijo: 98 str.

Ribeiro, A. B., Mateus, E. P., Ottosen, L. M., Bech-Nielsen, G., 2000. Electrodialytic removal of Cu, Cr and As from chromated, copper, arsenate-treated timber waste. Environ. Sci. Technol., 34: 784-788

Richardson B.A. 1993. Wood preservation. London, E & FN: 226 str.

Shimada M., Akanatsu Y., Ohta A., Takahashi M. 1991. Biochemical relationship between biodegradation of cellulose and formation of oxalic acid in brown-rot wood decay. IRG/WP, Document 91 - 1472: 12 str.

Shupe T. F., Hse C. Y. 2006. Recycling of preservative treated wood using chemical extraction technologies. In: Environmental Impacts of Treated Wood. Eds: Townsend T.G., Solo-Gabriele H. Taylor & Francis, Boca Raton: 383-411

SIST EN 113.1989. Wood preservatives; Determination of the toxic values against destroying *basidiomycetes* cultured on agar medium: 32 str.

Stephan I., Peek R. D. 1992. Biological detoxification of wood treated with salt preservatives. The International Research Group for Wood Protection. IRG/WP 92-3717: 12 str.

Stephen I., Leithoff H., Peek R. 1996. Microbial conversion of wood treated with salt preservation. Material und organismen, 30, 3: 179 - 199

Syrjanen T. 1999. Recycling of impregnated timber. Part 1: crushing, combusting plants, amount, costs and logistics. IRG/WP 99 - 50131: 8 str.

Sutter H.P., Jones E.B.G., Walchli O. 1983. The mechanism of copper tolerance in *Poria placenta* (Fr.) Cke. and *Poria vaillantii* (Pers.) Fr. Material und organismen, 18, 4: 241 - 262

Takao S. 1965. Organic acid production by *Basidiomycetes*. Applied microbiology, 13, 5: 732-737

Tsunoda K., Nagashima K., Takahashi M. 1997. High tolerance of wood-destroying brown-rot fungi to copper-based fungicides. Material und organismen, 31, 1: 31 - 44

Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. Conservation of wood Artifacts. Berlin, Springer: 578 str.

Virkutyte, J.; Velizarova, E.; Ribeiro, A- B., Sillanpaa, M. 2005. Copper and chromium electro-dialytic migration behaviour in CCA-treated timber waste. Water, Air, and Soil Pollution 160: 27-39

Wainwright M. 1992. An introduction to fungal biotechnology. Chichester, John Wiley and Sons Ltd: 195 str.

Zabel R.A., Morrell J.J. 1992. Wood microbiology-decay and its prevention.
New York, Academic press: 476 str.

Zakon o varstvu okolja. 1993. Uradni list RS, št. 32/93

ZAHVALA

Zahvaljujem se vsem, ki so mi na kakršen koli način pomagali pri izdelavi diplomskega dela.