

INHIBÍCIA HNILOBY LIPOVÉHO DREVA NANOČASTICAMI OXIDU ZINOČNATÉHO V KOMBINÁCIÍ S AKRYLÁTOM

DECAY INHIBITION OF LIME WOOD WITH ZINC OXIDE NANOPARTICLES USED IN COMBINATION WITH ACRYLIC RESIN

Ladislav Reinprecht – Zuzana Vidholdová – Michal Kožíenka

ABSTRACT

Wooden artefacts have to be in some situations conserved with the aim to restore their aesthetical, strength and durability properties. Various types of conservation agents can be used for these purposes. In this work, there is searched individual and combined anti-fungal effect of the oxide nanoparticles (0.1 %, 0.33 % and 1 % ZnO-Nano) and the ethylmethacrylate-methylacrylate copolymer (5 % Paraloid B-72). These compounds have been introduced to the lime wood (*Tilia cordata*) samples 25 mm × 25 mm × 3 mm (LxRxT) by dipping method in one or two steps. Lime wood conserved with the 1 % ZnO-Nano had about 56 % higher resistance against the white-rot fungus *Trametes versicolor*, but only about 40 % higher resistance against the brown-rot fungus *Coniophora puteana*. Anti-fungal effect of the ZnO-Nano was partly inhibited in presence of the acrylic macromolecules used before or after wood protection with this nanometal fungicide. The acrylic resin Paraloid B-72 itself had no anti-fungal effect.

Key words: lime wood, nanoparticles, zinc oxide, acrylic resin, decay.

ÚVOD

Ochrana nových a obnova starších drevárskych výrobkov sa vykonáva rôznymi metódami. Štruktúrna – dizajnová ochrana je vysoko ekologická, no vždy sa nedá aplikovať. Ostatné metódy sú založené zvyčajne na aplikácii chemických ochranných prostriedkov s protipoveternosťnými, fungicídnyimi, insekticídnyimi, ohňovzdornými, rozmerovo stabilizačnými, spevňujúcimi, alebo aj inými účinkami. V poslednom období sa ochrana výrobkov z dreva vykonáva aj metódami termickej, chemickej alebo biologickej modifikácie (HILL 2006, REINPRECHT & VIDHOLDOVÁ 2011, REINPRECHT & GRZNÁRIK 2014).

Pri chemickej ochrane dreva sa v súčasnosti začali aplikovať aj nanotechnológie. V rámci nich sa využívajú špecifické fyzikálne a mechanické vlastnosti chemických látok na úrovni atómov a molekúl veľkosti menšej ako 100 nm, zvyčajne v oblasti 10 až 100 nm. Nanolátky majú unikátne fyzikálne a biologické vlastnosti. FREEMAN & MCLNTYRE (2008) a KARTAL *et al.* (2009) uvádzajú, že nanolátky s rozmermi jednoznačne menšími ako lumény buniek a stenčien v bunkových stenách dreva dokážu dobre prenikať do jeho štruktúry. Rovnomerná distribúcia nanolátok v bunkách, respektíve aj v samotných bunkových stenách a ich zvýšená reaktivita s drevným substrátom vedie súčasne k zníženiu

ich vylúhovateľnosti z dreva. Nano-kovy práve vďaka malým rozmerom v škále niekoľko nanometrov, náboju, ako aj disperzným vlastnostiam majú lepšie antimikrobiálne účinky v porovnaní so zlúčeninami rovnakých typov kovov (McCRANK 2009, CLAUSEN *et al.* 2010).

Nanotechnológie sa v rámci ochrany dreva začínajú využívať predovšetkým pri zvyšovaní jeho: (1) fotostability – pri aplikácii v náterových systémoch s podielom nanočastíc oxidu titaničitého (FORSTHUBER *et al.* 2013), oxidu zinočnatého (CLAUSEN *et al.* 2010, CRISTEA *et al.* 2010, SALLA *et al.* 2012) i iných nanolátok v úlohe absorbérov a rozptylovačov UV žiarenia; (2) odolnosti proti ohňu – aplikácia nanočastíc oxidu kremičitého (WANG *et al.* 2010) a oxidu titaničitého (WANG *et al.* 2007) i iných nanolátok s retardačným účinkom; (3) biologickej odolnosti proti baktériám, plesniam, drevokazným hubám a drevokaznému hmyzu – a to konkrétne aplikácia nanočastíc striebra (AKHTARI & AREFKHANI 2013, MOYA *et al.* 2014), oxidu zinočnatého (CLAUSEN *et al.* 2010, AKHTARI & AREFKHANI 2013, STANKOVIĆ *et al.* 2013, MANTANIS *et al.* 2014), boritanu zinočnatého (LYKIDIS *et al.* 2013, MANTANIS *et al.* 2014), nanočastíc medi (AKHTARI & AREFKHANI 2013) a oxidu meďnatého (MANTANIS *et al.* 2014), oxidu titaničitého (MARZBANI & MOHAMMADNIA-AFROUZI 2014), prípadne aj iných nanolátok s biocídnym účinkom. Nanolátky sa skúšali aj ako potenciálne účinná látka pri konzervovaní hnilého alebo inak degradovaného dreva v spoločnej aplikácii s polyakrylátovou živinicou (TRÁISTARU *et al.* 2012).

Záchrana historicky cenných výrobkov a artefaktov z dreva, ako je nábytok, oltáre, stropy, krovy, zruby, mosty a iné konštrukcie, ktoré sú poškodené vplyvom prirodzeného zvetrávania (UV žiarenie, zmeny relatívnej vlhkosti a teploty vzduchu, voda zrážková, kondenzovaná, kapilárna, a pod.) a nezriedka aj biologickými činiteľmi (plesnivenie, hniloba, požerky), sa vykonáva vhodnými konzervátorskými technológiami. Reštaurátori pri obnove drevených pamiatok používajú rôzne typy konzervačných látok vo forme etanolových, acetónových, toluénových i iných organických roztokov, prípadne aj vo forme vodných roztokov alebo emulzií. Základnou zložkou konzervačných látok je buď prírodná látka (napr. včelí vosk, kolofónia, damara, šelak) alebo syntetický polymér (napr. akryláty, epoxidy, polyetylénglykoly). Ich doplnujúcou zložkou sú špecifické aditíva (napr. farbivo, fotostabilizátor, fungicíd, insekticíd) a vhodné rozpúšťadlo (REINPRECHT 2008). Funkciu aditív, napr. fotostabilizátora a fungicídu, plnia aj niektoré nanolátky.

Cieľom predloženej práce bolo preskúmať protihnilobný účinok nanočastíc oxidu zinočnatého (*ZnO-Nano*) v kombinácii s akrylátovou živinicou (Paraloid B-72), ktorá sa používa pri konzervácii vzácnych drevených artefaktov.

MATERIÁL A METODIKA

Lipové drevo

Drevo lipy malolistej (*Tilia cordata* Mill.) sa ľahko opracúva. Najmä vďaka tejto vlastnosti sa často krátko používalo a stále používa v rezbárstve k výrobe sôch a iných umeleckých predmetov. Lipové drevo na druhej strane slabo odoláva drevokazným hubám alebo črvotočom, t.j. podľa EN 350-2 (1994) je netrvanlivé. Vzácné artefakty z lipového dreva často krátko nesú znaky biologických poškodení.

Experimenty sa vykonali so vzorkami zdravého lipového dreva, ktoré nemali ani hrče a iné nehomogénosti. Ich rozmery boli 25 mm × 25 mm × 3 mm (L /pozdlž vlákien/ × R /radiálne/ × T /tangenciálne/). Celkove sa pracovalo so 120 vzorkami, ktorých hustota v absolútne suchom stave bola v rozpätí 483–497–516 kg·m⁻³.

Polyakrylát (Paraloid B-72)

Paraloid B-72 je polyakrylátová živica na báze kopolyméru etylmetakrylát-metylakrylát s vynikajúcou pružnosťou a vysokou stabilitou na poveternosti (UNGER *et al.* 2001). Používa sa na obnovu a zachovanie umeleckých diel vrátane artefaktov z dreva. Z doterajších výskumov je však zrejmé, že drevo konzervované Paraloidom B-72, ale aj inými typmi polyakrylátov, neodoláva plesniveniu a ani hnilobe vplyvom drevokazných húb (REINPRECHT *et al.* 2001, TIRALOVÁ & REINPRECHT 2004). V situáciách, keď sa konzervované drevo opätovne vystaví do vlhkého prostredia je teda nutné, aby sa v technologickom procese akrylátová živica kombinovala aj s vhodným biocídom.

Polyakrylátová živica Paraloid B-72 (fy The Dow Chemical Company) sa použila vo forme 5 % toluénového roztoku.

Nanočastice oxidu zinočnatého

Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO-Nano) sa vďaka antibakteriálnym účinkom využívajú v elektrotechnike, biomedicínskom a materiálovom inžinierstve, ako aj v oblasti povrchovej ochrany rôznych materiálov vrátane dreva. Blokujú sa nimi transfery UV žiarenia a majú výborné biocídne vlastnosti (KARTAL *et al.* 2009, CLAUSEN *et al.* 2010, CRISTEA *et al.* 2010, AKHTARI & AREFKHANI 2013, STANKOVIĆ *et al.* 2013, MANTANIS *et al.* 2014).

Nanočastice oxidu zinočnatého „ZnO-Nano“ o veľkosti 50 nm (fy Sigma-Aldrich) sa použili vo forme 0,1 %, 0,33 % a 1 % toluénových systémov.

Konzervácia dreva

Vzorky z lipového dreva, vysušené do absolútne suchého (a.s.) stavu pri teplote $103 \pm 2^\circ\text{C}$ a následne ochladené v exikátore na teplotu cca 20°C , sa zvážili s presnosťou 0,001 g (m_0) a ihneď konzervovali. Ich konzervácia sa vykonala technológiou máčania po dobu 3 minút pri atmosférickom tlaku cca 100 kPa a teplote $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Aplikovali sa tieto konzervačné systémy a technologické procesy:

- 1-stupňový proces: (P) Paraloid B-72 (5 % toluénový roztok)
- 1-stupňový proces: (Z) ZnO-Nano (0,1 %, 0,33 % a 1 % toluénové systémy)
- 2-stupňový proces: (P) Paraloid B-72 + (Z) ZnO-Nano
- 2-stupňový proces: (Z) ZnO-Nano + (P) Paraloid-B72

Následne sa konzervované vzorky kontaktovali zo všetkých strán po dobu niekoľko sekúnd s filtračným papierom, aby sa z ich povrchov odstránil do drevnej substancie nevsiaknutý roztok. Vzorky sa potom zvážili s presnosťou 0,001 g (m_R). Pri 2-stupňovom procese konzervácie sa vzorky po prvom stupni konzervácie uložili na 48 hodín do digestora pri teplote cca 20°C , s cieľom, aby toluén pred druhým stupňom konzervácie úplne vyprchal z dreva a druhý konzervačný roztok mohol ľahko penetrovať do jeho luménov.

Príjem konzervačných látok

Príjmy Paraloidu B-72 a ZnO-Nano do vzoriek lipového dreva sa pri 1-stupňovom procese konzervácie vypočítali podľa rovnice 1. Pri 2-stupňovom procese sa príjem prvej konzervačnej látky vypočítal podľa rovnice 1 a príjem druhej konzervačnej látky podľa rovnice 2:

$$P_{KL-1} = \frac{m_{R-1} - m_0}{V_0} \cdot \frac{C_{KL-1}}{100} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (1)$$

$$P_{KL-2} = \left(\frac{m_{R-2} - m_0}{V_0} - P_{KL-1} \right) \cdot \frac{C_{KL-2}}{100} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (2)$$

kde: P_{KL-1} - príjem konzervačnej látky do vzorky dreva v 1-stupňovom procese, resp. v prvom stupni 2-stupňového procesu [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], P_{KL-2} - príjem konzervačnej látky do vzorky dreva v druhom stupni 2-stupňového procesu [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], C_{KL-1} a C_{KL-2} – koncentrácie prvej a druhej konzervačnej látky v toluénovom roztoku [%], m_0 - hmotnosť pôvodnej – nekonzervovanej vzorky dreva v a.s. [kg], m_{R-1} – hmotnosť vzorky dreva ihneď po konzervácii prvým roztokom [kg], m_{R-2} – hmotnosť vzorky dreva ihneď po konzervácii druhým roztokom [kg], V_0 – objem vzorky dreva v a.s. stave pred prvou i pred druhou konzerváciou, t.j. je to stabilný objem dreva, keďže nepolárne toluénové roztoky nemajú schopnosť vniknúť do bunkových stien dreva a drevo nenapúčajú [m^3].

Mykologický test proti drevokazným hubám

Mykologické testy odolnosti konzervovaného dreva proti drevokazným hubám sa realizovali na agar-sladovej živnej pôde v princípe podľa EN 113 (1996), použijúc ale určité modifikácie: (1) vzorky dreva mali menší rozmer 25 mm × 25 mm × 3 mm (L × R × T), t.j. namiesto 50 mm × 25 mm × 15 mm (L × R × T); (2) impregnácia vzoriek dreva bola máčaním a nie vákuovou impregnáciou; (3) testy boli vykonané v Petriho miskách namiesto v Kolleho bankách; (4) expozícia vzoriek v mycéliu húb bola kratšia v zhode s prácou CHITTENDEN & SINGH (2011), t.j. iba 6 týždňov namiesto 16 týždňov, vychádzajúc pritom aj z ich menšieho rozmeru.

K testom sa použili dva druhy drevokazných húb: (1) celulózovorná huba *Coniophora puteana* (Schumacher ex Fries) Karsten, kmeň BAM Ebw. 15; (2) a lignínovorná huba *Trametes versicolor* (Linnaeus ex Fries) Pilat, kmeň CTB 863 A, obidve zo Zbierky drevokazných húb v mykologickom labor. KMTD DF TU Zvolen.

Konzervované vzorky dreva sa pred vykonaním mykologických testov vysušili do a.s. stavu pri teplote 103 ± 2 °C a následne po ochladení v exikátore na 20 °C sa zväžili s presnosťou 0,001 g (m_{0-KL}). Tým sa súčasne zaistila ich tepelná sterilizácia i dokonalé odstránenie toluénu z dreva, aby nemohol ovplyvniť výsledky mykologických testov.

Po vykonaní mykologických (H – hnilobných) testov sa konzervované vzorky dreva opätovne vysušili do a.s. stavu pri teplote 103 ± 2 °C, ochladili v exikátore na 20 °C a zväžili s presnosťou 0,001 g (m_{0-KL-H}). Úbytky hmotnosti Δm vzoriek konzervovaného dreva vystavených účinku daného druhu drevokaznej huby sa vypočítali podľa rovnice 3:

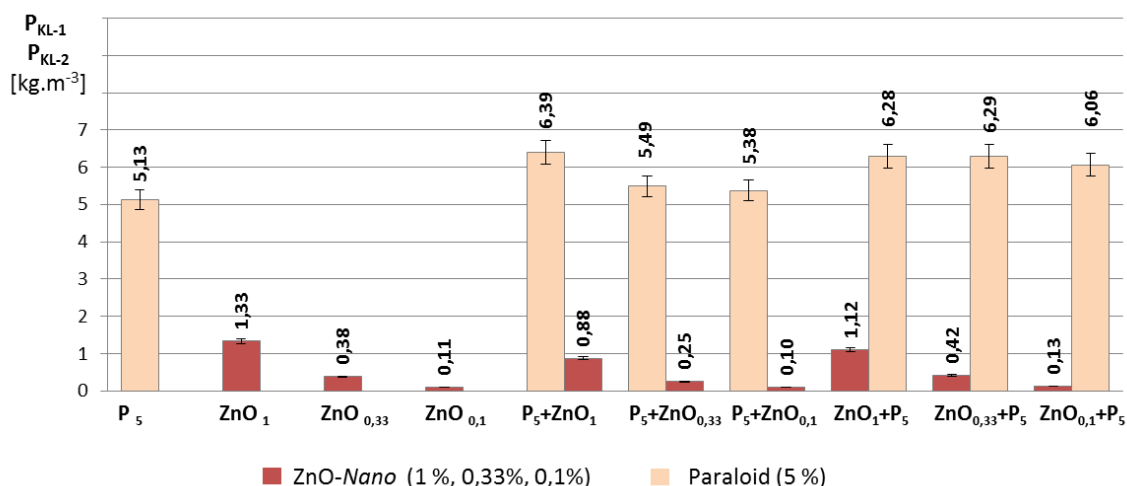
$$\Delta m = \frac{m_{0-KL} - m_{0-KL-H}}{m_{0-KL}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3)$$

Pre referenčné (nekonzervované) vzorky dreva sa výpočet úbytkov hmotností Δm vplyvom daného druhu drevokaznej huby vykonal analogicky, avšak namiesto m_{0-KL} sa pracovalo s m_0 a namiesto m_{0-KL-H} s m_{0-H} .

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Príjmy konzervačných látok do vzoriek lipového dreva

Príjmy konzervačných látok (Paraloid B-72 aplikovaný ako 5 % roztok; ZnO-Nano aplikovaný ako 1 %, 0,33 % alebo 0,1% systém) do vzoriek lipového dreva boli pri jedno- a dvojstupňových technologických procesoch máčania stanovené podľa rovníc (1) a (2). Príjmy použitých konzervačných látok sú spracované graficky – samostatne pre prvú látku P_{KL-1} a druhú látku P_{KL-2} použitú v 2-stupni dvojstupňového procesu (obr. 1).



Obr. 1 Príjmy konzervačných látok do vzoriek lipového dreva. Aritmetické priemerné hodnoty sú z 12 vzoriek jedného typu. 95 % intervaly spoľahlivosti.

Fig. 1 Retentions of conservation agents into lime wood samples. Mean values are from 12 samples of the same type. 95 % confidence intervals.

Príjmy samotných účinných zložiek konzervačných látok P_{KL-1} a P_{KL-2} dobre zodpovedali ich koncentráciám v toluénových roztokoch (obr. 1).

Je teda zrejmé, že príjmy použitých roztokov P_{R-1} ($P_{R-1} = P_{KL-1} \cdot 100 / c_{KL-1}$) a P_{R-2} ($P_{R-2} = P_{KL-2} \cdot 100 / c_{KL-2}$) neboli zjavnejšie ovplyvnené typom a ani koncentráciou konzervačnej látky a boli vcelku stabilné, t.j. $P_R =$ cca $120 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (viď obr. 1 s prepočtom cez aplikovanú koncentráciu látky).

REINPRECHT & GRZNÁRIK (2014) dosiahli podobné príjmy vodných roztokov organosilánov do vzoriek beli borovice rovnakých rozmerov pri ich modifikácii rovnakou technológiou máčania. Možno teda konštatovať, že vzorky lipy a veľmi dobre priepustnej beli borovice dosahujú vcelku porovnateľnú impregnovateľnosť, a to v prípade, ak sú ich rozmery iba v oblasti niekoľkých milimetrov.

Protihnilobná účinnosť polyakrylátu

Drevo lipy konzervované polyakrylátovou živicom, konkrétne 5 % roztokom Paraloidu B-72, neodolávalo ataku drevokaznými hubami *Coniophora puteana* a *Trametes versicolor* (tab. 1). Tým sa potvrdili poznatky iných autorov (REINPRECHT *et al.* 2001, TIRALOVÁ & REINPRECHT 2004, ANDRES & MAŃKOWSKI 2011) o tom, že samotné polyakryláty nedokážu zjavnejšie potlačiť aktivitu drevokazných húb v porovnaní s ich aktivitou v nekonzervovanom – referenčnom dreve.

Protihnilobná účinnosť ZnO-Nano

Nanočastice ZnO-Nano použité v 1 %, 0,33 % a 0,1 % koncentráciách dokázali zvýšiť odolnosť lipového dreva proti drevokazným hubám *C. puteana* a *T. versicolor*. Dokumentujú to výsledky znížených úbytkov hmotností lipového dreva konzervovaného týmto typom nanolátky pri mykologických testoch (tab. 1, obr. 2a).

ZnO-Nano potlačil degradačnú aktivitu obidvoch húb, ale výraznejšie aktivitu lignínovornej huby *Trametes versicolor*. Konkrétne pri použití 1 % ZnO-Nano sa stanovili až o 56 % (t.j. o vyše polovicu) nižšie úbytky hmotnosti konzervovaných vzoriek v porovnaní s referenčnými neošetrenými vzorkami lipy, t.j. Δm sa z 19,51 % znížilo na 8,51 % (tab. 1, obr. 2a). Je to v zhode aj s prácami KARTALA *et al.* (2009), CLAUSENA *et al.* (2010), AKHTARIA & AREFKHANIA (2013), MANTANISA *et al.* (2014) a REZAZADEHA *et al.* (2014).

Fungicídny účinok ZnO-Nano proti celulózovornej hube *Coniophora puteana* bol miernejší. Konkrétne pri použití jeho najvyššej 1 % koncentrácie, keď príjem ZnO-Nano P_{KL-1} bol $1,33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (obr. 1), sa stanovili už iba o 40 % nižšie úbytky hmotnosti v porovnaní s referenčnými vzorkami, t.j. Δm sa znížilo z 12,39 % na 7,52 % (tab. 1, obr. 2a). Podobne aj LYKIDIS *et al.* (2013), ktorí impregnovali borovicové drevo s podstatne vyšším príjmom ZnO-Nano v oblasti cca $15,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, zistili iba mierny ochranný efekt ZnO vo forme nanočastíc proti hube *C. puteana*, keď priemerný úbytok hmotnosti vzoriek po 12 týždňovom mykologickom teste klesol len o 19 % vzhľadom k úbytku hmotnosti referenčných vzoriek.

Tab. 1 Úbytky hmotnosti konzervovaných a referenčných vzoriek lipového dreva (*Tilia cordata*) po 6-týždňovom pôsobení drevokazných húb *Coniophora puteana* a *Trametes versicolor*

Tab. 1 Mass losses of conserved and reference samples of lime wood (*Tilia cordata*) after 6-week's action of wood-destroying fungi *Coniophora puteana* and *Trametes versicolor*

Konzervačný systém (Conservation system)	Δm – Úbytok hmotnosti (Mass loss) [%]	
	<i>Coniophora puteana</i> \bar{x} (SD)	<i>Trametes versicolor</i> \bar{x} (SD)
5 % Paraloid B-72	10,61 (1,69)	16,58 (3,96)
1 % ZnO-Nano	7,52 (1,77)	8,51 (4,43)
0,33 % ZnO-Nano	6,67 (1,43)	13,15 (2,50)
0,1 % ZnO-Nano	7,78 (2,35)	11,72 (5,05)
5 % Paraloid B-72 + 1 % ZnO-Nano	5,97 (3,31)	10,70 (3,84)
5 % Paraloid B-72 + 0,33 % ZnO-Nano	7,46 (3,81)	15,31 (3,29)
5 % Paraloid B-72 + 0,1 % ZnO-Nano	9,54 (2,01)	18,15 (3,17)
1 % ZnO-Nano + 5 % Paraloid B-72	8,03 (1,85)	12,54 (3,76)
0,33 % ZnO-Nano + 5 % Paraloid B-72	9,26 (3,88)	13,47 (5,69)
0,1 % ZnO-Nano + 5 % Paraloid B-72	11,84 (5,02)	16,10 (4,86)
0 % (Referencia – Reference)	12,39 (3,35)	19,51 (6,20)

- \bar{x} = aritmetická priemerná hodnota; SD = smerodajná odchýlka je v zátvorke.
- Aritmetické priemerné hodnoty sú zo 6 vzoriek jedného typu.
- \bar{x} = mean value; SD = standard deviation is in the parenthese.
- Mean values are from 6 samples of the same type.

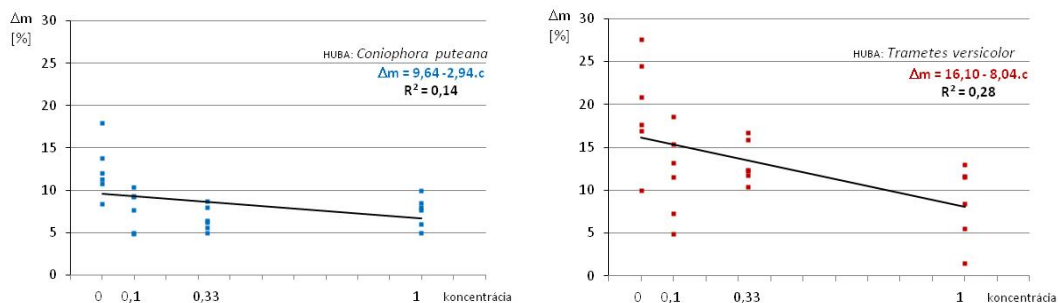
KARTAL *et al.* (2009) uvádzajú, že úprava dreva 1 % roztokom ZnO-Nano nemala žiadny pozitívny ochranný efekt pred celulózovornou hubou *Antrodia* sp., respektíve mala čiastočne lepší ochranný efekt pred inou celulózovornou hubou *Gloeophyllum trabeum*, keď sa úbytok hmotnosti ošetreného dreva vzhľadom k neošetrenému znížil až o cca 56 %. Podľa BAKA *et al.* (2012) zvýšenie odolnosti dreva proti ďalšej celulózovornej hube *Poria placenta* pomocou nanolátky ZnO-Nano možno dosiahnuť aj pri použití jej pomerne nižších koncentrácií v oblasti 0,22 %, t.j. aj pri jej zjavne nižších príjmoch. Napríklad pre vzorky topoľa a buka s príjmom ZnO-Nano $0,175$ a $0,177 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ zistili, že po 16 týždňovej aktivite tejto huby boli úbytky hmotnosti v porovnaní s referenčnými vzorkami o cca 46 % nižšie, t.j. Δm boli znížené do oblasti 13 %.

Vysvetlenie nižšej účinnosti ZnO-Nano voči hnedej hnilobe, t.j. napr. vplyvom huby *C. puteana*, vzhľadom k jeho vyššej účinnosti voči bielej hnilobe, t.j. napr. vplyvom huby *T. versicolor*, možno vysvetliť všeobecným poznatkom formulovaným GREENOM & CLAUSENOM (2005) o horšej fungicídnej účinnosti ťažkých kovov – ku ktorým patrí aj zinok alebo meď – voči hubám hnedej hniloby.

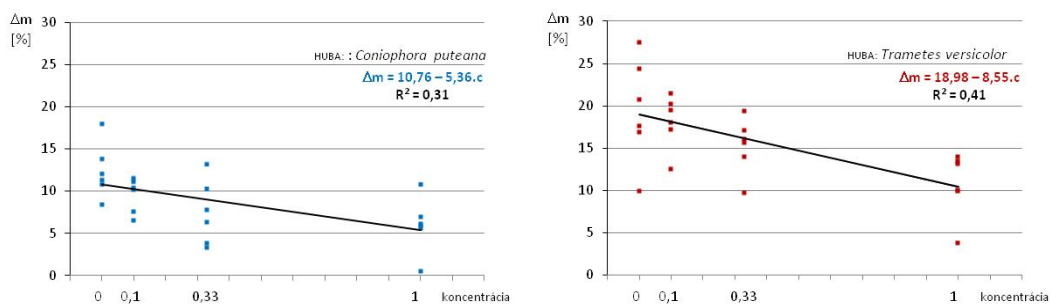
Protihnilobná účinnosť ZnO-Nano v kombinácii s polyakrylátom

Protihnilobná účinnosť ZnO-Nano sa mierne znížila pri jeho kombinácii s polyakrylátovou živicom Paraloid B-72, a to zjavnejšie vtedy, ak sa polyakrylát aplikoval v druhom stupni

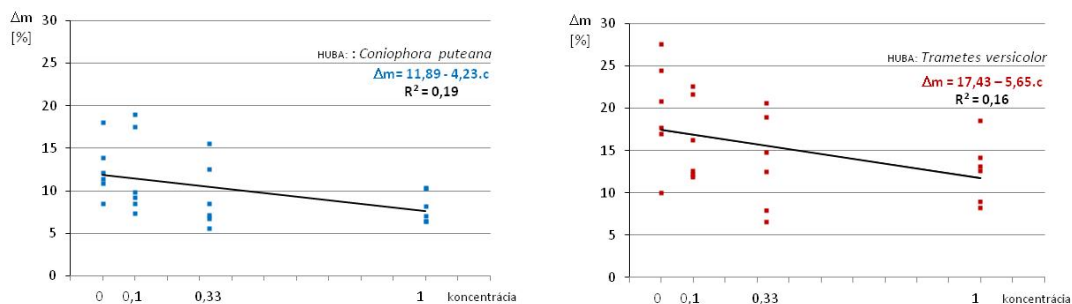
impregnačného procesu (tab. 1, obr. 2b, obr. 2c). Zníženie biologickej účinnosti nanočastíc ZnO možno v hypotéze pripísať stérickému efektu makromolekúl polyakrylátovej živice, ktoré blokujú kontakt nanočastíc ZnO s hýfami a enzýmami drevokazných húb a huby potom účinnejšie degradujú polyméry dreva.



a) ZnO-Nano aplikovaný samostatne v 1-stupňovom procese: (Z) ZnO-Nano
ZnO-Nano used alone in 1-step process: (Z) ZnO-Nano



b) ZnO-Nano aplikovaný v 2-stupňovom procese: (P) Paraloid B-72 + (Z) ZnO-Nano
ZnO-Nano used in 2-step process: (P) Paraloid B-72 + (Z) ZnO-Nano



c) ZnO-Nano aplikovaný v 2-stupňovom procese: (Z) ZnO-Nano + (P) Paraloid B-72
ZnO-Nano used in 2-step process: (Z) ZnO-Nano + (P) Paraloid B-72

Obr. 2 Inhibícia hniloby lipového dreva hubami *Coniophora puteana* a *Trametes versicolor* v závislosti na koncentrácii ZnO-Nano v konzervačnom systéme.

Fig. 2 Inhibition of the lime wood decay by the fungi *Coniophora puteana* and *Trametes versicolor* in relation to concentration of ZnO-Nano in the conservation system.

Koncentračný efekt ZnO-Nano

Vplyv zvyšujúcej sa koncentrácie ZnO-Nano od 0 % do 1 % pri potláčaní hnilobnej aktivity drevokazných húb bol štatisticky zvyčajne iba málo významný. Poukazujú na to nízke hodnoty koeficientov determinácie R^2 od 0,14 po 0,41 pre lineárne korelácie $\Delta m = a + b \times C$ (obr. 2). Vysvetliť to možno jednak menej rovnomernou distribúciou nanočastíc ZnO v štruktúre dreva, a tiež všeobecne známou vyššou variabilitou mykologických testov.

Mierne vyššiu významnosť faktora koncentrácie ZnO-Nano, resp. jeho príjmu v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, v korelačných závislostiach zistili REZAZEDEH *et al.* (2014).

ZÁVER

- Biologicky inertný polyakrylát Paraloid B-72, ktorý má malú polaritu a veľké makromolekuly, t.j. nemá schopnosť prenikať do bunkových stien dreva, nedokázal potlačiť aktivitu drevokazných húb.
- Biologicky účinné nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO-Nano) dokázali potlačiť aktivitu drevokazných húb. Fungicídna účinnosť ZnO-Nano však závisela od druhu drevokaznej huby – t.j. jeho účinnosť bola vyššia proti lignínovornej hube *T. versicolor* ako proti celulóзовornej hube *C. puteana*.
- Fungicídna účinnosť ZnO-Nano sa nezvyšovala vždy jednoznačne s nárastom jeho koncentrácie, respektíve s nárastom jeho množstva v dreve.
- Fungicídna účinnosť ZnO-Nano sa znížila pri jeho kombinácii s biologicky inertným polyakrylátom Paraloid B-72. Stupeň zníženia fungicídnej účinnosti ZnO-Nano bol výraznejší vtedy, ak sa aplikoval do dreva už prvotne konzervovaného polyakrylátom, keďže v tomto prípade sa nanočastice ZnO pravdepodobne nedokázali dostatočne kontaktovať s bunkovými stenami dreva a výraznejšie ochrániť polysacharidy a lignín v bunkových stenách pred enzymatickými i neenzymatickými rozkladmi vplyvom drevokazných húb.

LITERATÚRA

- AKHTARI, M., AREFKHANI, M. 2013. Study of microscopy properties of wood impregnated with nanoparticles during exposed to white-rot fungus. *Agriculture Science Developments*, 2(11): 116–119.
- ANDRES, B., MAŃKOWSKI, M. 2011. Resistance of lime wood (*Tilia* sp.) impregnated with Paraloid B-72 resin against cellar fungus *Coniophora puteana* (Schum., Fr.) Karst. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW Forestry and Wood Technology*, 73: 94–97.
- BAK, M., YIMMOU, B. M., CSUPOR, K., NÉMETH, R., CSÓKA, L. 2012. Enhancing the durability of wood against wood destroying fungi using nano-zink. In: *International Science Conference on Suitable Development & Ecological Footprint*, Sopron, Hungary, 6 p.
- CLAUSEN, C. A., YANG, V. W., ARANGO, R. A., GREEN, F. III. 2010. Feasibility of nanozinc oxide as a wood preservative. In: *Proceedings of the American Wood Protection Association*, AL: American Wood Protection Association, Birmingham, 105, pp. 255–260.
- CHITTENDEN, C., SINGH, T. 2011. Antifungal activity of essential oils against wood degrading fungi and their applications as wood preservative. *International Wood Products Journal*, 2(1): 44–48.
- CRISTEA, M. V., RIEDLA, B., BLANCHET, P. 2010. Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Progress in Organic Coatings*, 69(4): 432–441.
- EN 113, 1996. Wood preservatives. Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes. Determination of the toxic values.
- EN 350-2, 1994. Durability of wood and wood-based products. Natural durability of solid wood. Part 2: Guide to natural durability and treatability of selected wood species of importance in Europe.
- FORSTHUBER, B. SCHALLER, CH., GRÜLL, G. 2013. Evaluation of the photo stabilising efficiency of clear coatings comprising organic UV absorbers and mineral UV screeners on wood surfaces. *Wood Science and Technology*, 47(2): 281–297.

- FREEMAN, M. H., McLNTYRE, C. R. 2008. Comprehensive review of copper-based wood preservatives. *Forest Product Journal*, 58(11): 6–27.
- GREEN, F., CLAUSEN, C. A. 2005. Copper tolerance of brown rot fungi: Oxalic acid production in southern pine treated with arsenic-free preservatives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56: 75–79.
- HILL, C. A. S. 2006. *Wood modification – chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom, 239 p.
- KARTAL, S. N., GREEN, F. III., CLAUSEN, C. A. 2009. Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites? *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(4): 490–495.
- LYKIDIS, G., MANTANIS, G., ADAMOPOULOS, S., KALAFATA, K., ARABATZIS, I. 2013. Effects of nano-sized zinc oxide and zinc borate impregnation on brown-rot resistance of Black pine (*Pinus nigra* L.) wood. *Wood Material Science and Engineering*, 8(4): 242–244.
- MANTANIS, G., TERZI, E., KARTAL, S. N., PAPADOPOULOS, A. N. 2014. Evaluation of mould, decay and termite resistance of pine wood treated with zinc- and copper-based nanocompounds. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 90: 140–144.
- MARZBANI, P., MOHAMMADNIA-AFROUZI, Y. 2014. Investigation on leaching and decay resistance of wood treated with nano-titanium dioxide. *Advances in Environmental Biology*, 8(10): 974–978.
- MCCRANK, J. 2009. *Nanotechnology - Applications in the Forest Sector*, Natural Resources Canada. 14 p. ISBN 978-1-100-12065-2.
- MOYA, R., BERROCAL, A., RODRIGUEZ-ZUÑIGA, A., VEGA-BAUDRIT, J., NOGUERA, S. CH. 2014. Effect of silver nanoparticles on white-rot wood decay and some physical properties of three tropical wood species. *Wood and Fiber Science*, 46(4): 527–538.
- REINPRECHT, L. 2008. *Ochrana dreva*. Zvolen : TU vo Zvolene, Slovakia, 453 p. ISBN 978-80-228-1863-6.
- REINPRECHT, L., TIRALOVÁ, Z., ŠIMEKOVÁ, M. 2001. Hniloba dreva konzervovaného akrylátmi. In: *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*, České Budějovice, p. 46–49.
- REINPRECHT, L., VIDHOLDOVÁ, Z. 2011. *Termodrevo*. Ostrava : Šmíra Print, s.r.o., 89 p. ISBN 978-80-87427-05-7.
- REINPRECHT, L., GRZNÁRIK, T. 2014. *SilánDrevo*. Zvolen : TU vo Zvolene, 76 p. ISBN 978-80-228-2666-2.
- REZAZADEH, A., FARAHANI, M. R. M., AFROUZI, Y. M., KHALAJI, A. A. D. 2014. Investigation on rot resistance of *Populus deltoids* wood treated with nano-zinc oxide. *World of Science Journal*, 2(2): 19–28.
- SALLA, J., PANDEY, K. K., SRINIVAS, K. 2012. Improvement of UV resistance of wood surfaces using ZnO nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*, 97: 592–596.
- STANKOVIĆ, A., DIMITRIJEVIĆ, S., USKOKOVIĆ, D. 2013. Influence of size and morphology on bacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102: 21–28.
- TIRALOVÁ, Z., REINPRECHT, L. 2004. Fungal decay of acrylate treated wood. In: *International Research Group on Wood Preservation, 35th Annual Meeting, Section 3 – Wood Protecting Chemicals*, Ljubljana, Slovenia, IRG/WP/04-30357, 7 p.
- TRĂISTARU, A. A. T., TIMAR, C. M., CÂMPEAN, M., CROITORU, C., SANDU, I. 2012. Paraloid B72 versus Paraloid B72 with nano-ZnO additive as consolidants for wooden artefacts. *Materiale Plastice*, 49(4): 293–300.
- UNGER, A., SCHNIEWIND, A. P., UNGER, W. 2001. *Conservation of wood artefacts*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 578 p.
- WANG, Z., HAN, E., LIU, F., KE, W. 2007. Thermal behavior of nano-TiO₂ in fire-resistant coating. *Journal of Material Science and Technology*, 23(4): 547–550.
- WANG, Z., HAN, E., LIU, F., KE, W. 2010. Fire and corrosion resistances of intumescent nano-coating - Containing nano-SiO₂ in salt spray condition. *Journal of Material Science and Technology*, 26(1): 75–81.

Pod'akovanie

Autori vyjadrujú pod'akovanie grantovej agentúre Slovenskej republiky za to, že táto pôvodná vedecká práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0200-12 a Grantom VEGA č. 1/0574/12.

Adresa autorov:

Prof. Ing. Ladislav Reinprecht, CSc.
Ing. Zuzana Vidholdová, PhD.
Ing. Michal Kožienka
Technická univerzita vo Zvolene
Drevárska fakulta
Katedra mechanickej technológie dreva
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovenská republika
reinprecht@tuzvo.sk