



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Rapport

R93:1986

Biologisk mögelbekämpning

Systemskiss, principer och hypoteser

**Josef Pühringer
Frantisek Makes**

INSTITUTET FÖR
BYGGDOKUMENTATION

Accnr

Plac

Ser

Byggforskningsrådet

R93:1986

BIOLOGISK MÖGELBEKÄMPNING

Systemskiss, principer och hypoteser

Josef Pühringer
Frantisek Makes

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 840087-6
från Statens råd för byggnadsforskning till J Pühringer
Innovationskonsult, Täby.

REFERAT

Rapporten är en litteraturstudie och en redovisning av egna kvalitativa försök i syfte att förstå varför mögel angriper virke och föreslå hur man på ett naturligt (biologiskt) sätt ska kunna inhibera och desinficera mögelpåväxt.

Litteraturen ger vid handen att mögelväxt är i princip ett cybernetiskt samverkande system av biologiskt reglerade och kemiskt/fysikaliskt styrda bioprocesser.

Mögel anses inte vara en träförstörande svamp, den livnär sig på vätskor innehållande bl a proteiner och stärkelse (och luften).

Mögel på virke förutsätter en enzym uppsättning som kan bryta ned substrat till näring, huvudsakligen proteiner, stärkelse och amlaser.

Trä kan innehålla beståndsdelar som hämmar livsprocesser av olika mikroorganismer bl a även av mögel. Dessa beståndsdelar finns i bl a resistenta tropiska träd och i kärnved. Dessa beståndsdelar är naturliga mögelbekämpningsmedel.

Dessa naturliga mögelinhibitorer är eller liknar benzo-, nafto- och antrakinoner och några andra fenol "släktingar" som t ex garvämmen. De har egenskapen att inhibera enzymer i synnerhet proteaser och de kan denaturera, "garvar" ett proteinhaltigt substrat.

En speciell grupp naftokinoner är vitamin K - komplexet som är mycket utbrett i naturen (bakterier, växter, svampar, djur och människan). Vitamin K3 är industriellt framställbar och fungerar i så låga doser som bråkdelar av gram per m².

Inom projektets ram påvisades effekten av vitamin K3 som biologiskt mögelbekämpningsmedel. Vitamin K3 har härvid använts i lösningar av alkoxisilaner. Även dessa silaner denaturerar.

Mögelbekämpning genom ingrepp i växtprocessens reglersystem genom inhibitorer kan kombineras med ändring av pH, p, T (RH) systemgeometrin och ytenergiförhållanden.

I Byggforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

R93:1986

ISBN 91-540-4648-3
Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Liber Tryck AB Stockholm 1986

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	Sid
0. Inledning	7
Projektsyftet är en systematisering av problemställningar för formulering av vettiga åtgärder	
1. Två skadefall - några funderingar	9
2. Möjligheter till biologisk mögelbekämpning	10
2.0 Allmänt	10
2.1 Definition (enligt Willeitner, Hamburg)	10
2.1.1 Naturligt virkesskydd	10
2.1.2 Naturliga träskyddsmedel	11
2.1.3 Biologiskt träskydd	11
2.1.4 Biotekniskt virkesskydd	11
2.1.5 Biologiska träskyddspreparat	11
2.2 Syfte och målsättning med biologiska metoder för mögelbekämpning	11
3. Enzymatiska materialförändringar	13
3.0 Allmänt om enzymatiskt katalyserade processer	13
3.1 Hormoner, vitaminer och enzymer	13
3.2 Enzymer är specialproteiner	14
3.3 Materialomvandling genom delning och ihopsättning - en systemskiss för enzymatiska processer	16
3.4 Extra- och endoprocesser	17
3.5 Kritiska villkor för enzymprocesser	17
3.6 Systemstruktur: diffusion och reaktion, osmos	18
3.7 Effekten av enzymatiska processer, inhibition, aktivation	19
3.8 Enzymkombinationer, substratkombinationer	21
4. Enzymatiska materialförändringar i trä	38
4.1 Materialsystem, enzymsystem	38
4.2 Materialförändringar	38
4.3 En modellskiss för mikrobiologiska träskador	38
4.4 Symbioseffekter	39
5. Mikrobiologiska förändringar i trä - ett cybernetiskt styr- och reglersystem	41
5.0 Allmänt	41
5.1 Materialomvandling och -förflyttning	41
5.2 Diffusions- och reaktionshastigheter	41
5.3 Processtyrning	42

5.4	Systemgeometri	43
5.5	Katalys, aktivation och inhibition	43
5.6	Biologisk mikrofuktfysik	43
6.	Mögel	48
6.1	Funktionell definition?	48
6.2	Mögel och potentiella hälsorisker	49
6.3	Symbiotik	50
6.4	En modellskiss för mögelväxt	51
6.5	En hypotes för mögelskador på virke	53
7.	Enzyminhibition vid mögelbekämpning	62
7.1	Biofysikalisk styrning av enzymatiskt katalyserade processer	62
7.1.1	Enzymaktivitet	62
7.1.2	Mikrofuktfysik i dynamiska biosystem	62
7.1.3	Konstruktionsteknik/byggfysik	63
7.1.4	Biofysik	63
7.2	Biokemisk inhibition av enzymatiskt katalyserade processer	63
7.2.1	Kemi och biokemi	63
7.2.2	Enzyminhibitorer i skyddsmekanismer	63
7.3	Biologiska naturliga och syntetiska inhibitorer	64
7.3.0	Verknings sätt	64
7.3.1	Ytaktiva ämnen, tensider, invertsäpor	65
7.3.2.1	Garvämmen, fenoler, fenolderivat, stilbener	65
7.3.2.2	Fenoler	66
7.3.2.3	Stilbener	67
7.3.2.4	Kinoner	67
7.3.3	Vitamin K och besläktade ämnen	71
7.3.4	Växtextrakt och andra extrakter	73
7.3.5	Biosyntes av naturliga ämnen	74
7.3.6	Effektoptimering av inhibition	74
7.4	Kisel	75
7.5	Indirekt verkande enzymer - kärnvedsbildning	76
7.5.1	Ligninbildning	76
7.5.2	Kärnved	77
7.5.3	Kärnvedsresistens	78
7.6	Ämneskombinationer	79
8.	Potentiella mögelbekämpningsmetoder	100
8.1	Bekämpningsstrategier	100
8.1.1	Ändring av förutsättningar/styrparameter (styrssystem 1)	100
8.1.1.1	Ändring av pH	100

8.1.1.2	Ändring av RH	101
8.1.1.3	Ändring av temperatur	101
8.1.1.4	Ändring av systemgeometrin/systemstrukturen (styrsystem 2)	101
8.1.2	Reglering av processer genom inhibition	102
8.1.3	Ändring av effekter	103
8.1.4	Resultatkosmetik	103
8.2	Biologiska bekämpningsmetoder	103
8.2.0	Allmänt	103
8.2.1	"Killing", antagonism	103
8.2.2	Symbioseffekter, antagonismeffekter	104
8.2.3	Naturliga biopreparat	104
8.2.4	Syntetiska biopreparat	104
8.3	Aktiva preparat	105
8.3.1	Kinoner, garvämmen	105
8.3.2	Alkoxisilaner	105
8.3.3	Lösningsmedel	106
8.3.4	Tensider, ytaktiva preparat	106
8.3.5	Salter	107
8.4	Preparatform	107
8.4.1	Aerosoler	107
8.4.2	Lösningar eller koncentrat	107
8.4.3	Emulsioner	108
8.4.4	Pulver	108
8.5	Behandlingsmiljö	109
8.6	Behandlingsteknik, exempel	109
8.6.0	Allmänt	109
8.6.1	Virkeskydd i skogen	109
8.6.2	Utomhussnickerier	109
8.6.3	Färger	109
8.6.4	Fungicida miljöer vid trälagring och torkning	110
9.	Besiktningrutiner och kontrollåtgärder	121
9.0	Allmänt	121
9.1	Substratanalys	121
9.2	Enzymaktivitet	121
9.3	Kontroll av aktiva ämnen	122
9.4	Långtidseffekter av aktiva preparat	122
10.	Förslag till fortsatt utvecklingsarbete	123
10.1	Syntetisk kärnvedsbildning	123
10.2	Bekämpning av vedförstörande svampar och insekter	123

10.3	RF/ångtryck	124
10.4	Mögel och plast	124
10.5	Fälttestning	124
10.6	Behandlingsrutiner	124
11.	Några försök	127
12.	Litteraturförteckning	171

BIOLOGISK MÖGELBEKÄMPNING

0. Inledning

Förekomst av mögel på byggnadsmaterial, kontamination av lokaler genom mögel och dess ämnesomsättningsprodukter har blivit en landsplåga. /4, 7, 8, 41, 55, 57, 75, 131/

Effekten av mögelförekomsten är ej enbart av teknisk natur, såsom - delvis accepterad - lätt missfärgning av konstruktionsytor eller svårigheter att ytbehandla av mögel angripna virkespartier. /72, 141/ Mögelförekomst kan även resultera i grava sociala, hygieniska och medicinska problem. /27, 54, 90/

Tekniker förvånar sig över att problemformuleringen alltid får en juridisk slagsida och ej en biokemisk accentuering. /41, 57/

I en byggforskningsrapport, BFR 770532-0, har för några år sedan möjligheten indikerats att ingripa i de enzymatiskt katalyserade processer som leder till nedbrytning av virke och träbaserade produkter dels genom att modifiera substratet/virket, dels genom att denaturera enzymer. /102/

Två större restaureringsprojekt i Skokloster slott (ett tavelgalleri och ett bibliotek) har genomförts med hjälp av enzymtekniska metoder. Syftet med den föreliggande uppsatsen är dels att undersöka möjligheten att kunna transplantera undersökningsresultat erhållna vid detta restaureringsprojekt till metoder för sanering och konservering av virke i samband med (eventuellt potentiellt) mögelangrepp och dels att systematisera aktuella problemställningar på ett överskådligt sätt.

Det är klart att denna systematisering måste vara en ytterst förenklad bild av verkligheten; en systemskiss kan självklart inte inrymma alla de tusentals latinska, grekiska eller fackspråksbetonade beteckningar som finns för bakterier, växter, svampar och alla fantasinamn för preparat, kemikalier och liknande samt alla möjliga samband och sammanhang däremellan. /24, 25, 35/

Syftet med en enkel modellskiss över bioprocesserna vid mögelväxt skulle kunna vara att denna kan användas till att olika intressenter (även byggnadstekniker) logiskt korrekt kan diskutera förutsättningarna för skadliga bioprocesser förorsakade av mögel och effekten av åtgärder.

Om det i denna skissartade redogörelse användes några kemiska symboler, så är det inte för att försöka att beskriva de ytterst inveck-

lade (i speciallitteraturen detaljrikt redovisade) livsprocesserna /12, 64/ som förekommer i naturen utan för att förenklat och på ett visuellt/optiskt sätt kunna peka på släktskapen mellan olika naturliga och syntetiska biologiskt aktiva preparat. ("Självklara" dubbelbindningar har ej utritats i symbolerna.)

Det finns en förkrossande mängd speciallitteratur över det minsta detaljområdet inom systemkomplexet skadeorganism-substrat (trä); ur detta överflöd av kunskap har enbart enstaka titlar (delvis stickprovsmässigt) plockats fram.

En del av denna litteratur har skummats igenom delvis med hjälp av Byggdok i Stockholm (Tegnér, Lessmar, Strömberg).

Några resonemang om principerna för träresistens har tyvärr - och litet ologiskt - fått tas från litteraturen över träförstörande svampar. Problemkomplexet mögel - trä är ganska sparsamt belyst i litteraturen. Mögel (och blånadssvampar) anses inte (virkes)skadliga!! och är i viss utsträckning "tekniskt" tillåtna!! /14, 72

Den banddikterade uppsatsen har sedan skrivits ut (i flera varianter) av I Westerberg, som vanligt snyggt och prydligt, fastän det var jobbigt.

Anm:

/O/ = beteckning av referenser

(Fig A1) = beteckning av försök i kapitel 11

Faktainsamlingen kunde ha underlättats betydligt, om referens /29/, nämligen Fengel, D, Wegner, G, Wood, skulle ha hittats i litteratursökningens tidigare skede - hänvisningen till boken erhöles vid personlig kontakt så sent som hösten 1985.

1. Två skadefall - några funderingar

F Makes har, som inledningsvis påpekats, framgångsrikt slutfört två restaureringsprojekt vid Skokloster slott. /77, 78/

Skador på en omfattande tavelsamling från 1600-talet och ett bibliotek, bestående av hundratals gamla läderband från samma tid, har förorsakats av bioomvandling av material - dels ingående i en skyddsbehandling - såsom stärkelse, olja, lim och liknande och dels basmaterial, som t ex läder och textilier.

Tavlorna och bokbanden har angripits eller förstörts genom omfattande bioprocesser.

Båda nedbrytningsprocesserna har katalyserats ("snabbats upp") genom enzymer, dvs organiska ämnen i form av specialproteiner.

Makes arbeten har nu angett möjligheter att reversera nedbrytningsprocesserna på tavlorna genom en enzymatisk omvandling av nedbrytningsprodukterna. Han har också angett möjligheter att inhibera den enzymatiska processen, nämligen omvandling av läder i bokband till näring lämpligt för mögelsvamp.

Att leta efter ett samband mellan konserveringsprocessen vid lädergarvning och modern träteknologi verkar kanske lite långsökt.

Den antika och medeltida hantverksskickligheten har dock medvetet och detta med framgång utnyttjat verknings sättet av vissa beståndsdelar i trä och växter för konservering av läder och textilier mot bioangrepp /fenolderivat och kinoner/.

I dessa två projekt har förloppet av de förekommande enzymatiskt katalyserade processerna studerats med hjälp av speciella elektrokemiska analysmetoder, med hjälp av polarografi. /16/

I och för sig är det sedan urminnes tider känt att använda sig av ferment, av enzymer.

Även i den moderna tekniken finns det många processer som är enzymkatalyserade.

Varför skall man inte kunna bekämpa mögel på virke och träbaserade produkter genom att styra och reglera de enzymatiska processer som leder till mögelförekomst?

2. Möjligheter till biologisk mögelbekämpning

2.0 Allmänt

Syftet med mögelbekämpning är alltid att åstadkomma ett ingrepp i en bioprocess.

Risken finns att åtgärder som åstadkommer detta ingrepp inte är tillräckligt selektiva, att de inte är "mögelselektiva".

Ju effektivare en konventionell bekämpning av mikroorganismerna är, desto större är risken att bekämpningsåtgärden även influerar andra bioprocesser i växter, djur och människor på ett icke önskvärt sätt (t ex tungmetaller och klorfenoler). /14, 17/

Målsättningen med en optimal mögelbekämpningsmetod skulle vara ett strikt selektivt ingripande i möglets livsvillkor.

Detta skulle indirekt kräva, att man förstärker eller hämmar delprocesser som är nödvändiga för möglets existens och tillväxt.

Det skulle eventuellt kunna ske med hjälp av de biokemikalier som mögel och andra organismer framställer eller använder för styrning och reglering av livsfunktionerna, dvs "naturliga träsnyddsmiddel".

2.1 Definitioner

I samband med optimalt skydd av virke och även optimalt skydd av virke mot mögelangrepp används begreppen naturligt, biologiskt och alternativt träsnydd.

Willeitner (1984) har systematiserat begreppskomplexet enligt följande. (Fig 1) /140/

2.1.1 Naturligt virkessnydd

Naturligt virkessnydd omfattar alla åtgärder, vilka motverkar en nedbrytning av träet utan direkt förändring av träets egenskaper. Till denna åtgärdskategori räknas konstruktivt träsnydd (t ex för att undvika fukthaltskoncentrationer).

Till naturligt träsnydd räknas även korrekta torkningsmetoder samt användning av resistent träsorter och användning av kärnvirke.

2.1.2 Naturliga träsnyddsmedel

Naturliga träsnyddsmedel är exempelvis sådana ämnen som åstadkommer resistensen av kärnvirket i resistent träsorler.

Naturliga träsnyddsmedel är även de mot skadeorganismerna verksamma ämnen som produceras av andra organismer, såsom t ex ämnesomsättningsprodukter av olika bakterier och fungi, ämnen som förekommer i högre växter eller mineralier som förekommer direkt i naturen.

Preparat som framställs med hjälp av mer eller mindre komplicerade fysikaliska och/eller kemiska processer är inte naturliga träsnyddsmedel, även om de framställs av sk naturprodukter.

2.1.3 Biologiskt träsnydd

Biologiskt träsnydd är alla skyddsåtgärder, vilka direkt baserar sig på kunskapen om bioprocesser.

Denna definition innebär inte att åtgärder och preparat är ofarliga för människor.

2.1.4 Biotekniskt virkessnydd

Biotekniskt träsnydd är sådana metoder som baserar sig på effekten av specifika retningar och skador i skadeorganismer, åstadkomna med tekniska hjälpmedel (kemi och fysik).

2.1.5 Biologiska träsnyddspreparat

Biologiska träsnyddspreparat är sådana preparat, vilka möjliggör utnyttjandet av speciella bioprocesser för träsnyddsändamål.

2.2 Syfte och målsättning med biologiska metoder för mögelbekämpning

Syftet med biologiska bekämpningsmetoder mot mögel är att kunna styra och reglera mögelväxtens bioprocesser.

Målsättningen med biologiska bekämpningsmedel är att kunna göra detta med naturliga ämnen som förekommer i dessa bioprocesser, alternativt med syntetiskt framställda preparat, med en struktur och ett verkningsätt som liknar det i naturen förekommande ämnen.

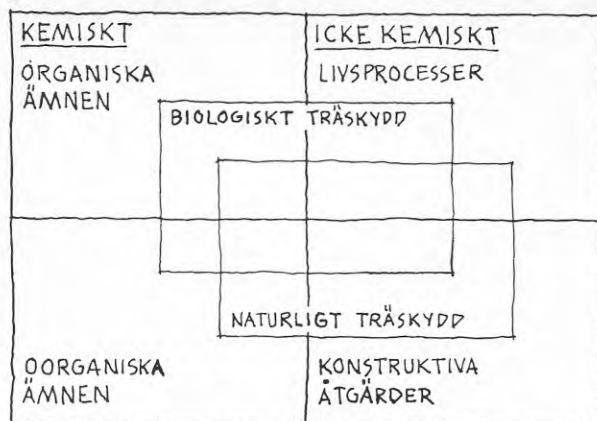


Fig 1. Systematisering av träskyddsåtgärder

3. Enzymatiska materialförändringar

3.0 Allmänt om enzymatiskt katalyserade processer

En levande organism förutsätter samverkan mellan olika processer. Dessa processer har till syfte att omvandla och transportera material (omvandla energi och behandla på ett visst sätt lagrad information). I de flesta fall är "målsättningen" för sådana processer någon form av optimering, någon form av ekonomi i material, energi och information.

Denna processekonomi kräver att de olika delprocesserna samordnas på något sätt, att de samverkar på något sätt, att deras respektive hastigheter och deras prestanda i övrigt anpassas till varandra. För att reglera och öka hastigheten i dessa omsättningsprocesser använder naturen sig av speciella ämnen, någon form av katalysator, de s k enzymerna.

Enzymerna kan "snabba upp" processer, men de kan aldrig åstadkomma processer, som inte självmant kan äga rum utan enzympåverkan.

Dessa och många andra bioprocesser kan förenklat beskrivas med diagram som förekommer i produktionsteknik, nämligen diagram som visar sambandet resurs-aktivitet-resultat eller produktionsfaktorer-process-produkt och samverkan mellan olika delprocesser med någon form av kybernetisk symbolik. (Fig 2)

Enzymer är typiskt aktivitets/processspecifika (och substratspecifika).

3.1 Hormoner, vitaminer och enzymer

Organismerna kräver för sin existens små mängder av biologiskt aktiva preparat, såsom hormoner, vitaminer och enzymer.

Effekten av några av dessa substanser kan konstateras i ytterst små koncentrationer med ned till 0,001 ppm (dvs 1 ppb).

Livsfunktioner i en organism består av en mängd delfunktioner.

Många för en organism, t ex en cell, erforderliga synteser kan inte utföras samtidigt eller på ett begränsat utrymme, det krävs en specialisering och en delegering av delfunktioner.

Om delprocesserna sedan måste utföras på olika ställen eller vid olika tidpunkter, krävs en samordning av materialsyntes och materialtransport.

Denna samordning kräver en signalfunktion mellan olika delar i organismen.

Denna signalfunktion utövas av bioaktiva ämnen, som initierar och styr/reglerar de olika processerna. (Fig 3)

Dessa ämnen är hormoner och vitaminer (med positiva effekter).

En kanske lite långsökt definition, någon entydig definition finns inte i litteraturen, enbart en mängd exempel /64/: Hormoner överför signaler mellan celler och vitaminerna är signalsubstanser i och intill cellen (förslag av Makes/Pühringer).

Bioaktiva ämnen, som i princip har ett motsatt verknings sätt, är gifter, vilka hämmar eller blockerar biologiska processer (gifter kan binda och mer eller mindre neutralisera dessa positivt verkande aktiva substanser).

Ett exempel: Etylen i gasform kan i små mängder fungera som hormon och starta mognadsprocesser. /20/

Dibutylftalat, en vanlig mjukgörare i plastprodukter, kan i icke mätbara kvantiteter utgöra ett högpotent växtgift (ingriper i cellens ämnesomsättning).

Det biokemiska verknings sättet av alla dessa substanser är i många fall okänt: En brist yttrar sig som effekt av en i och för sig okänd biomekanism.

Ett överskott av dessa substanser har i vissa fall inga konsekvenser. Man vet alltså inte vilken nytta dessa substanser gör i detalj. Man vet dock vilken skada de gör om de saknas.

Dessa aktiva preparat är inte kemiskt besläktade med varandra, även om deras effekter i många fall kan vara likartade.

Växter kan syntetisera vitaminer, övriga organismer måste tillföras vitaminerna i näringsämnen. /90/

Betydelsen av vitaminerna framgår av det faktum att vissa vitaminer ingår som aktiva grupper i enzymer (coenzymer).

Även enzymer och coenzymer är aktivt verkande substanser.

Enzymer katalyserar, dvs reglerar och "snabbar upp" de processer som krävs för att bioorganismerna skall kunna fungera.

Många enzymer är enbart aktiva i närvaro av joner, t ex magnesium, mangan och zink. /104/

3.2 Enzymer är specialproteiner /64, 104, 143/

I naturen förekommer en ämnesgrupp, de s k äggviteämnen, proteinerna. Dessa proteiner består av olika mindre byggstenar, de s k peptiderna, vilka i sin tur är uppbyggda av speciella ämneskombinationer, de s k aminosyrorna. (Fig 4) /64/

Dessa aminosyror innehåller en aminogrupp (kväve, väte) och en karboxylgrupp (syre, väte, kol).

Det finns ett tjugotal aminosyror, som kan kopplas ihop på många, många olika sätt till mycket långa kedjor.

Alla äggviteämnen innehåller således kväve.

Kvävehalten i material kan tyda på förekomst av äggvita eller dess nedbrytningsprodukter, såsom peptider och aminosyror.

I proteiner förekommer även andra ämnen, såsom svavel och fosfor och även metaller.

Det finns en typ av biologiskt aktiva proteiner, nämligen enzymerna.

Alla enzymer är proteiner, men inte alla proteiner är enzymer.

Enzymernas rymdstruktur av dessa långa kedjor av aminosyror, kompletterad med några speciella aktiva grupper, är speciell.

Det finns en s k primär, sekundär, tertiär och kvartär struktur, dvs olika grader av komplexitet.

En bandformig struktur kröker sig eller slår knut på sig själv, t ex spiral-helix form eller veckad bandform eller klotform.

Det är enbart vissa delar av enzymmolekylen som är biologiskt verksamma, de aktiva centra som reagerar tillsammans med vissa delar av substratet. (Fig 5)

Sammansättningen och strukturen av enzymen och positionen av de aktiva centra i strukturen bestämmer verknings sättet av enzymen.

Enzymer är s k proteider, ett protein som binder till sig en aktiv grupp (ett icke-protein) till en fungerande enhet.

Dessa aktiva grupper kallas för coenzym eller prostetiska grupper, beroende på intensiteten av deras binding till proteinet (den nyare nomenklaturen föredrar uttrycket coenzym, då bindningen till proteinet under processen kan variera i styrka). /143/

Coenzymen är i princip inte en beståndsdel av själva biokatalysatorn utan fungerar faktiskt som reaktionspartner till substratet i ett mellanstadium av den enzymatiskt katalyserade processen.

Många enzymer är dessutom enbart aktiva i närvaro av joner, t ex magnesium, mangan, zink (proteinsyntes) och koppar (fenoxidasesyntes) m m. /104, 120/

Många enzymer innehåller svavel och fosfor.

Enzymstrukturen och enzymsammansättningen ändras inte efter det att katalysen är slutförd.

Inte heller coenzymen förändras definitivt sedan processfasen är avslutad. Även om mindre ändringar förekommer under processens förlopp, är de i princip reversibla.

3.3 Materialomvandling genom delning och ihopsättning - en systemskiss för enzymatiska processer

Enzymer reglerar och snabbar upp processer, de reglerar och accelererar upp materialomvandlingar. (Fig 6)

En enzymgrupp kan enbart katalysera en specifik processtyp.

Denna egenskap framgår av en äldre beteckning på olika enzymtyper.

Enzymbeteckningen bildas genom namnet på det enzymspecifika substratet, försett med ändelsen -ase.

Några exempel på en grovindelning:

En enzymgrupp kan enbart påverka en specifik substrattyp.

Enzymtyp	Substrat
Cellulase	Cellulose
Amylase	Amylum/stärkelse
Saccarase	Socketarter
Protease	Protein
Lipase	Lipider/fetter
osv, osv.	

Materialomvandling genom enzymer sker i princip genom att vissa speciella kemiska bindningar i stora molekyler förändras, antingen genom att de upplöses eller genom att de bildas eller genom att molekylernas sammansättning ändras.

Enzymer kan enbart påverka förhållandet vid energifattiga bindningar.

(T ex kan paraffin på sylt inte spjälkas genom mögelenzymer och många plaster inte heller.) /1, 90/

Materialomvandlingsprocessens resultat genom enzymatisk katalysation är naturligtvis mycket imponerande och invecklad, fastän de enstaka stegen i förloppet i princip synes vara ganska enkla.

En förutsättning för att processen startar är att kontakten mellan enzym och substrat åstadkommes på ett ytterst specifikt sätt (coenzym).

En modern enzymbeteckning indikerar verkningssättet för de enstaka enzymerna i stora drag - några exempel /64/:

Enzymtyp	Aktivitet
1. Oxidoreduktase	Överför väte eller elektroner mellan olika substrat
2. Transferase	Överför hela molekyलगrupper till ett annat substrat
3. Hydrolase	Åstadkommer hydrolysis, d v s en speciell reaktion, nedbrytning, tillsammans med vatten
4. - 6. osv	

Dessa samband utgör enbart en grov skiss över möjligheter till materialomvandling i enzymatiska processer.

Enzymer är klassificerade enligt denna princip (internationell EC-beteckning) med en huvudgrupp enligt ovan och tre undergrupper, beskrivande detaljer i verkningsättet.

Grovskissen borde kompletteras med informations- och energiaspekter.

3.4 Extra- och endoprocesser

Materialomvandling och -transport förekommer inom en bioorganism, den kan även förekomma utanför.

Är organismen en cell, kallas dessa processer endocellulära respektive extracellulära processer.

Enzymer som katalyserar de respektive processerna är sedan endocellulära eller extracellulära enzymer.

Organismen framställer extracellulära enzymer för att kunna omvandla substrat till näringsämnen med sådana strukturer som kan intransporteras i organismen och sedan vidarebearbetas, även detta eventuellt enzymatiskt. (Fig 7)

Organismen avslutas mot den angränsande miljön och avgränsas mot substratet och dess nedbrytningsprodukter med ett hölje, en genomsläpplig/permeabel eller semipermeabel membran.

Materialflödet genom membranen kan ske på två sätt, antingen inifrån och ut (extracellulära enzymer och ämnesomsättningsprodukter) och utifrån inåt (näringsämnen).

Verkningsättet av membran beror dels på deras porösa struktur med blandning av vattenfrånstötande och vattenattraherande ämnen (fetter/lipider och äggviteämnen/proteiner) och dels på en på ett speciellt sätt enzymatiskt katalyserad transportmekanism.

3.5 Kritiska villkor för enzymprocesser

Enzymer är proteiner/äggviteämnen.

Effekten av enzymer kan styras genom att förändra deras proteinegenskaper och -verkningsätt genom yttre villkor, såsom t ex vätejonkoncentrationen/pH-värdet, temperatur och relativ luftfuktighet RH/ångtryck. (Fig 8) /104/

Det bör kanske påpekas, att RH som sådant inte resulterar i fukt-fysikaliska förändringar.

RH är ett sätt att uttrycka ångtrycket vid en speciell temperatur. Det finns ett samband mellan ångtryck och ytenergi på små fuktadsorberande eller fuktfrånstötande partiklar.

Mikroorganismerna och deras komponenter är små partiklar.

Fluktuationer i ångtrycket ändrar ytenergin på ytor av små partiklar. Ändring av ytenergin resulterar i deformationer.

Deformationerna resulterar i ändring av partikelstrukturen (membran) med ändring av membranens verknings sätt som följd och även av enzymstrukturer med en ändring av enzymernas effektivitet.

För varje enzymtyp finns det några - kritiska - områden, avseende pH-värde, temperatur och ångtryck/RH, inom vilka enzymerna kan fungera. Inom varje sådant område har effektiviteten av enzymer åtminstone ett maximum. (Fig 9) /t ex 30, 104, 127/

Kring detta maximum är enzymeffektiviteten osymmetriskt fördelad. /145/

Äggviteämnen/proteiner kan denatureras genom fysikalisk eller kemisk inverkan.

Exempel: Koagulering genom kokning eller uppvärmning, denaturering genom garvämnen i garvningsprocesser /104/, gelbildning tillsammans med sura sockerarter m m (gel/solbildningen kan vara reversibel). /133/ Denaturering av äggvita kan ej enbart ske vid högre temperaturer genom speciella fällningsreagenser utan även vid energirik strålning. Den ovan indikerade denatureringen av proteiner vid högt eller lågt pH-värde medför en ändring av strukturen och en ändring av proteinens biokemiska funktion - bl a kan s k peptidkedjor och disulfidbryggor omvandlas, spiral- och veckstrukturer kan ändras, effektiva centra kan blockeras.

Effekten av enzymreaktioner kan uttryckas genom olika relationer enzymmängd-substratmängd-reaktionshastighet-tid. (Fig 10a-c)

3.6 Systemstruktur: diffusion och reaktion, osmos (Fig 11)

Enzymer katalyserar bioprocesser, katalysatorer kan influera ett processförlopp, de själva förändras dock inte under processens gång. Enzymerna bestämmer intill en viss gräns hastigheten i reaktioner.

Påbörjas dessa reaktioner på en mer eller mindre fast yta, bestämmer reaktionsprodukternas egenskaper och verknings sätt reaktionsförloppet

- reaktionsförloppet styrs av ett diffusionsförlopp genom reaktionsprodukter.

Diffusionen styr reaktionen och reaktionen styr diffusionen - någon form av feedback, en form av reglerkrets. (Fig 19)

Det är geometrin i systemet "utgångsmaterial/omvandlat material/membran cellstruktur" som bestämmer hastigheten av omvandlingsreaktionen genom sambandet diffusion/reaktion. (Fig 12)

Motsvarande samband finns även vid diffusion, i vilken diffusionsgradienten för materialtransport bestäms av arten och omfattningen av reaktionen, dvs av materialomvandlingen:

Diffusionsförloppet styrs av reaktionsgradienten, reaktionen styrs av diffusionsgradienten - återigen någon form av feedback.

Detta gäller speciellt i osmosförlopp, i vilka reaktionsförloppet/materialkoncentrationen styrs genom diffusion (osmos) vid materialtransport genom semipermeabla (cell-)membraner.

Sammanfattning: I slutna system finns det ett samband mellan materialtransporter och materialomvandling.

Systemstrukturen och dess förändring influerar ej enbart sambandet reaktion:diffusion/osmos i enzymatiskt katalyserade processer utan åtminstone lokalt även styrparametrarna i dessa processer, nämligen värme (värmeledning), (mättnads-)ångtryck/RH och även pH-värde.

Att dessa cirkelförlopp förblir i dynamisk flytbalans kräver effektiva reglermekanismer (enzymer).

3.7 Effekten av enzymatiska processer, inhibition, aktivation

Effekten av enzymreaktioner kan uttryckas genom olika relationer enzymmängd-substratmängd-reaktionshastighet-tid. (Fig 10a-c)

Enzymreaktioner kan regleras (och styrs).

Detta kan ske genom inhibition/hämning eller genom aktivering.

Enzymaktiviteten kan regleras genom s k effektorer, som ändrar enzymfunktionen. (Fig 13)

Positiva effekter åstadkommes genom aktivatorer.

Negativa effekter åstadkommes genom inhibitorer.

Ett och samma ämne kan vara såväl aktivator som inhibitor beroende på koncentrationen ämnet förekommer i (ett exempel: svaveldioxid i miljön som kan vara aktivator eller inhibitor för rötsvampar beroende på koncentrationen), /38/ motsvarande gäller även vitaminer t ex ur B-gruppen. /103, 114/

Metalljoner (spårelement) kan vara toxiska eller aktivatorer (som aktiverar amylaser).

Dessa ämnen kopplar till speciella ställen i enzymen.

Gränsdragningen mellan gifter och positiva aktivatorer tycks ha något homeopatiskt över sig.

Gifter kan i låga koncentrationer aktivera mikroorganismer: Giftinverkan provocerar en försvarsmekanism som producerar växtaktiverande ämnen (hormoner kanske??).

Om gifteffekten inte är tillräckligt stark kan överlevnadsreaktionen dominera och accelerera tillväxtprocessen i mikroorganismer.

Denna kanske hypotetiska effekt skulle kunna förklara att ett genom impregnation skyddat trämaterial kan provocera ökad växt av mikroorganismer på oskyddat trä i närheten /114/ - döende mikroorganismer framställer kanske ämnen som aktiverar mikroorganismer på icke skyddat underlag.

Vissa effektorer är i många fall slutprodukter i andra enzymkatalytiskt reglerade förlopp: Enzymreaktionerna kan styras genom andra enzymreaktioner. (Fig 14) /128, vitamin B/

Organismer som levererar sådana inhibitorer kan vara antagonister. /22, 48/

Organismer som levererar positiva effektorer/aktivatorer eller som kan hindras till att leverera negativa effektorer (inhibitorer) utanför vissa acceptabla gränser kallas för symbiospartner. (Fig 15a, 15b)

Det finns tre sätt att inhibera enzymfunktionen, dels genom att blockera enzymens substratspecifika aktiva centra genom ett ämne som har en liknande struktur som det enzymspecifika substratet (kompetitiv inhibition) och dels genom att denaturera själva enzymen på något sätt och givetvis dels genom att denaturera substratet. (Fig 16a-c) /47, 102/

Enzymeffektiviteten kan minskas, enzymen kan inhiberas, den enzymatiskt katalyserade processen retarderas.

Detta kan ske fysikaliskt-kemiskt genom att styra processförutsättningarna, såsom pH, temperatur, ångtryck och RH.

Enzymeffekten kan även regleras, enzymen kan aktiveras och inhiberas, den enzymatiskt katalyserade processen kan accelereras eller retarderas. (Fig 17)

3.8 Enzymkombinationer, substratkombinationer

Enzymkombinationer

De i naturen förekommande processerna är ytterst komplexa:

Bioprocesser består av en mängd delprocesser, som antingen avlöser varandra eller förekommer samtidigt, varvid dessa styr och reglerar varandra.

Många processer kräver en hel uppsättning av enzymer, enzymkombinationer och samverkande enzymssystem.

Många av dessa enzymer fungerar faktiskt enbart i kompletta enzym-system/enzymgrupper, i processer som försiggår i en följd eller som försiggår samtidigt, d v s processer som påverkar varandra eller som startar varandra eller som styr varandra genom effektorer.

Exempel:

Det finns i princip tre enzymtyper som nedbryter cellulosa.

Dessa tre cellulaser fungerar med synergieffekter. /90/

Omsättning av substrat av dessa tre samtidigt verkande enzymer är trettio gånger större än om enzymen angriper substratet efter varandra.

Enzymkomplexet "Zymas" hos jästsvampar består av tolv sammanverkande enzymer. /12/

Även system av peroxidaser och fenoloxidaser uppvisar stora synergieffekter. /30/

Enzymer kräver närvaro av enzym- eller vitaminliknande ämnen, och även metalljoner, för att kunna fungera, s k coenzymer.

Dessa coenzymer har inget enzymatiskt verkningssätt, de kan inte katalysera processer ensamma, men de krävs för att vissa enzymer skall kunna fungera eller skall kunna fungera bättre.

Vissa vitaminer, vitaminliknande ämnen och hormoner (såsom t ex etylen) influerar enzymatiska processer, inte genom att styra verknings-

sättet av enzymerna utan genom att styra själva enzymproduktionen. Etylen och vitamin B är sådana ämnen som kan styra produktionen.

Substratkombinationer

Även om vissa enzymer bearbetar ett ytterst specifikt substrat eller en ytterst specifik substratkomponent kan effektiviteten av enzymatiskt katalyserade processer höjas, om substratet är en del i en speciell materialkombination. /19, 51, 70?, 107, 112/

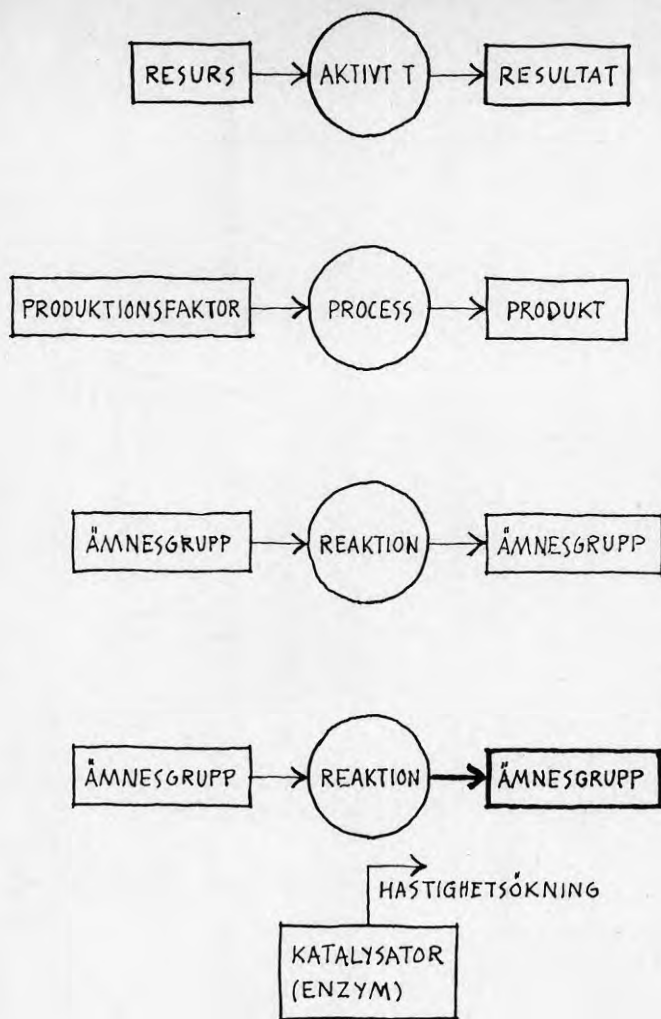


Fig 2. Produktionsteknisk redovisning av enzymatiskt katalyserade förlopp

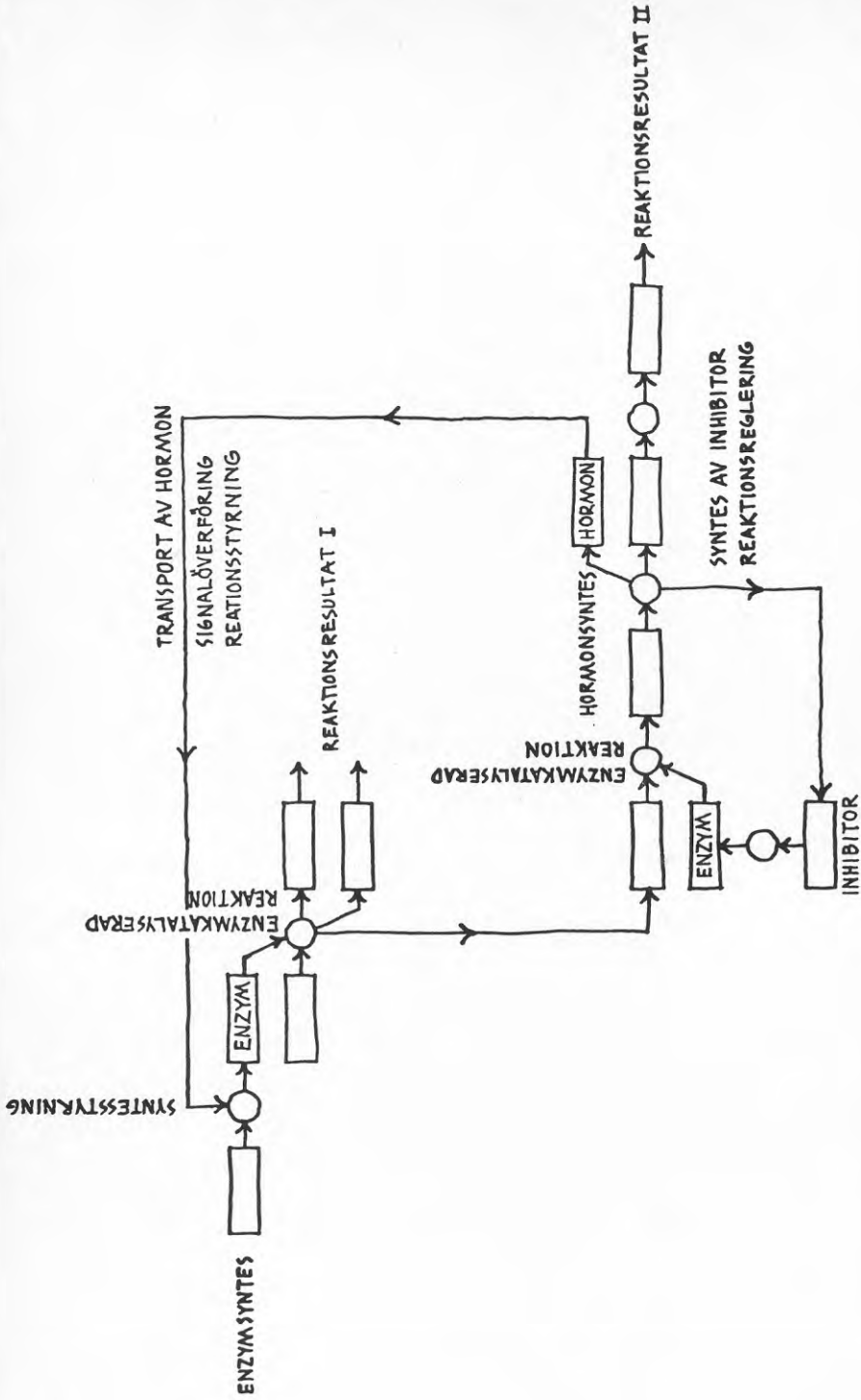
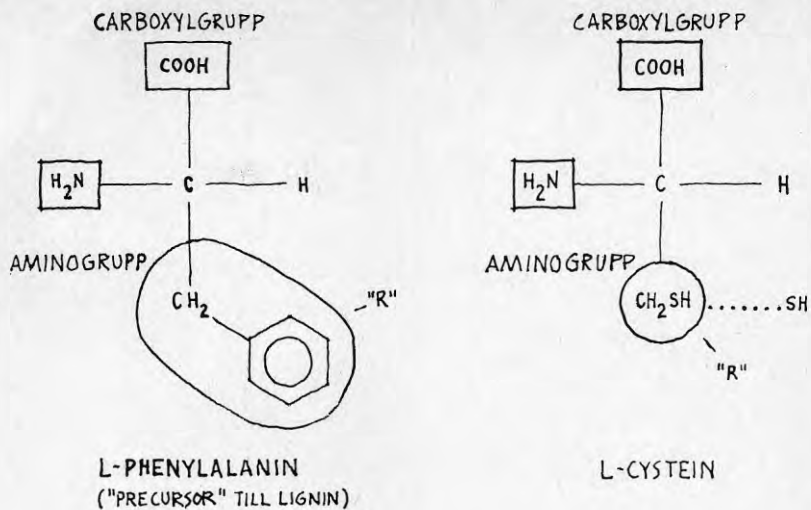


Fig 3. Hormonell styrning av enzymatiskt katalyserade processer, ett exempel



Aminosyror, två exempel /104/

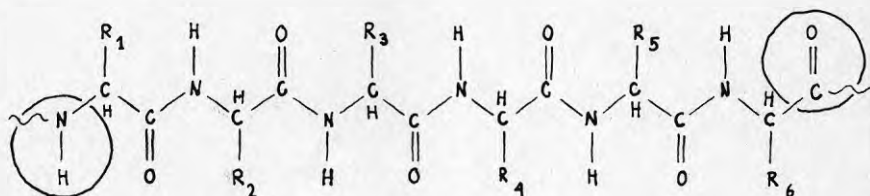
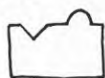


Fig 4. Aminosyror och peptider, några exempel

Enzym med substrat-
specifika aktiva centra



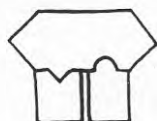
Substrat



Kontakt mellan enzym
och substrat
Initiering av katalys



Katalyserad reaktion
(spjälkning)



Reaktion slutförd
enzym oförbrukad
Klart till nästa katalyssteg



Fig 5. Principer för enzymatiskt katalyserade reaktioner

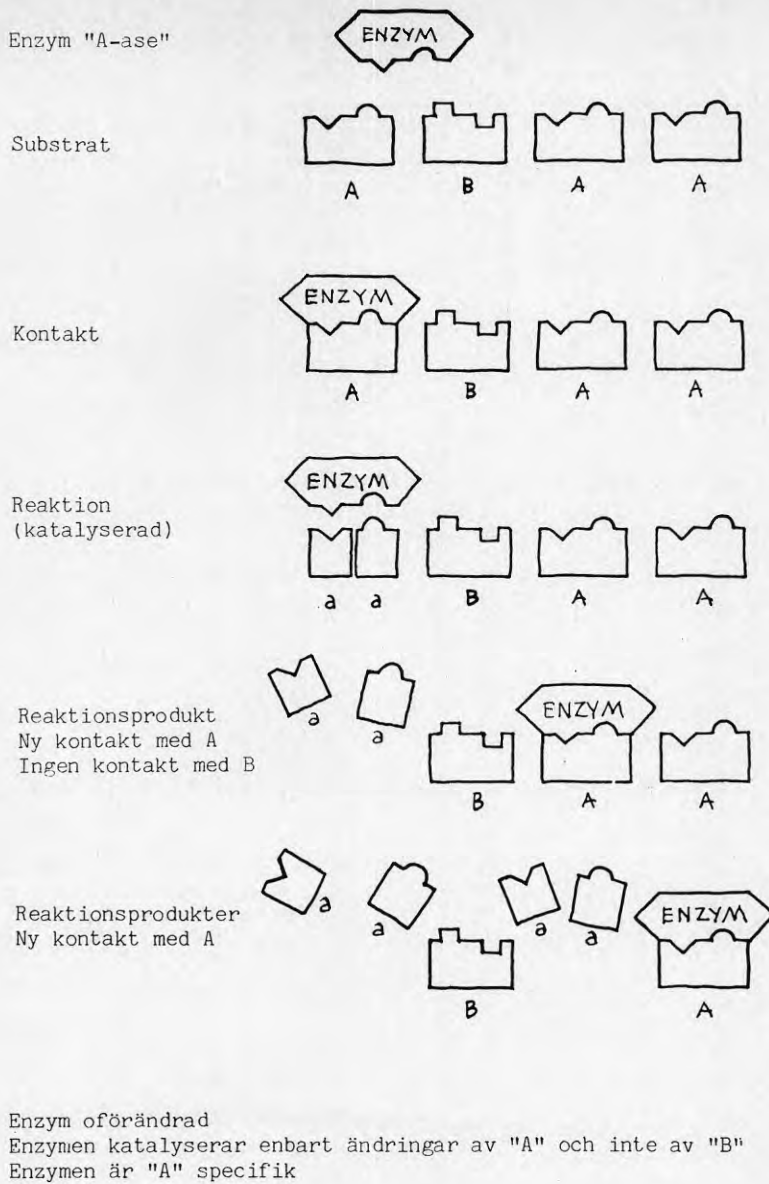


Fig 6. Princip för enzymatiskt katalyserad process

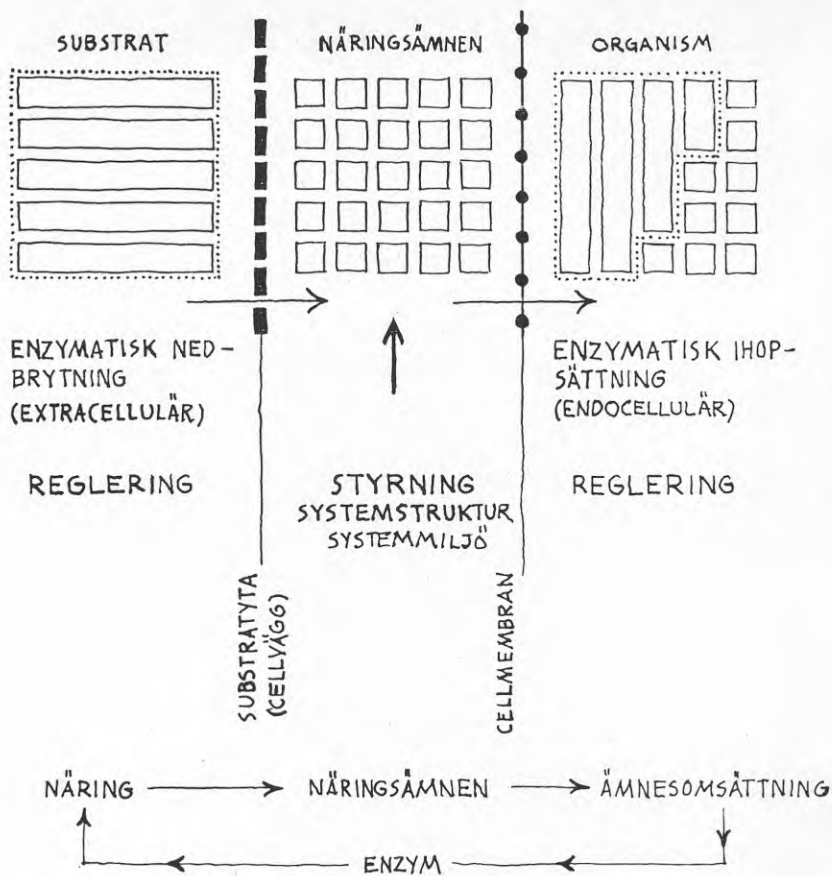


Fig 7. Princip för enzymatisk nedbrytning av substrat

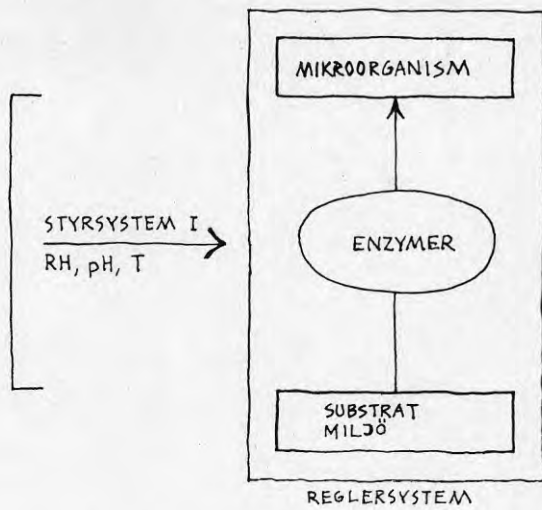


Fig 8. Styrning av enzymatiskt katalyserad process I

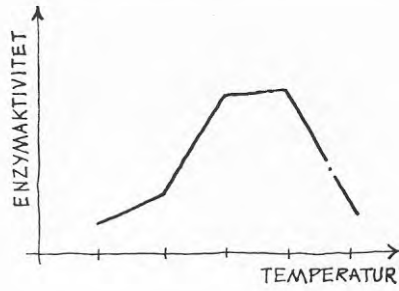
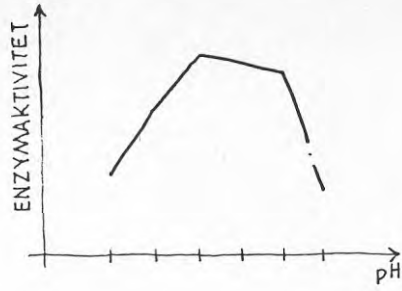


Fig 9. Funktionsområden för enzymer, styrsystem I

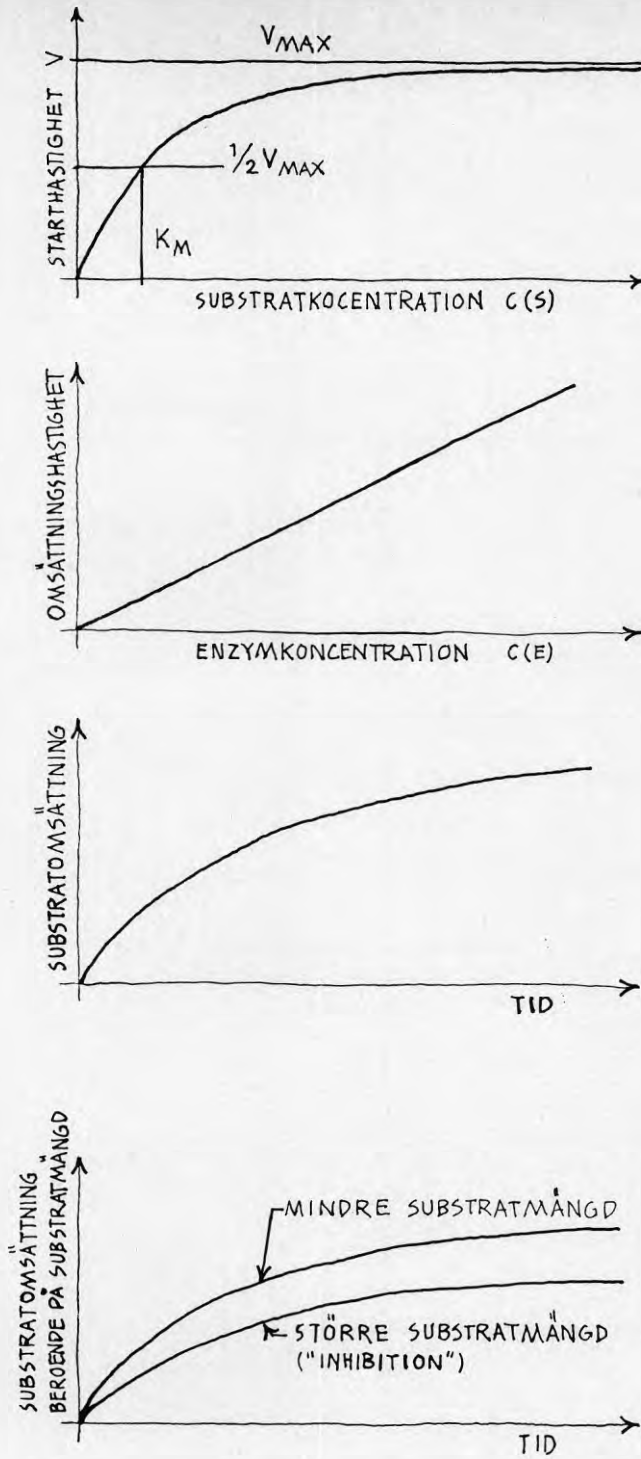


Fig 10. Kriterier för enzymprestanda

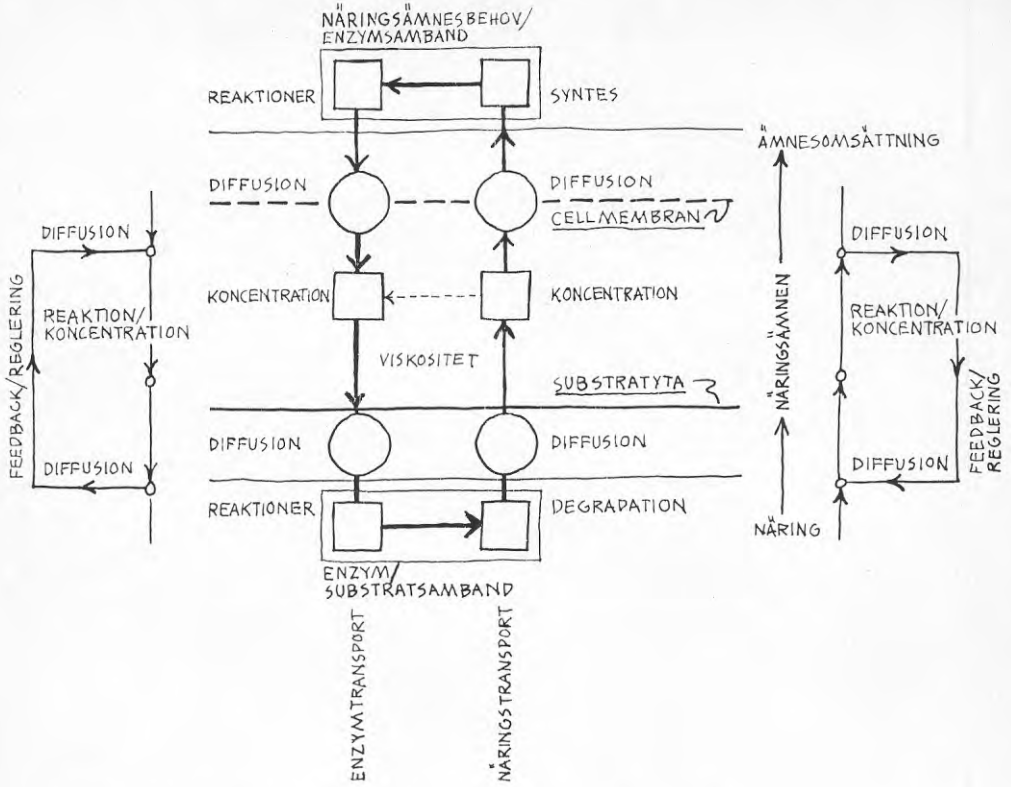


Fig 11. Diffusion / osmos och reaktion / koncentrations-ändringar i enzymatiskt katalyserade processer

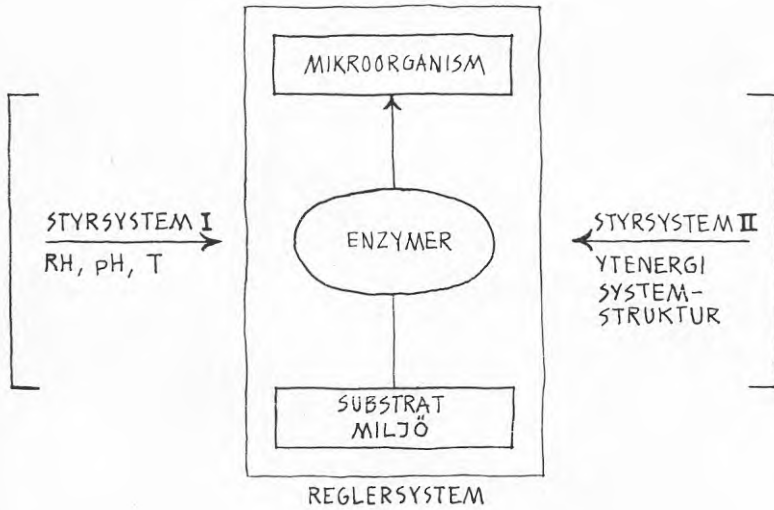
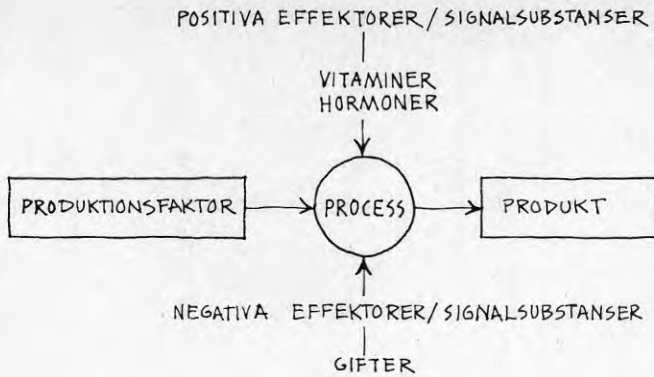
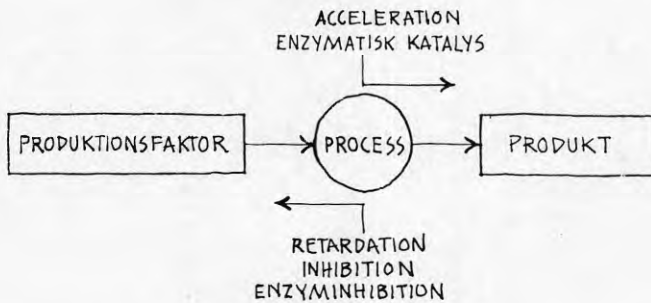


Fig 12. Styrning av enzymatiskt katalyserade processer II



Styrssystem anger ramar inom vilka processen skall kunna förekomma (start- och stoppsignaler)

Fig 13a. Styrning III av enzymatiskt reglerade processer



Reglersystem bestämmer processhastigheten

Fig 13b. Styrning III och reglering av enzymatiskt katalyserade processer

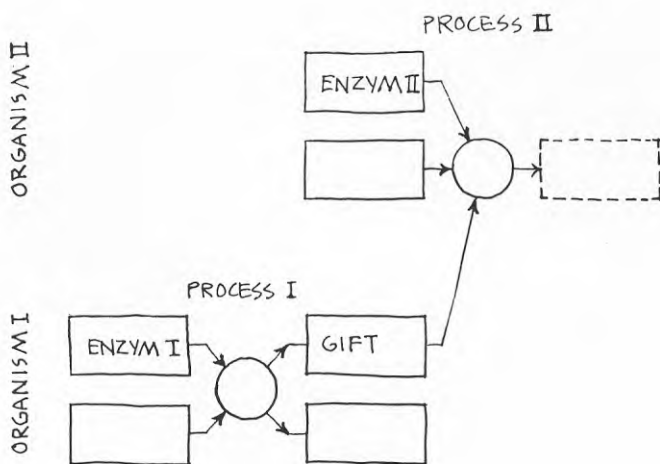
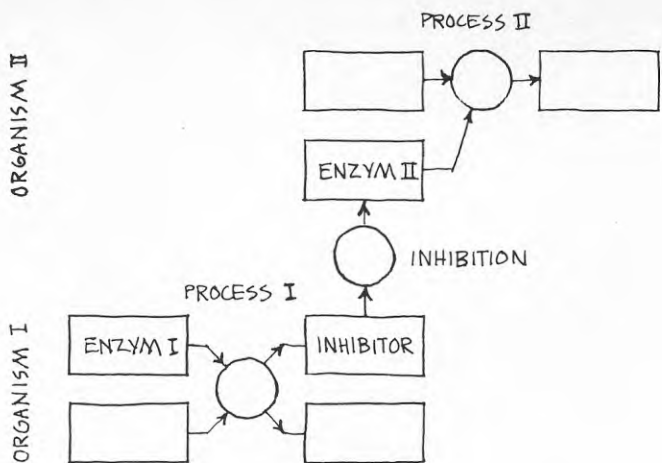
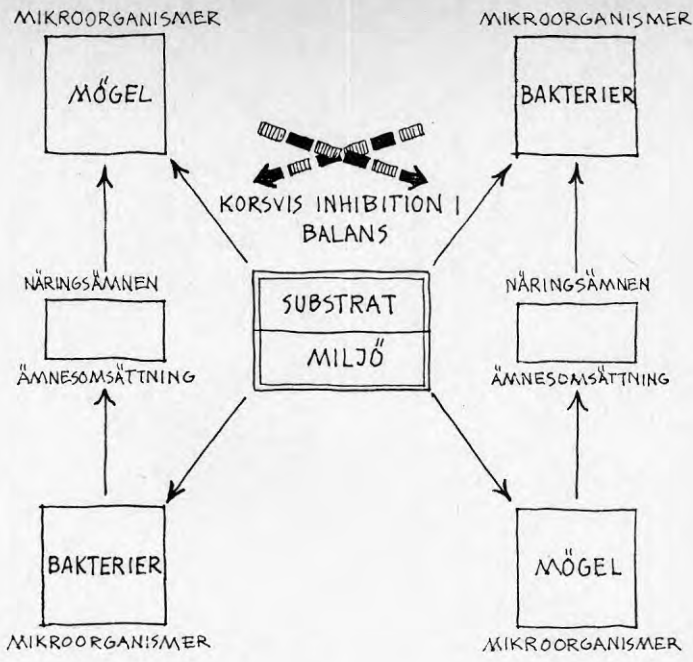
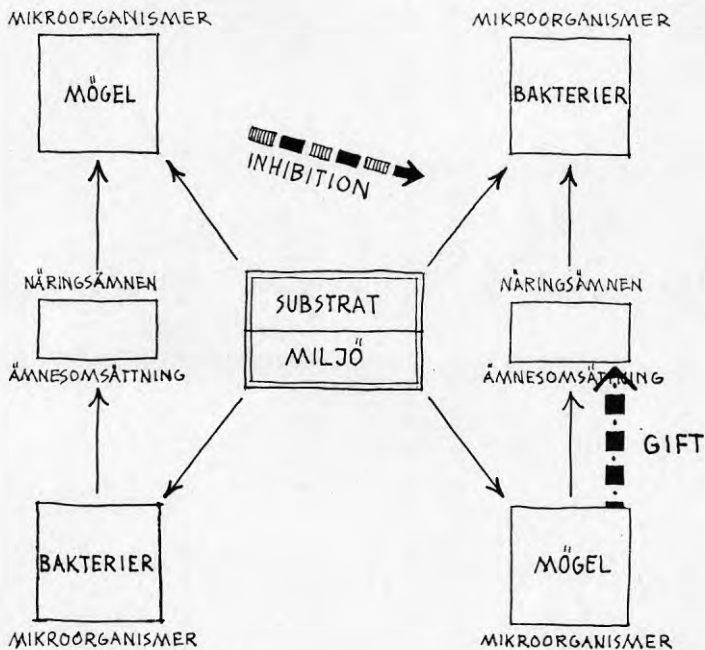


Fig 14. Processregiering och processtyrning



Symbios - systemet i balans

Fig 15a. Symbios



Antagonism - systemet i obalans

Fig 15b. Antagonism

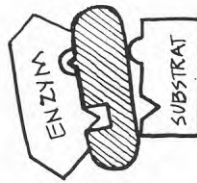
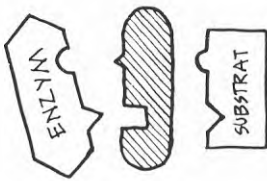
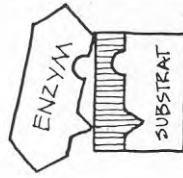
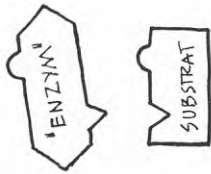
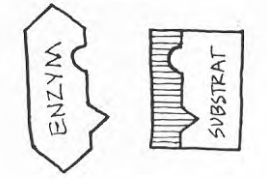


Fig 16a. Blockering av aktivt centrum

b. Denaturering av enzym

c. Denaturering av substrat

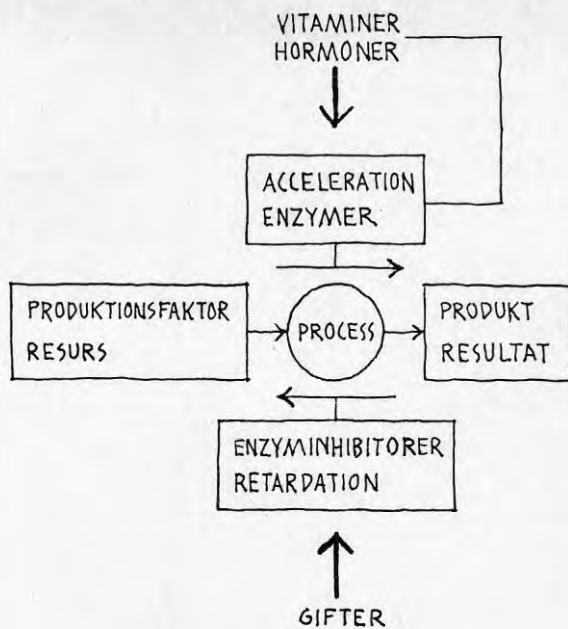


Fig 17. Effektorer, aktivatorer och inhibitorer några principer

4. Enzymatiska materialförändringar i trä

4.1 Materialsystem, enzysystem

Trä består huvudsakligen av

- cellulosa
- hemicellulosa
- lignin
- socker, stärkelse
- kvävehaltiga ämnen (salter, protein osv), salt och vitaminer
- och vatten.

Ett enzysystem som kan åstadkomma - skadliga - materialförändringar i trä, dvs sådana förändringar som förändrar träets konstruktiva användbarhet, måste innehålla

- cellulaser
 - fenoxidaser (lignin)
 - saccaraser
 - amylaser
 - lipaser (kanske)
 - (proteaser, peptidaser!)
- m m.

4.2 Materialförändringar

Materialförändringar i trä kan åstadkommas genom träets egen - delvis enzymatiskt reglerade - materialbildnings-, materialomvandlings- och materialtransportprocess. /21/

Materialförändringar i virke kan åstadkommas genom mikroorganismens extracellulära enzysystem.

Båda materialändringsförloppen kan samverka.

En vanlig kombination av mikroorganismer, som deltar i materialändringsprocesser i trä, är svampar/fungi, bakterier och jäst.

En speciell form av materialbildning i trä är den s k kärnvedsbildningen.

En dominant andel i denna materialomvandling innehas av speciella oxiderande/reducerande enzymer, som i princip framställer cellgifter (fenol och dess derivat), som dödar splintveden.

Motsvarande enzymuppsättning används även av träförstörande mikroorganismer.

4.3 En modellskiss för mikrobiologiska träskador

Förändringar i trä kräver substratspecifika enzymer.

Enzymleveransen kan ske genom olika organismer, enzymer finns även i trä.

Organismerna kan leverera ett helt spektrum av enzymer.

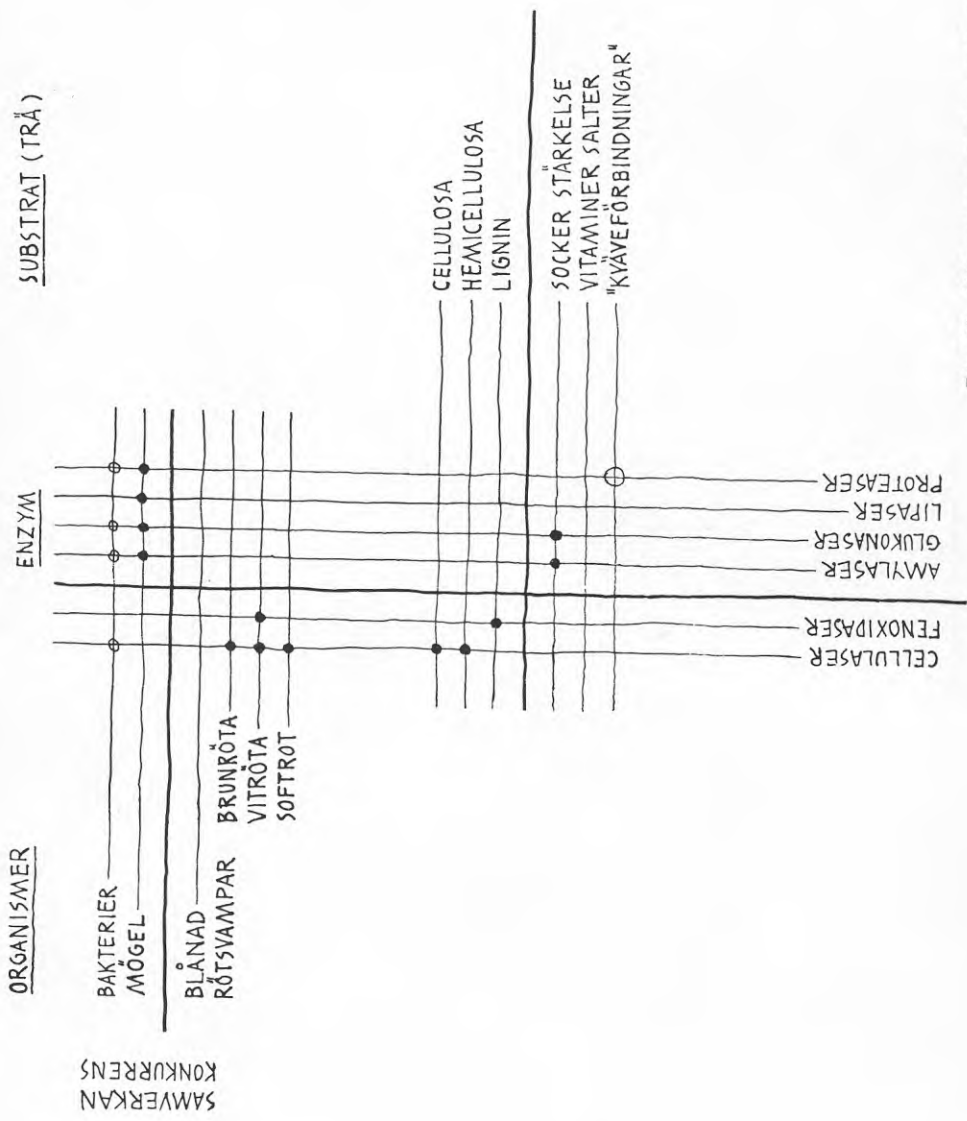
Många av dessa enzymer är faktiskt enzymgrupper, enzymssystem i processer som försiggår i följd eller parallellt med varandra, dvs processer som påverkar varandra eller samverkar genom effektorer.

Uppkomsten av de vanligaste arterna av svampskador i trä kan åskådliggöras enligt fig 18. /117, 141/

4.4 Symbioseffekter

Nedbrytning av virke genom fungi/svampar kräver i många fall symbiospartner, såsom t ex bakterier och jästsvampar. /13, 112, 128/

Hastigheten i svampväxt i symbios med bakterier och jästsvampar kan tredubblas gentemot svampväxter i isolering. /13/



SAMVERKAN
KONKURRENS

Fig 18. Mikroorganismer, enzymsystem, träsubstrat

5. Mikrobiologiska förändringar i trä - ett kybernetiskt styr- och regleringsystem /"108"/

5.0 Allmänt

Mot bakgrund av ovanstående skulle ett enkelt system redovisande samverkan mellan virkessubstrat och nedbrytande organism kunna skisseras enligt följande:

5.1 Materialomvandling och -förflyttning

Materialomvandling i substrat kan accelereras genom enzymer. Enzymer är substratspecifika proteiner.

Substratet nedbrytes för att kunna utgöra näringsämnen för mikroorganismer.

Nedbrytningen har till syfte

att partikelstorleken och partikelstrukturen inte hindrar transport genom organismens omslutning (cellvägg, membran etc)

att partikeln har sådan struktur att en - eventuellt enzymatiskt katalyserad - syntes till större enheter kan ske i organismer.

5.2 Diffusions- och reaktionshastigheter

Materialomvandlingar styrs genom sambandet reaktion/diffusion/osmos, dvs genom materialflödet, på två ställen i processen, nämligen

- vid substratytan

- vid genomgång av organismens ytterhölje.

Materialflödet styr reaktionshastigheten och reaktionshastigheten bestämmer flödes hastigheten/diffusionsmotståndet.

Även mängdrelationen enzym/substrat styr diffusions/reaktionsförloppen.

Diffusions/osmosförloppet bestämmer koncentrationsgradienten (och vice versa) i form av en reglerkrets. (Fig 11, 19)

Osmos genom biologiska membraner kan dessutom styras och regleras enzymatiskt på ett ännu icke klarlagt sätt med hjälp av s k bärämnen av material (carriers). /40, 104/

Ett extremfall av ett diffusions/reaktionsförlopp är en enzymatiskt åstadkommen perforering av cellväggen i substratytan. /135/

5.3 Processtyrning

Enzymatiska processer styrs av yttre faktorer, av yttre styrparametrar. Dessa är temperatur, pH-värde och relativ fuktighet/ångtryck. Den enzymatiska effekten är avhängig av dessa tre parametrar. Enzymeffekter förekommer inte utanför vissa för enzymen kritiska parametervärden.

Organismens "egna" livsprocesser kan modifiera i miljön förekommande värden i temperatur, pH och RH mot för organismen och dess enzymsystem optimala funktionsbetingelser. (Fig 20) /t ex 30, 90, 98/

Åtminstone två parametrar (RH och pH) influeras direkt genom enzymprocesser (någon form av återkoppling) och förmodligen även den tredje, nämligen temperaturen (energi frigöres eller förbrukas under processens gång). /30, 98/

Genom att enzymatiska processer kan "frilägga" vissa molekylgrupper, som är vattenadsorberande (t ex OH-grupper) i substratet, kan dess ytor binda mera vatten vid lägre RH; så ändras fukthalten och utseendet av adsorptionsisotermen.

Substratet får i ytan ett ändrat jämvikts-RH. (Fig 21)

Detta ändrade RH influerar återigen den enzymatiska processen.

En ändring av temperaturen medför en ändring av RH (ångtrycket).

En radikal sänkning av RH (höjning av temperaturen) kan öka pH-värdet - flyktiga sura komponenter avges vid torkning (ättiksyra t ex).

En ökning av RH kan leda till pH-sänkning. /98/

Motsvarande gäller i princip även för ändring av pH.

Enzymatiska processer ändrar den kemiska sammansättningen, vilken styr pH och vilken reglerar den enzymatiska processen. /98/

Styrparametrarna är således inte oavhängiga från varandra.

Enzymatiskt katalyserade bioprocesser kan under vissa förutsättningar reglera sina egna styrparametrar, om processen har kommit igång eller har stabiliserat sig. /30/

En påtvingad ändring av RH och pH och även temperaturen i systemet kan således inte alltid retardera en biologisk process. (Fig 22)

Till de mera indirekta styrmekanismerna kommer sedan direkt styrning av processen genom hormoner och vitaminer, effektorer i form av såväl aktivatorer som inhibitorer. (Fig 17)

5.4 Systemgeometri

Systemgeometrin (partikelstorlek, porositet, partikelstruktur o d) har stor inverkan på de olika processerna.

I systemgeometrin skulle även begreppet aggregationstillstånd (fast, flytande, gasformigt) kunna inrymmas. (Fig 19)

Det är ej enbart koncentrationerna i materialblandningen som avgör reaktionsförloppet utan även den diskreta materialfördelningen.

Systemgeometrin styr fysikaliskt ytenergin.

Ytenergin bestäms inte bara av ytfysiken utan även av ytkemin (hydrofob/lipofil, lipofob/hydrofil).

Systemgeometrin influerar livsprocesserna - en lämplig systemgeometri är ett livsvillkor.

Organismerna kan modifiera systemgeometrin mot för organismen och dess enzymssystem optimala värden.

Materialförändringar och -förflyttningen bestäms sedan av bl a viskositet och ytspänning hos de berörda faserna.

5.5 Katalys, aktivation och inhibition

Enzymer katalyserar bioprocesser.

Organismen förfogar över någon form av feedbacksystem för att undvika överproduktion av näringsämnen. (Fig 23)

Organismen som initierar katalytiska processer har ett biokemiskt reglerinstrument, nämligen inhibitorer/aktivatorer, dvs ämnen som reglerar katalysprocessen.

Organismerna producerar inhibitorer.

Även organiska substrat innehåller i många fall ämnen som skyddar substratet mot enzymatisk nedbrytning genom mikroorganismer.

Även substratet kan innehålla inhibitorer.

I det första fallet är inhibitorn ett reglerinstrument för att optimera processen för substratnedbrytningen.

I det andra fallet är inhibitorn ett ämne som "saboterar"/retarderar nedbrytningsprocessen.

5.6 Biologisk mikrofluidfysik

Vid små vätskepartiklar står partikelstorleken/radien vid jämvikt i viss relation till ångtrycket/relativa fuktigheten.

En fuktig partikels ytenergi är avhängig partikelstorlek och ångtryck, detta gäller även för organismer. /116/

Ändringar av ångtryck/RH ändrar mikroorganismens ytenergi och ändrar verknings sättet av dessa organismers cellväggar/membraner.

I många fall är mikroorganismens cellväggar/membraner sammansatta av vattenavvisande och vattenattraherande beståndsdelar (dessa består av fetter och proteiner).

Den naturliga optimerade balansen i dessa membrankonstruktioner ändras genom ändring av ytenergi, genom koncentration av lösta ämnen, genom ändring av ångtryck, genom ändring av den relativa fuktigheten RH genom ändring av pH: membran "deformeras". /86/

Organismerna har i många fall förmågan att kompensera för organismen skadliga ångtrycksförhållanden, för organismen skadliga fukthalter, för organismen skadliga koncentrationer, genom ändring av verknings sättet av cellmembran, naturligtvis inom rimliga gränser. /88/

Det finns ett samband mellan diffusion/reaktion i cellmembraner och relativ fukthalt/ångtryck/ytenergi - och som vanligt vice versa.

Det är inte RF utan ångtrycket som är styrparameter.

Några praktiska konsekvenser:

En konvex mikroyta avger fukt snabbare än en konkav mikroyta.

Skall en mikroorganism utnyttja fuktförhållandena på en yta (t ex för groning) så kan den bästa fuktöverförande kontakten erhållas på "toppen" av en skrovlig (såg-)yta!

Skall en fukttransport mellan substrat och mikroorganism försvåras eller bildandet av en mikromenisk "organism-substrat" för kontaktbildning förhindras, skall kontaktytan hydrofoberas, dvs göras vattenavvisande.

/102/

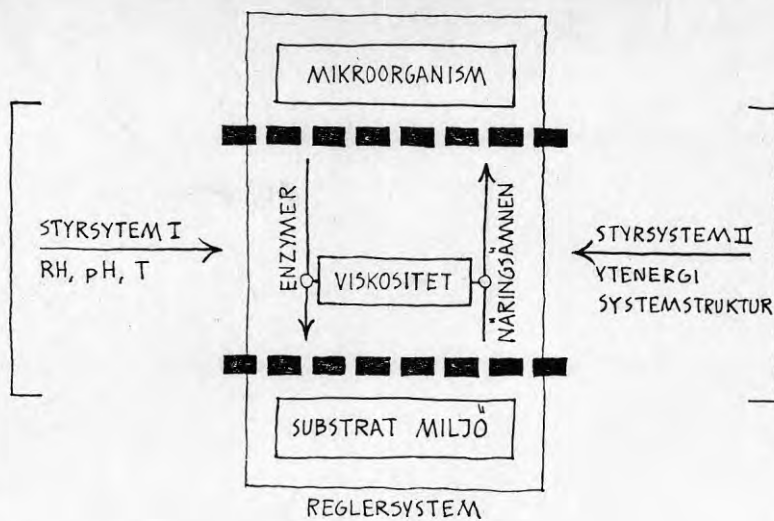


Fig 19. Transporter i enzymatiskt katalyserade processer, ett reglersystem

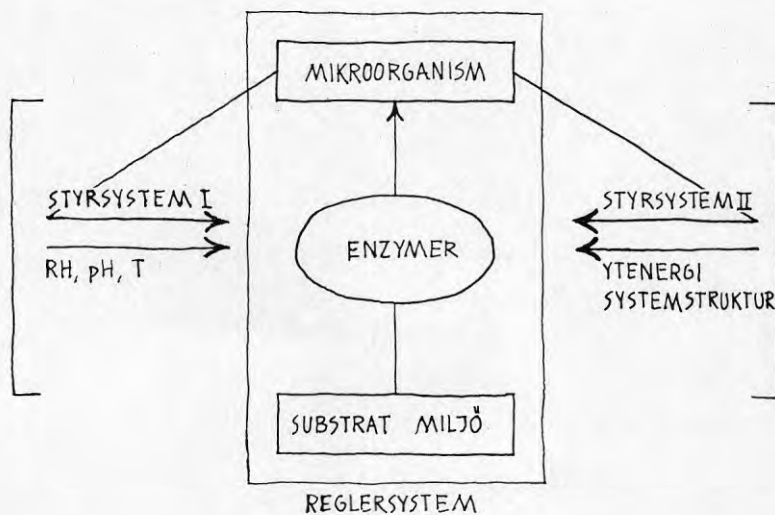
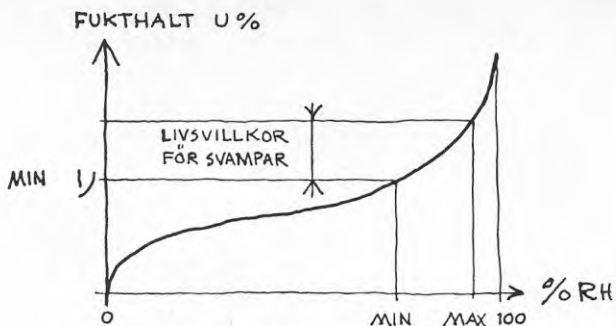


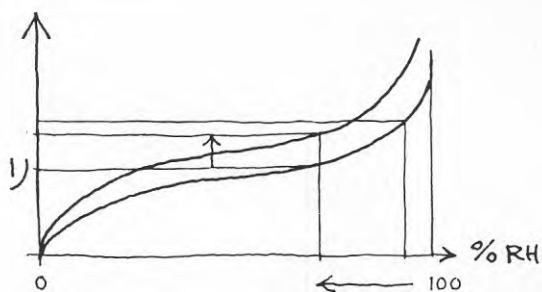
Fig 20. Optimering i styrsystem I och II genom mikroorganismer

adsorptionsisoterm
oskadat trä



adsorptionsisoterm
efter bioangrepp

Mikroorganismer kan
kompensera torka genom
att lyfta isotermer



Adsorptionsisoterm
efter bioangrepp

Strukturändringar
ändrar partikelstorlek och
intensiteten av fuktfixering

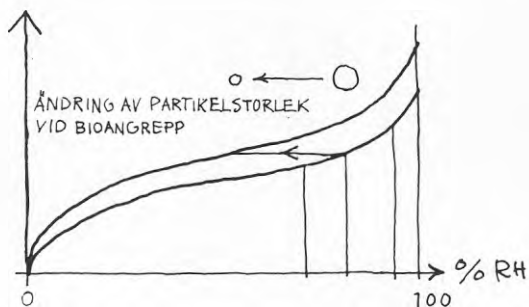


Fig 21. Fuktadsorption genom svampar

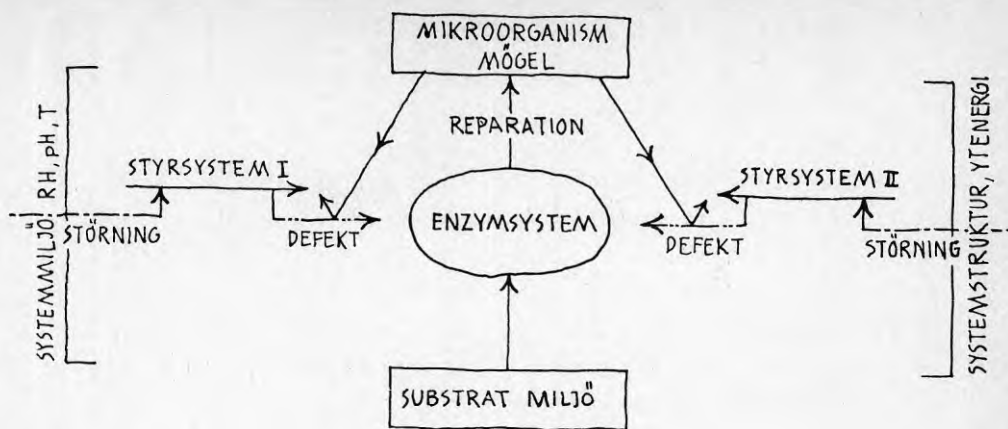


Fig 22. Kompensation av extremvärden och störningar i styrparameter I och II genom mikroorganismer

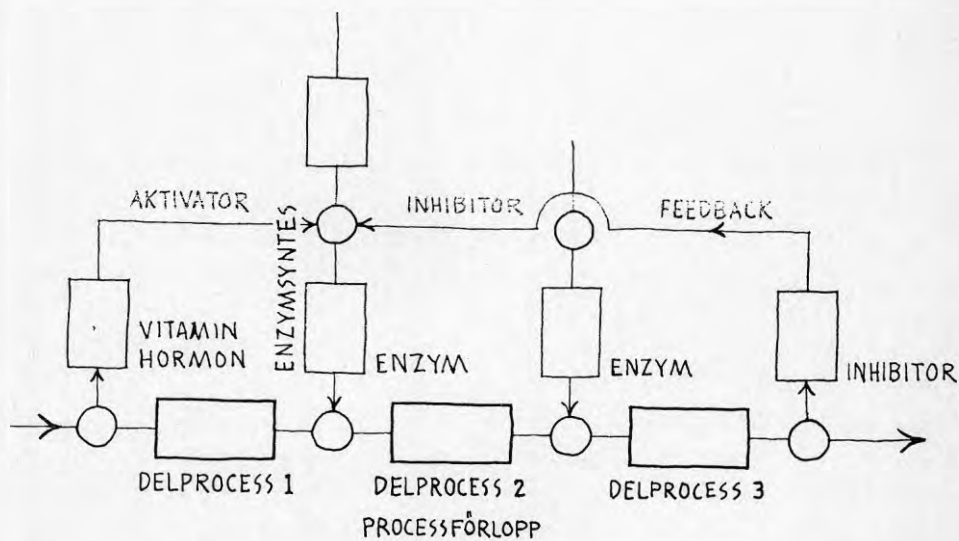


Fig 23. Reglering av delprocesser

6. Mögel

6.1 Funktionell definition? (Fig 24)

Tidigare har skador förorsakade av vissa svamp typer kunnat härledas från vissa enzymatiskt katalyserade processer.

Typ av skada och arten av skadesvamp var i princip kopplad genom beskrivningen av enzym uppsättning.

Möglets svamp kropp innehåller s k skleroprotein, faserformiga äggviteämnen, kitin, en speciell aminosockerform, fetter, cellulosa och liknande ämnen.

Det ligger nära till hands att anta att en huvudbeståndsdel av mögel svamparnas näringstillförsel måste bestå av peptider och aminosyror, byggstenar för intracellulär syntes av proteiner (skleroproteiner och enzym proteiner).

Skall dessa proteiner kunna syntetiseras, förutsätter det nästan att de erforderliga aminosyrorna och peptiderna framställs genom nedbrytning av ett proteinhaltigt substrat. /63, 91/

Växter innehåller ibland avsevärda mängder proteiner i barr, blad, grenar och splintveden, mera på vintern än på sommaren. /10, 11, 37/ Enzymsystemet för framställning av näringsämnen skall i så fall innehålla proteaser. /t ex 47, 105/

Denna nedbrytning av proteiner kan kanske även ske stegvis över peptider.

Som ett aminosyrelevererande enzymsystem kan nämligen även s k peptidaser förekomma (med synergistisk effekt) som katalyserar nedbrytning av peptider till aminosyror. /91, 105/

Det är klart att energin för bioprocesserna borde erhållas på det mest lättillgängliga sättet, dvs förmodligen över kolhydrater (polysaccarider, stärkelse, socker i olika former), men enzymer som frigör denna energi genom nedbrytning av dessa energirika ämnen måste bestå av proteiner, uppbyggda av peptider och aminosyror.

En stor del av möglets energiförsörjning vid tillväxt är stärkelse. Även nedbrytning av stärkelse kan ske i två steg:

Amylaser bryter ned stärkelse till sockerliknande ämnen, maltoser, varefter dessa maltoser med hjälp av en enzymtyp, de s k maltaserna, nedbrytes till glukoser, ett baselement i sockerarter, saccarider (jäst!).

Vissa svampar kan syntetisera aminosyror (proteiner) direkt ur kolväten, som cellulosa, socker, stärkelse m m. /34/

Vissa tycks även kunna syntetisera aminosyror ur luftens kväve eller kvävesalter. /62/

Och saknas förmågan att syntetisera aminosyror ur kolhydrater och luftkväve, måste dessa proteinbyggstenar dock upptagas ur substratet eller levereras av symbiospartner.

I mögelsvamparnas enzym uppsättning dominerar förmodligen proteaserna/peptidaserna och amylaserna/maltaserna (och lipaserna för fettnedbrytning, företrädesvis vid alkaliska reaktionsbetingelser).

Mögelsvamparnas födoämnen är proteiner och stärkelse och socker. (Dessa födoämnen kan förekomma i livsmedel, läder, hår och växtdelar m m.)

Den cellulitiska aktiviteten av mögelsvampar är förhållandevis ringa.

Om man törs ge sig på en funktionell definition av mögelsvampar, skulle detta kunna ske enligt följande:

Mögelsvampar är fungi, vars huvudsakliga näring framställs genom nedbrytning av proteiner och stärkelse.

Motsvarande enzymer är proteaser och amylaser, båda s k hydrolaser, enzymer som katalyserar hydrolytiska spjälkningar.

I trä finns "redan" amylaser.

När svampar saknar förmågan att syntetisera speciella aminosyror, måste behovet av aminosyror tillfredsställas genom nedbrytning och upptagning av näring (från substratet eller ämnesomsättningen av mikroorganismerna). /91, 103/

6.2 Mögel och potentiella hälsorisker

Det finns i princip tre olika sätt hur människor och djur kan angripas genom svampar.

- Förgiftning genom produkter från ämnesomsättningen.
- Överreaktioner på grund av i och för sig ogiftiga sporer eller svampar (mykogenallergi). /131?/
- Infektionssjukdomar (mykoser).

Dessa tre sjukdomsformer kan förekomma samtidigt.

Det har tidigare påpekats, att risken för sjukdomar förorsakade av mögel är förhållandevis ringa, trots att t ex sporer i motsats till pollen inte kan avfiltreras ur uteluften. /54/

Möjligheten finns, att mögelsvampar på grund av betydelsen av protein/äggvitenedbrytning skulle kunna utgöra speciella risker.

Proteaser bryter bl a ned röda blodkroppar.

Svampproteaser kan bryta ned hårprotein och nagelprotein (keratin).

Det förmodas att mögelallergier förorsakas av äggvitereaktioner (frisättning av histamin). /90/

Det förmodas att även pollenallergier i verkligheten i princip förorsakas genom svamporer. /27/

6.3 Symbiotik

I stort sett kan svampar syntetisera aminosyror som grundmaterial till proteiner ur kolhydrater.

Vissa svampar saknar däremot förmågan att syntetisera speciella aminosyror.

Förutom att komma åt dessa aminosyror genom enzymatisk nedbrytning av substratproteiner/äggviteämnen, finns möjligheten att erhålla /95/ dessa ämnen från symbiospartner, i första hand bakterier. (Fig 15a, b) Även bakterier kan syntetisera aminosyror och proteiner ur substratets kolhydrater (socker, stärkelse, vissa även av cellulosa) samt ur luftens kväve. /13/

Symbiosvillkor kan styras genom mögelsvamparna tillsammans med bakterierna.

Symbiosvillkoren kan även styras genom bakterier tillsammans med mögelsvamparna. (Fig 15a)

En möjlighet att åstadkomma en fungerande symbios är att genom av svampen bildade giftämnen, s k baktericider, hämma bakterietillväxten. Ett annat exempel: En möjlighet är att oxidera vissa sockerarter/ glukoser till glukonsyra. /90/

Härvid sjunker pH-värdet under 2. (Fig 25)

Vissa svampar kan kompensera detta.

De vanliga bakteriekolonierna kan dock inte föröka sig.

Vid åldring av virke blir virket surare, pH-värdet sjunker.

Denna långsamma ändring kan kompenseras genom bakterier som kan göra substratet mer alkaliskt.

Bakterier kan dock inte kompensera de radikala pH-värdessänkningar som vissa svampar kan åstadkomma genom sockeroxidation.

Men även bakteriernas ämnesomsättning innehåller ämnen som reglerar växt av mögelsvampar.

Kan mekanismen i denna symbios inte hållas i flytjämvikt, så att den ena parten tar överhand, så blir denna existensform en antagonism - organismerna delar inte längre upp livsförutsättningarna på ett balanserat sätt, utan de kämpar om dessa.

6.4 En modellskiss för mögelväxt (Fig 26a)

Mögelsvampars viktigaste näringsämne är äggviteämnen (kanske kvävesalter), stärkelse och sockerarter och fetter. /90/

Mögelsvampen består av proteiner (i stomme och i enzymer), vissa socker- och stärkelsearter och eventuellt cellulosa.

Näringsämnena kan, efter eventuell enzymatisk nedbrytning, tillhandahållas av substrat eller symbiospartner, i första hand bakterier eller jästsvampar. /103/

För enzymatisk omvandling av basämnena användes ett system av proteaser (peptidaser), amylaser (maltaser), i viss begränsad utsträckning lipaser och cellulaser. /90, 105/

Enzymaktiviteten styrs av några yttre parametrar, såsom RH, pH och temperatur, dessutom av systemgeometrin/strukturen och härmed indirekt av ytspänningskomplexet inom systemet.

Även levande organismer kan influera, kompensera eller förstärka inverkan av yttre faktorer på den enzymatiskt katalyserade nedbrytningsprocessen.

De kan influera RH, pH och temperatur.

Processhastigheten bestäms av enzym- och substratkoncentrationen.

Processhastigheten bestäms även av växelspelet mellan reaktions- och diffusionshastigheten i substratytan och i den porösa ytan av mikroorganismen (membran) - osmosvillkor.

Alla bioorganiska substrat innehåller försvarsämnen med syfte att förhindra nedbrytning eller annan förstöring.

Alla organiska levande (och även vissa döda) substrat innehåller ämnen som kan förhindra eller retardera enzymatiska nedbrytningsprocesser.

De innehåller inhibitorer mot möjliga substratspecifika enzymer.

Levande organismer måste ha en möjlighet att reglera hastigheten i förloppet av enzymatiska processer.

Även denna reglering kan åstadkommas genom enzyminhibitorer.

I praktiken förekommer likheter mellan försvarsinhibition och aktiv reglering av enzymatiska processer.

Enzymer är proteiner.

Vissa inhibitorer har förmågan att denaturera - åtminstone vissa - proteiner. (Fig 27a)

Men även proteinerna eller aminosyrorna kan under vissa omständigheter minska effekten av inhibitorer, proteiner kan "denaturera" vissa inhibitorer - en speciell reglerkrets. (Fig 27b) /78/

(Vissa aminosyrekomplex Gramicidin S är ytterst effektiva cellgifter. Även aminosyror skulle kunna denaturera vissa proteiner eller inhibera vissa bioprocesser.) /64/

Det finns en växelverkan mellan process och processtyrning, nämligen en ömsesidig påverkan av proteiner/aminosyror och proteasinhistorer.

Inhibition av enzymatiskt reglerade processer förekommer även sekundärt i subprocesser som leder till leverans av substrat.

I det aktuella fallet skulle det kunna vara av bakterier initierade enzymatiskt katalyserade symbiotiska processer.

Sammanfattning

En enzymatisk/katalytisk samverkan mellan olika processfaktorer, delprocesser och styrparametrar, är ytterst komplex.

I den optimerade livsprocessen är detta enzymatiskt reglerade och styrda system i dynamisk balans.

Det behövs inte många obalanser i detaljer för att systemet kollapsar eller för att systemet växer ohejdat. /65/

6.5 En hypotes för mögelskador på virke (Fig 26b)

Möglet innehåller proteiner och kolhydrater - stärkelse, (amino-)socker m m.

Substratet virke består av fasta ämnen och vätskor.

De fasta ämnena i virke innehåller cellulosa och lignin.

Vätskorna innehåller socker, stärkelse, proteiner och vatten.

Mögel angriper inte cellväggarna, det är ej en träförstörande svamp.

Mögel livnär sig på "soppan", som innehåller protein, stärkelse och socker.

Mögel behöver protein.

Protein kan erhållas från substratet direkt genom aminosyror eller genom syntetisering från kolhydrater.

Energin för denna process erhålles enklast från kolhydrater.

Det är inte klarlagt vad som kräver mera energi

- att använda proteiner från substratet till proteiner i möglet eller
 - att omvandla kolhydrater (och någon krävekälla - luft?) till proteiner.
- Förmodligen är det första alternativet under vissa omständigheter det mest energisnåla.

Nu har mögel möjligheten att nyttja olika näringskomponenter.

Mögel har förmodligen motsvarande enzymuppsättning, dvs i stora drag

- proteaser för äggvita
- amylaser för stärkelse
- och några sockernedbrytande enzymer, eventuellt genom symbiospartner jäst eller bakterier (xylanaser).

Förresten kan även proteiner som näringsämne tillhandahållas av symbiotiker.

Nu är det så att alla dessa enzymer har olika karakteristika.

Enzymeffekten är beroende på pH-värdet och på temperatur och ångtryck.

Proteaser kan ha sina prestanda i extremsura och extrembasiska områden.

Amylaser kan ha enzymprestanda vid något så när "normala" betingelser.

Beskrivning av modell för mögelangrepp på virke i modern tid (Fig 26b)

Möglens enzymuppsättningar innehåller amylaser och proteaser.

Amylaser har ett enzymeffektoptimum i det basiska området.

Proteaser har enzymeffektoptima i starkt sura eller basiska områden.

Virke har ett pH-värde av 4-6, dvs är surt.

Moderna torkningsmetoder för med sig att virke blir surare.

Torkningsmetoder med lägre torkningstemperatur kan åstadkomma ett prestandaoptimum för proteaser mot ökad mögelrisk (se kapitel 11 fig B2).

Därtill kommer den eventuella effekten av enzymspecifika aktivatorer, såväl positiva som negativa, tungmetaller, nitrosaminer m m.

Det är inte omöjligt att vissa föroreningar i miljön (nitrosaminer) reducerar effekten av naturliga inhibitorer.

Naftokinoner influerar nitrosaminbildningen /104/, varför skall inte nitrosaminer nedsätta effekten av naftokinoner som naturliga inhibitorer i virket?

Miljön i luft och mark har blivit surare.

Allt detta innebär, att mögelsvamparnas proteaseeffekt blir större.

Det går lättare att framställa mögel, som består av proteiner.

Det är visserligen möjligt att genom alkalisk behandling av ett substrat förskjuta miljöns pH mot för mögelsvampar ogynnsamma områden.

Risk finns dock härvid att en hydrolys av virkets fasta beståndsdelar bäddar för ett framtida angrepp genom virkesförstorande rötsvampar /15, 34/

Risk finns även att en alkalisk behandling även förstör eller nedsätter virkets naturliga inhibition . Naturliga inhibitorer är fenolderivat som i sin rätta ostörda kemiska miljö torde reagera surt.

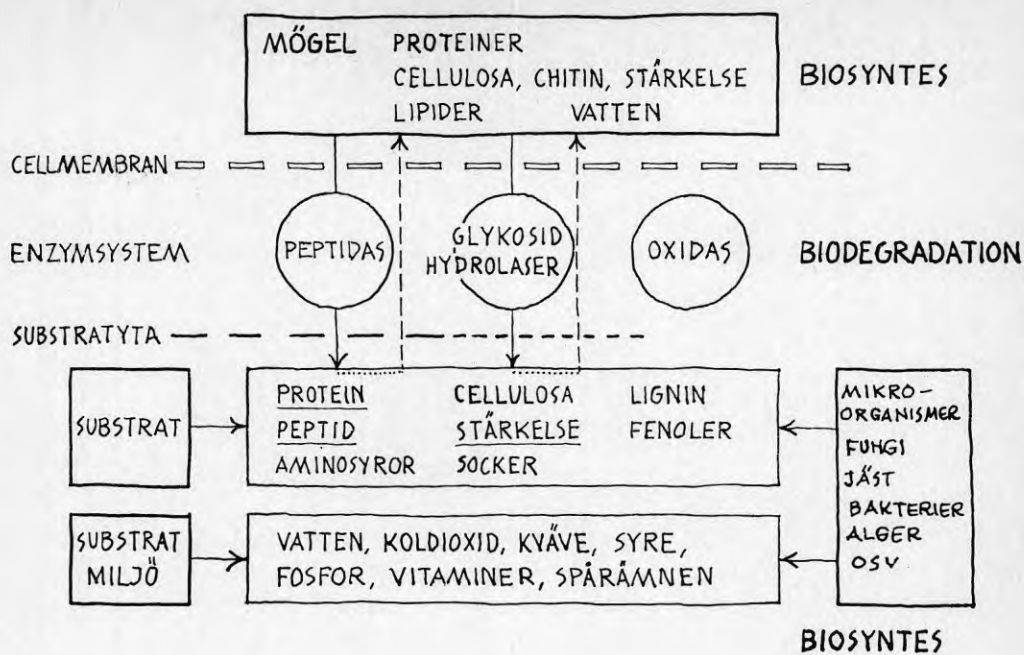


Fig 24. En systemmodell för mögelväxt

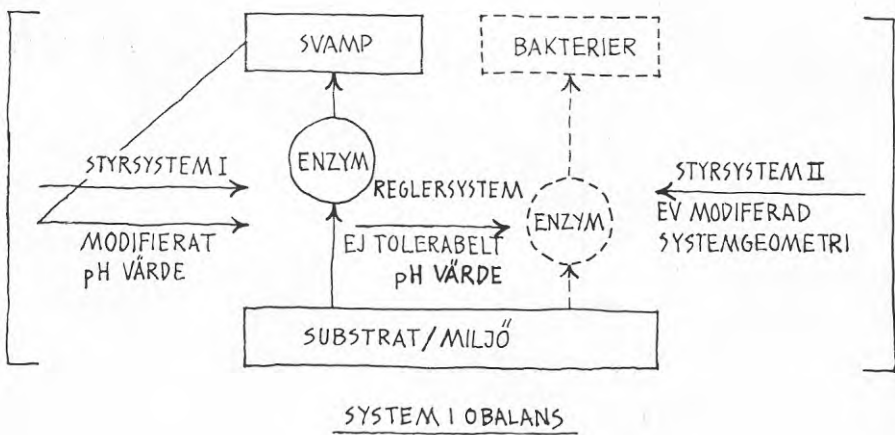
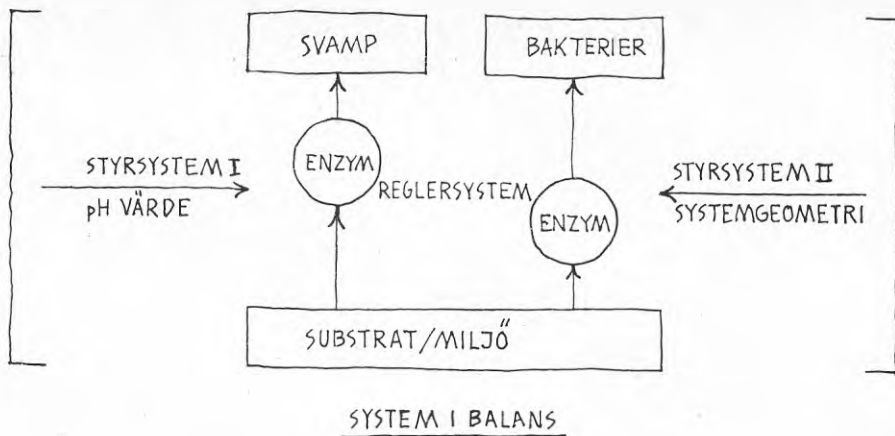


Fig 25. Antagonism genom modifiering av styrparameter I och II

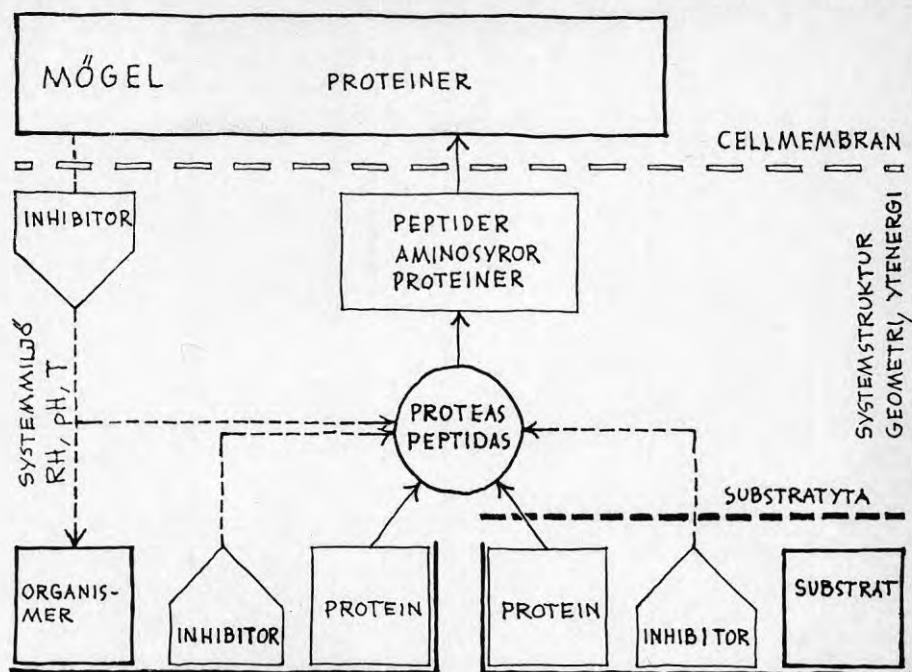


Fig 26a. Reglersystem för mögelväxt
inhibition genom mögel, substrat och (symbios-)organismer

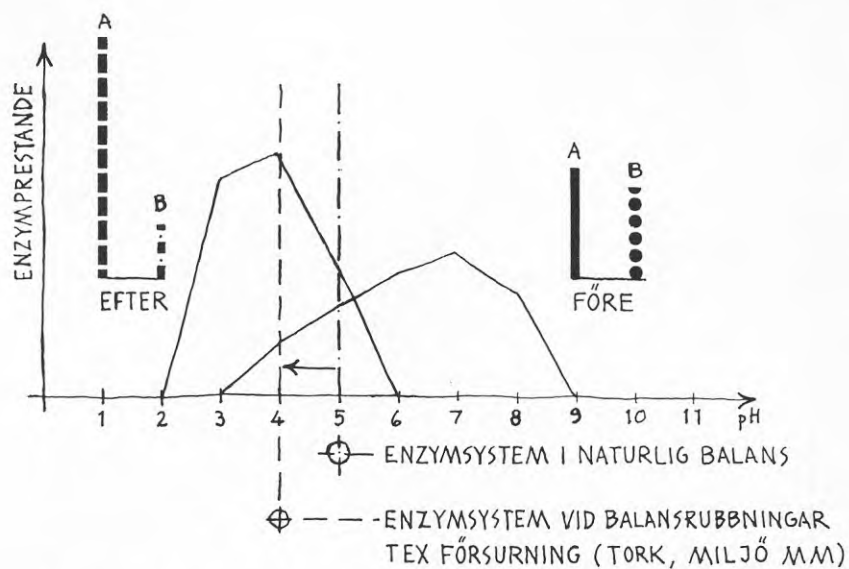
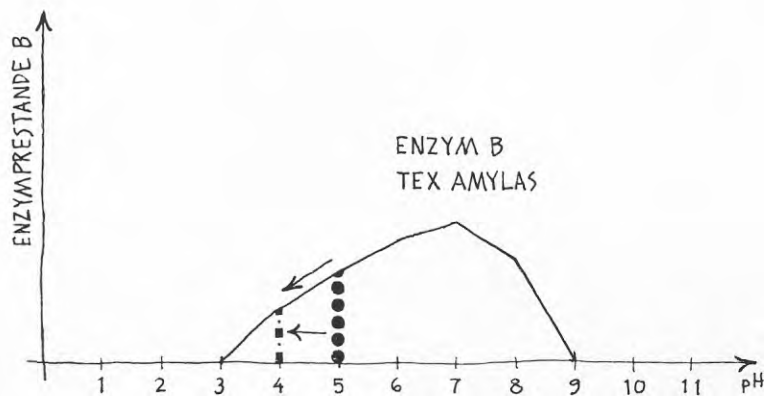
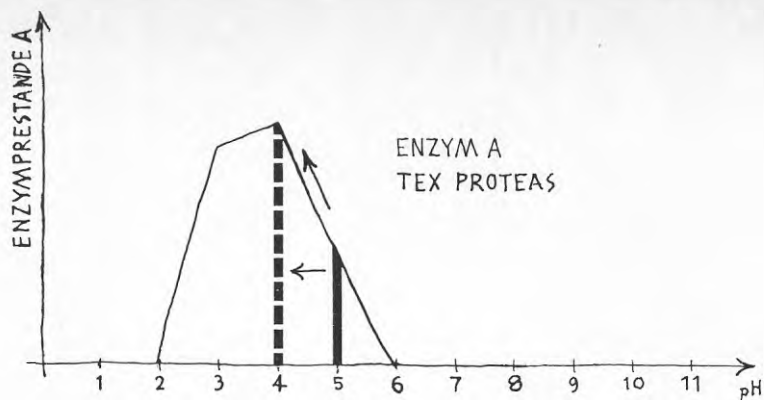


Fig 26b. Reglersystem för mögelväxt
Effekt av pH-ändring

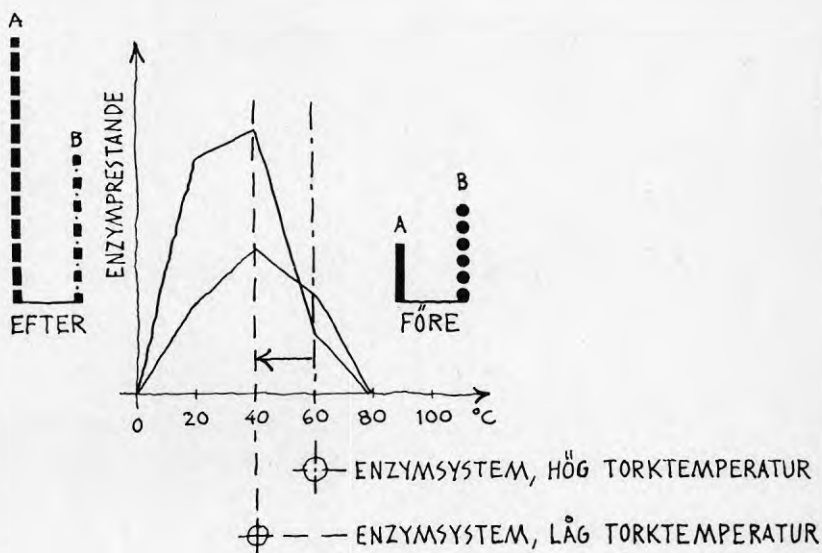
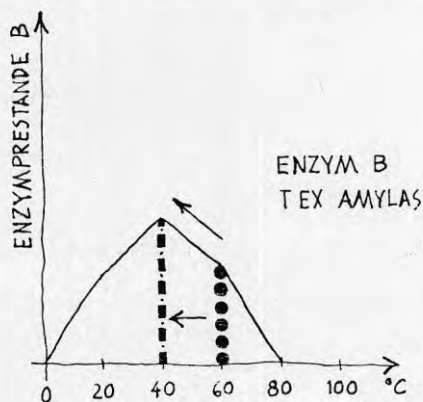
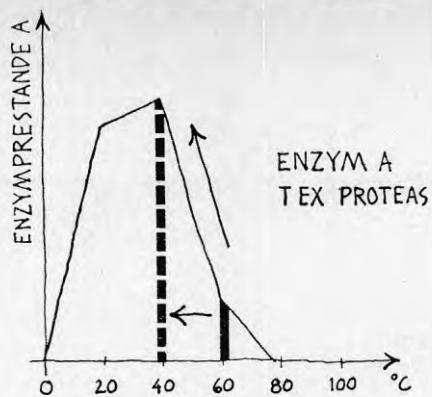


Fig 26 c. Reglersystem för mögelväxt
Effekt av torkningstemperatur

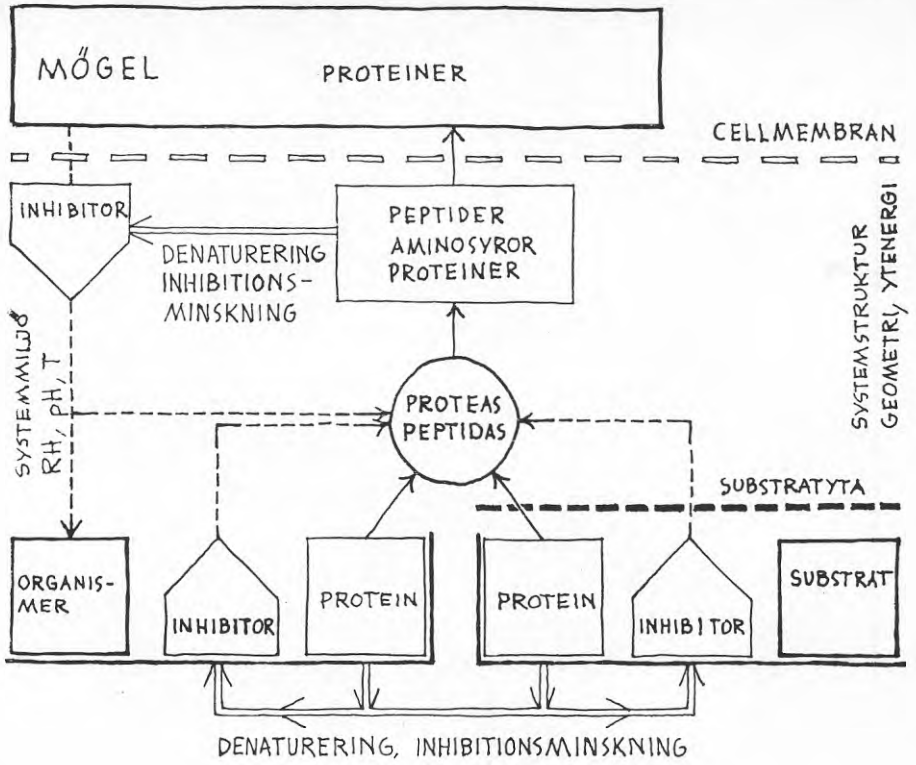


Fig 27a. Sekundär reglering av nedbrytningsprocesser
nedbrytningsprodukter påverkar inhibitionen

7. Enzyminhibition vid mögelbekämpning

7.1 Biofysikalisk styrning av enzymatiskt katalyserade processer

7.1.1 Enzymaktivitet

Enzymaktiviteten kan begränsas genom att ändra temperatur, relativ fukthalt/ångtryck, pH-värde.

Enzymaktiviteten i processen kan även begränsas genom att hindra i processen deltagande organismer att reglera eller anpassa temperatur, fukthalt och pH-värde till de optimala förutsättningarna.

Enzymaktiviteten kan även begränsas genom negativa effektorer/inhibitorer.

7.1.2 Mikrofuktfysik i dynamiska biosystem

Ytaktiviteten i dynamiska biosystem kan variera inom vida gränser. Partiklar förekommer med olika storlek, olika krökningsradier (fibrer eller klot), olika former.

Ytspänning/gränsspänning mellan vätskor/vätskor och vätskor/fast ämnen kan inom systemet variera avsevärt.

Fuktfysiken gäller härvid inte för statiska jämvikter utan för dynamiska förlopp - om det nu är någon jämvikt, är det en flytjämvikt, det gäller ju liv och energiförbrukning.

Små störningar i de fuktfysikaliska eller ytkemiska förutsättningarna kan ha stora konsekvenser.

Det gäller framför allt de biologiska membran, vars funktion beror på att de är sammansatta av såväl vattenavvisande som vattenattraherande beståndsdelar, huvudsakligen äggviteämnen (proteiner) och fetter (lipider).

Cellväggar/membraner är ytterst känsliga mot små ändringar i ångtryck. Även organiska material i substrat består av en blandning av vattenattraherande och vattenfrånstötande beståndsdelar.

Små ändringar i RH/ångtryck kan ha stora konsekvenser för fuktfixering och fukttransport, för fixering och transport av vätskor som innehåller näringsämnen. /36/

Reglering av fuktfixering till ett organiskt substrat och till ett system av skadliga organismer - mögelsvamp eventuellt i symbios med bakterier och jästsvampar - kan vara ett effektivt sätt att bekämpa mögel. /102/

7.1.3 Konstruktionsteknik/byggfysik

Korrekt (ur fuktfysikalisk synpunkt) behandling av virke från skog till byggnad och korrekt utformning av de enstaka byggnadskomponenterna och byggnaderna kan leda till sådana styrparametrar (RH och pH-värde) att gynnsamma betingelser för enzymatiskt katalyserade processer undviks.

7.1.4 Biofysik

Ur biologisk synpunkt korrekt hantering av virket från skog till byggnad och beaktande av bioprocesser under växttiden kan försvåra initiering av angrepp, t ex korrekt uttorkning av virke och hyvling av ytorna för att undvika att näringsämnen anrikas i ytan. /66, 74/ (Socker och stärkelser - och vattenlösliga proteiner - på fria ytor och i virke, smitta genom bakterier eller mögel och liknande). /73/ Torkningsmetodiken bestämmer surheten.

7.2 Biokemisk inhibition av enzymatiskt katalyserade processer

7.2.1 Kemi och biokemi

Enzymaktivitet är kemi.

Det ligger nära till hands att influera enzymaktiviteten med hjälp av kemiska metoder.

På ett speciellt sätt aktiva ämnen inhiberar enzymaktiviteten.

Dessa ämnen kan förekomma i naturen.

Syntetisering av dessa ämnen i naturen kan ske med hjälp av enzymer - enzyminhiberingen kan vara effekten av en annan enzymreaktion.

Enzyminhibitorer kan dock även syntetiseras tekniskt.

Även ämnen som liknar naturliga enzyminhibitorer kan vara effektiva - eller ännu bättre - enzyminhibitorer.

7.2.2 Enzyminhibitorer i skyddsmekanismer

Levande organismer har vissa försvarsmekanismer mot biologisk nedbrytning, dvs nedbrytning genom andra organismer.

I många fall beror försvarsmekanismen på den biokemiska effekten av vissa substanser.

Dessa substanser bildas i de flesta fall via en ganska invecklad syntesväg.

Dessa biologiskt aktiva substanser förekommer i bakterier, svampar, växter och djur, inklusive människan.

De biologiskt aktiva substanserna riktar sig mot bakterier, svampar, växter, människor och djur.

Dessa biologiskt aktiva substanser är i viss mån giftiga.

Dessa biologiskt aktiva substanser inhiberar enzymmekanismer.

Dessa biologiskt aktiva substanser framställs i organismer med hjälp av enzymer.

Det verkar kanske lite egendomligt att alla bakterier framställer ämnen som är baktericida, att alla fungi framställer ämnen som är fungicida och att alla växter framställer ämnen som i viss mån är växtgifter som är herbicida samtidigt som många ämnen är generellt biocida.

Biocida ämnen framställda av organismer är förmodligen även negativa effektorer för den egna organismen, om de framställs i högre doser. Organismen tycks dock framställa dessa ämnen i den mängd de kan tolereras av den egna organismen, samtidigt som denna organism har anpassats i viss mån till den organismspecifika inhibitorn, den organism-specifika biociden. /23/

Många av organismerna framställda biocider är inte artspezifika och har i de flesta fall en generell verkan på alla organismtyper.

7.3 Biologiska naturliga och syntetiska inhibitorer

7.3.0 Verkningsätt

Enzymerna är proteiner med en ganska invecklad struktur.

Vissa delar av dessa enzymer är enbart verksamma, om de förekommer i en speciell substratkonstellation.

Inhibitorer denaturerar enzymproteiner dels genom att ändra deras struktur och dels eventuellt genom att ändra eller blockera det biokemiska verknings sättet i speciella aktiva centra.

Framför allt vid bekämpning av mögel är det viktigt att dessa inhibitorer inhiberar i princip proteaser och peptidaser, dvs enzymer som bryter ned proteiner.

Det är ej enbart proteaser som bildar aminosyror, i vissa sammanhang krävs det även peptidaser för effektiv aminosyreframställning.

Det är inte omöjligt att den proteindenaturerande effekten av enzym-inhibitorer även kan utsträckas till proteiner i substratet, dvs potentiella näringsämnen för mögelsvampar eller till proteiner i cellmembraner.

Det är givetvis inte heller omöjligt att dessa proteasinhämande ämnen även hämmar amylaser och glukonaser och kanske rentav cellulaser.

7.3.1 Ytaktiva ämnen, tensider, invertsåpor

Formstabiliteten av (mikro)porösa material, även organiska sådana, bestäms av ångtrycket, av fukthalten eller vätskefasens ytspänning respektive gränsspänning.

Ytaktiva ämnen ändrar dessa storheter och ändrar de "grovporösa" organismernas livsvillkor.

De ändrar ej enbart egenskaper och verknings sätt av vätskefasen, innehållande näringsämnen, och härmed även förutsättningar för den erforderliga kontakten mellan organism och substrat.

Dessa ytaktiva preparat ändrar även verknings sättet av membran, som består av såväl hydrofoba/vattenavvisande/lipofila fettvänliga som av hydrofila/vattenvänliga/hydrofoba fettavvisande partikelytor. Dessutom kan t ex invertsåpor även blockera livsprocesser i själva (bakterie)cellen.

Katjoniska tensider kan vara cellgifter. /71/

En coenzym kan avspjälkas inom ett visst pH-intervall.

Anjoniska tensider kan befrämja enzymsyntesen (cellulase). /60/

Hårdträet (tall) angrips lättare av mikroorganismer än mjukträ (gran).

/50/

Hårdträet tycks innehålla någon form av tensider, det tycks vara mera hydrofilt/lipofobt än mjukveden. /118?/

7.3.2 Garvämmen, fenoler, fenolderivat, stilbener

7.3.2.1 Garvämmen /104, 115, 122/

I blad av många växter, såsom ek, kastanj, eukalyptusträd, te och kaffe m.m m.m och även i kärnved förekommer några speciella fenolderivat, nämligen gallussyror. (Fig 28)

Dessa ämnen syntetiseras från början i olika växtdelar.

De bildas även efter vissa biologiska retningar genom t ex insektslarver.

Gallussyran är en bland många ämnen i växter som kan denaturera äggvita.

Denna egenskap används vid lädergarvning, gallussyran är ett garvämne. /104/

Ett syfte med lädergarvning är att göra läder motståndskraftigt mot mikroorganismer, bl a även mögel.

Till gallussyran närbesläktade garvännen är tanniner, som förekommer i galläpplen och i kärnved, även dessa i princip som försvarspreparat av växter mot insekter. (Fig 29) /53/

De finns även i kärnved. /112/

Dessa ämnen förekommer även i badsvampen! (Fig 30)

Galläpplen förekommer på olika växter, tekniskt används galläpplen från ek.

I naturen förekommer även andra garvännen, vars byggstenar består av gallusyra, andra hydroxysyror och sockerarter. (Fig 29, 31) /45, 53/ Generellt kallas dessa ämnen för depsider = garvännen.

Dessa ämnen förekommer i vissa trähartser och i olika tjärsorter. Gemensamt för deras biosyntes är, att den har sitt ursprung i den s k kanelisyran.

Garvännen fungerar tillsammans med fenoler som konserveringspreparat i växter och skyddar mot mikroorganismer, de är biocider.

Dessa ämnen inlagras i cellväggarna.

Den bruna färgen på cellväggarna förorsakas av dessa garvännen.

Efter oxidation blir dessa s k phlobaphener i kärnvirke.

Garvännen har sedan urminnes tider använts till konservering eller till färgning.

Garvännen förekommer förresten i teblad och kaffeböner.

7.3.2.2 Fenoler /104 kap 8/

Sammansättningen av dessa garvännen kan härledas från den s k gallussyran, som är ett derivat av en flervärdig fenol, nämligen pyrogallol. Fenoler är någon form av alkoholer med en kemisk ringstruktur och förekommande i växter och framför allt i träd, huvudsakligen i kärnved. (Fig 32, 33) /112/

Biosyntesen av dessa ringformiga molekyler sker ur linjära molekyler (s k ketider och prenyler) som sammanlänkas till längre mer eller mindre förgrenade kedjor och ringar. /18/

Fenolerna kan vara envärdiga (en OH-grupp).

Gruppen omfattar även två- eller flervärdiga fenoler, där värdigheten representerar antalet OH-grupper, knutna till molekylerna. (Fig 32)

Dessa fenoler kan substitueras eller kombineras med en mängd andra ämnen. /2, 31, 112, 129/

De kan reagera med sockerarter, reagera med organiska syror osv osv.

Fenoler är cellgifter. (Fig 34)

Cellen dör vid kontakt med fenoler (proteiner denatureras bl a).

Reaktionsprodukterna från denna process inlagras i växternas cellväggar, de blir bruna eller mörka.

Fenolerna kan oxideras med oxidationsmedel eller med hjälp av enzymer, s k fenoxidaser.

En speciell typ av en flervärdig fenol är hydroxikinonen, som har två OH-grupper i en speciell ställning. (Fig 36)

När dessa hydroxikinoner (och även andra tvåvärdiga fenoler) oxideras, bildas s k kinoner (benzokinoner). (Fig 36)

Fenoler och benzokinoner och många fenolderivat är fungicida. (Fig 34a, b)

7.3.2.3 Stilbener

Ett i naturen förekommande ämne (i kärnved t ex) med ytterst stark konserverande effekt är s k stilbener. (Fig 35) /45, 112, 115, 138/

Dessa stilbener innehåller två grupper, som är närbesläktade med en- eller flervärdiga fenoler.

Dessa två fenolgrupper kopplas till varandra på ett speciellt sätt. Stilbener lär innehålla olika antal OH-grupper, dock maximalt enbart fem. /138/

"Rent optiskt" och även funktionsmässigt avseende bioresistensen liknar stilbener garvämnen med två grupper trevärdiga fenoler, nämligen de s k didepsiderna.

Stilbener är ett "fenylderivat" av etylen - kanske en förklaring till etylenförekomst vid kärnvedsbildning. /12/

Ett till stilben närbesläktat ämne är styrol, som förekommer i stenkolstjära, ett beprövat virkesskyddspreparat. /12/

7.3.2.4 Kinoner

Genom oxidation och "ihopkoppling" av flervärdiga fenoler bildas s k kinoner.

Denna oxidation kan i växter åstadkommas genom en speciell enzymtyp de s k fenoxidaserna.

Genom någon form av polymerisation, t ex någon form av kemisk addition, kan dessa kinoner adderas på många olika sätt.

Dessa kinoner kan även substitueras, dvs olika kemiska grupper kan bindas till dessa kinoner.

Det finns många arter av kinoner och hydroxikinoner med olika substitueringar, dvs olika molekylgrupper kopplade på olika ställen i kinonstrukturen.

Dessa grupper kan vara syre och hydroxigrupper, metyl och metoxigrupper, kväve m m, men även klor och brom samt många andra.

Kinoner är en betydelsefull länk i organismernas redoxmekanism, dvs är av betydelse för cellandning i såväl växter som djur. (Fig 40a)

En speciell typ av benzokinoner, nämligen polyprenylkinoner, förekommer ofta i naturen (fig 34b).

De är benzo- eller naftokinoner, vilka är substituerade på olika sätt.

En substituent är en s k polyprenylkedja, som kan ha olika längd. Det finns några olika typer, t ex ubikinoner (de förekommer "överallt"), plastokinoner, tocoferolkinoner (tocoferol är ett ämne som minskar den inhibitoriska effekten av naftokinoner) och menachinon.

Ubikinon förekommer i andningsprocessen bland djur och växter.

Den kan syntetiseras i djur.

Den finns även i jäst.

Ubikinon är ett viktigt coenzym (coenzym Q).

Ubikinoner är ett "hjälpsubstrat" i andningskedjan (fig 40b).

Ett ubikinonliknande ämne är plastokinoner: Några metoxigrupper som substituent är utbytta mot metylgrupper.

De är en beståndsdel av fotosyntesen som reversibelt redoxsubstrat.

Även menakinon kan vara en beståndsdel av andningskedjan (hos bakterier bl a).

Ubikinoner är inte vitaminer, de kan syntetiseras i organismen.

(Det borde även gälla "vitamin" K hos människor som syntetiseras i levern.)

Tocoferolkinoner är omvandlingsprodukter av vitamin E tocoferol.

Till skillnad mot plastokinoner har den kortare sidokedjor.

Kinoner, naftokinoner och anthrakinoner (Fig 36)

Fenoler, framför allt flervärdiga fenoler, benzohydroxikinoner och deras derivat, är byggstenar i större molekylkomplex med flera ringar, enstaka ringar adderas på något sätt till varandra och kompletteras med s k substituent (bl a metyl-, metoxi- och hydroxigrupper).

Denna molekyladdition kan ske med hjälp av enzymer, s k "fenoxidaser". Denna ihopkoppling kan åstadkommas sedan flervärdiga fenoler har oxiderats.

Naftoler/naftokinoner

Finns det i dessa molekyler efter addition två ringar, kallas dessa ämnen naftoler/naftokinoner (besläktade med naftalin).

Med OH-grupper i en viss ställning är det naftohydroxikinoner, med O-dubbel bindning, efter oxidation av naftoler, är det naftokinoner. Men konstruktionen av dessa kinoner kan vara ganska invecklad, framför allt vad gäller olika substitutioner, dvs kopplingar av molekylgrupper till ringarna.

För dessa kopplingar finns det en speciell nomenklatur: Hörnpunkterna i ringarna sifferbetecknas. (Fig 37a)

Så är t ex 1,4-2 metyl-naftokinon beteckningen för menadion, dvs vitamin K3, med syre (O) i position 1 och 4 och en metylgrupp (CH_3) i 2-ställning. (Fig 37b)

Naftokinoner behöver inte framställas genom "addition" av ringarna, de kan biosyntetiseras direkt av mer eller mindre raka/förgrenade ketid- eller prenylkedjor.

Naftokinoner och naftohydroxikinoner uppträder som gula eller bruna färgpigment i organismerna. (Fig 38, 39)

Naftokinonerna är ytterst effektiva väte- eller elektrondonatorer, de kan oxideras/reduceras mycket lätt, de deltar i mycket viktiga livsprocesser. (fig 40)

Naftokinonerna, naftohydroxikinonerna är biocider.

Det är visserligen känt, på vilket sätt de olika substitueringarna ändrar den s k redoxpotentialen, dvs ett mått för ämnens förmåga att koppla eller släppa väte eller elektroner.

Men redoxpotentialen tycks inte ha med biociditeten, dvs giftigheten mot organismer, att göra. /14/

Om man dessutom för olika organismer rangordnar de olika kinonpreparaten efter toxiciteten, är denna rangordning olika från organism till organism.

Substratets egenskaper och verkningsätt, miljöfaktorer, förekomsten av symbioser och antagonismer kan ändra rangordningen av inhibitions-effekterna.

Anthraquinoner /104/

En annan typ av kinoner, dvs aromatiska flerringssystem (3 ringar), är de s k anthraquinonerna med olika substitueringar.

Även inom dessa ämnesgrupper finns det många olika substitueringar, bl a även med sockerarter. (Fig 41)

Dessa ämnen förekommer i kärnvirke av tropiskt trä och i teak och liknande. /28, 45/

Även om de kan ha en biocid funktion, är de mera stabila än naftokinonerna, de oxideras och reduceras inte lika lätt.

De utgör mörkbruna eller röda färgpigment (morindon, tektokinon i teak). (Fig 42) /28, 140/

Anthraquinoner framställs även av svampar som bakteriegift. (Fig 43) /3/

"Polykinoner" /90/

Genom enzymatisk oxidation (fenoloxidaser) kan dessa fenoler, naftoler och andra kinoner kopplas ihop till varierande invecklade strukturer, vilka kan modifieras och substitueras på många olika sätt. Nästan alla organismtyper (fungi, mögel, insekter, växter, bakterier och djur) kan syntetisera dessa mer eller mindre invecklade aromatiska flerringssystem.

Sammanfattning:

Bland kinonerna finns det några olika huvudgrupper:

- bensokinoner, som uppstår genom oxidation av flervärdiga fenoler
 - naftokinoner, som uppstår genom oxidation av naftohydroxikinoner
 - anthraquinoner, som uppstår genom oxidation av anthrahydroxikinoner.
- Dessa kinoner kan på något sätt polymeriseras, dvs adderas på något sätt.

Dessa kinoner kan åter reduceras, i det enklaste fallet till flervärdiga fenoler eller fenolliknande ämnen.

Dessa kinoner kan substitueras på många olika sätt.

Kinoner och deras mer eller mindre invecklade derivat framställs av bakterier, växter, svampar och djur som skyddsämnen mot bakteriers växter, svampar och djur.

Bensokinoner förekommer i kärnved.

Naftokinoner förekommer i valnötter, i hennaväxten, i sjöhästen som pigment och som vitamin K i växter (blad, frukter, rötter m m) och i högre djurarter.

Anthrakinoner är färgämnen, förekommande i många tropiska träslag, i krapprotten, kaffeplantan och liknande.

Alla dessa kinoner användes redan i antiken som färgämnen, förmodligen med syfte att skydda vävnader, hår och huden mot angrepp av mikroorganismer.

Många av dessa kinoner är biocider i största allmänhet.

De denaturerar äggviteämnen och är mögelinhibitorer. /124/

Många av dessa ämnen förekommer i så beprövade träskyddsmedel som olika tjärsorter.

7.3.3 Vitamin K och besläktade ämnen

I växter förekommer en speciell typ av naftokinoner, vilka är biocider, nämligen ämnen ur K-vitamingruppen. (Fig 44) /124/

Vitamin K förekommer i många bioprocesser hos bakterier, fungi, växter, insekter och djur som inhibitor och katalysator. /59, 87, 124/

Dessa naftokinoner förekommer i blad, barr, rötter, i stammen hos växter.

Dessa naftokinoner kan uppträda i form av gula eller bruna färgpigment.

Dessa naftokinoner kan reduceras till hydrokinoner och återigen oxideras till kinoner. /87/

De kan i den levande cellen utgöra en del av ett redoxsystem (upp- tagande och avgivande av väte/elektroner), ett system som möjliggör andningen av celler. /87/

Dessa naftokinoner kan vara substituerade: Det betyder, att till speciella ställen i deras struktur kan olika kemiska grupper kopplas. /124/

Förekomsten av dessa naftokinoner i speciella växter har gett dem namn syftande till växtsorten.

Juglon förekommer i valnötter (blad, virke och frukter). /124, 149/

Lawson förekommer i henna osv. /124, 148/

En speciell typ av naftokinoner är det s k vitamin K-komplexet (vitamin K1-K7).

Vitamin K₁ förekommer förmodligen i alla levande organismer från svampar till människor.

I människan utgör vitamin K ett ämne som hjälper till att koagulera blod (blodkoagulationen är ett ganska invecklat system av delprocesser). /59/

Vitamin K₁ syntetiseras i människokroppen av bakterier i tarmen och i levern enzymatiskt.

I blad förekommer vitamin K₁ som katalysator till några processer tillsammans med klorofyll. /59/

Ur ruttet fiskmjöl framställs av bakterier vitamin K₂.

Vitamin K₅ har en aminogrupp och har menadiolliknande effekter.

Vitamin K₅ används för behandling av hudsjukdomar, förorsakade av svampar (mykoser).

Vitamin K₃ kan framställas syntetiskt.

Vitamin K₃ (Medanion), 2-metylnaftokinon framställs genom oxidation av 2-metylnaftalin med kromoxid i isättika.

Det syntetiska vitamin K₃ har lika goda eller bättre bioaktivitet än de naturliga vitaminvarianterna. /59/

En speciell typ av dessa i princip överallt förekommande kinoner är ubikinoner/plastokinoner, som förutom en metylgrupp och två metoxigrupper även besitter en isoprenoid sidokedja med samma struktur som i vitamin E eller i vitamin K₂. /87/

Vitamin K är fettlösliga vitaminer och kan enbart efter viss kemisk modifiering lösas i vatten (ester).

Ämnen som motverkar vitamin K i växter lär vara vattenlösliga vitaminer, såsom t ex vitamin E, vitamin C (samt antikoagulantier, t ex warfarin i råttgift).

Dessa biocider (dvs gifter) framställs av alla organismer som försvarskemikalier men det är inte deras enda syfte, de förekommer i ytterst viktiga biocykler. /87/

Dessa naftokinoner inhiberar ej enbart proteaser, nödvändiga för mögeltillväxt, utan även vissa cellulaser, såväl Cl-cellulaser som CX-cellulaser.

Den biocida effekten av vitamin K-komplexet är dokumenterat, vitamin K inhiberar även insekter. /56, 61, 81, 92, 97, 113, 121, 124/

I växter och andra organismer är biosyntesen av vitamin K ganska väl klarlagd, den går från kanelsyra, ibland över terpenier till vitamin K. (Fig 45) /148, 149/

Vitamin K-preparat används i humanmedicin (nyfödda får vitamin K₁). /6/

7.3.4 Växtextrakt och andra extrakter /112/

Växter innehåller som alla andra organismer skyddsämnen mot olika angrepp - i annat fall skulle hela världen ha ruttnat bort för länge sedan.

I Tropikerna tuggar man träflisor ur kärnved som läkemedel.

Det ligger nära till hands att extrahera extrakt med biocideffekter ur växter för framställning av olika mer eller mindre syntetiska biokemiska preparat.

Extrakt har framställts ur blad, rötter, bark, olika delar av stammen (kärnved) och av mossor. /20, 76, 28, 83, 130, 143/

Extrakt har framställts genom vattenlösning eller lösning i organiska lösningsmedel (polära som nonpolära).

Några undersökningar har fastställt att vattenlösliga extrakt från blad och barr befrämjar svamptillväxt, extrakt med lösningsmedel inhiberar svamptillväxt, flyktiga extrakt lär befrämja och inhibera svamptillväxt osv. /20, 32, 33, 130/

Många varierande uppgifter förekommer.

Variationer i inhibitions/aktiveringseffekten tycks vara stora.

Genom extrahering med lösningsmedel, t ex kokning i högeffektiv eter, har en mängd biocida ämnen kunnat analyseras.

Många av dessa är kinoner.

Några av dessa tillhör vitamin K-komplexet.

Det har diskuterats om de sofistikerade extraktionsmetoderna verkligen extraherar det ämne man har konstaterat - det finns risk att ämnet förändras under den hårdhänta extraktionsprocessen. /28, 140/

Många biocida ämnen är i pigmentform inlagrade i cellväggen.

Det är inte alls säkert att man kan extrahera dessa effektivt.

De aktiva preparaten i växtextrakt utgör en oerhört liten andel av extraktvolymen.

Det är rent hypotetiskt möjligt att använda sig av växtextrakt.

Det lär finnas gamla recept på Åbo slotts apotek som berättar, att man skall tvätta nylagt trägolv med ett extrakt ur valnötsblad - valnötsblad innehåller juglon, ett vitamin K-besläktat ämne, som inhiberar mögel och kanske även andra svampar.

Växtextrakt innehåller som sagt var förutom de aktiva biocida ämnena en mängd andra ämnen och mycket lösningsmedel.

Vid användning av detta extrakt direkt får man "släpa med sig" en mängd ovidkommande ämnen.

Dessutom vet man inte i vilka koncentrationer det aktiva ämnet förekommer i extraktet, om det över huvudtaget förekommer.

Bortsett från mer eller mindre icke kvalificerade träskyddsåtgärder skulle sådana växtextrakt kanske inte kunna appliceras på ett reproducerbart tekniskt seriöst sätt.

Så t ex extraheras fetter ur faner med högeffektiva lösningsmedel under tryck och höga temperaturer för att förbättra deras bearbetningsmöjligheter.

Vid detta extraktionsförfarande utlöses alla andra i lösningsmedel lösningbara ämnen, fetter och förmodligen även biocider.

Hittills har detta extrakt i form av en tjockflytande massa ej industriellt använts som utgångsprodukt för träskyddsmedel.

Även andra organismer framställer naftokinoner och kinonliknande ämnen som försvarskemikalier, t ex bakterier och svampar.

Även ur dessa kulturer av organismer skulle aktiva biocider kunna extraheras med mer eller mindre effektiv isolering av biocider (som t ex penicillin!).

7.3.5 Biosyntes av naturliga ämnen /18/

Biosyntes av ämnen är enzymatiskt katalyserade och hormonellt styrda processer.

De primära byggstenarna av biosyntesen för lägre och högre växter är ganska enkla molekyler eller molekylgrupper - enzymer kan nämligen enbart hantera förhållandevis energifattiga processer.

Av dessa enkla linjära molekylgrupper bildas sedan i och genom organismen ganska invecklade ämnen.

Dessa ämnen byggs av kedjelänkar av ketider och preniler till kedjor av polyketider och polypreniler.

Längre kedjor sammanlänkas till varandra eller deformeras till rymdstrukturer eller ringar eller ringsystem.

Informationsbehandlingen vid framställning och kopiering av dessa ämnen i dessa processer är sedan ett speciellt kapitel.

7.3.6 Effektoptimering av inhibition

Även inhibitorer och aktivatorer i dessa processer syntetiseras på samma sätt.

Även vid syntetisering av dessa s k effektorer gäller en speciell filosofi: Det är ej enbart storindustrin som anlägger optimerings-synpunkter på processer utan även naturen, även naturen har vissa cost-benefitprinciper.

Det finns ytterst sofistikerat syntetiserade inhibitorer (t ex tuja-licin i cederträ med ett sjuringssystem!) (Fig 33b) som är ytterst effektiva i knappt mätbara mängder. /2, 42/

Men i naturen är det i de flesta fall lätt framställbara ämnen, som i stora mängder men med lägre inhibitionsförmåga kommer till användning (t ex p-metoxitymol i cederträ - fig 33a).

7.4 Kisel

I vissa växtarter förekommer kisel, t ex i palmträ och i teak, och detta i betydande mängder.

Kisel förekommer även i trädrötter. /67/

Kiselhaltiga träsorter är förhållandevis nedbrytningsresistenta.

Detta beror förmodligen inte på deras mekaniska styrka utan på den biologiska effekten av finfördelat kisel (styrkan har en effekt mot insekter och maskar).

Kiselsyran kan denaturera proteiner, om kiselsyran är oligomer (till skillnad mot monomer), dvs om molekylerna innehåller flera kiselatomer. Effekten av denna denaturering kan bero på, att proteinmolekylens struktur ändras.

Kiselsyreester används faktiskt till garvning av läder, de koagulerar äggviteämnen.

Genom denna koagulation kan ett proteinhaltigt substrat som näringsämne till mögelsvampar denatureras.

Även enzymer kan "garvas", denatureras så att de mister sin katalytiska effekt.

Den biocida effekten av kiseldioxid/kiselsyra förekommer ej enbart i vätskeformiga preparat, såsom vattenglas, kiseldioxid (kiselol och -gel), utan även i form av finfördelade pulver.

Fina pulver av kiseldioxid används som växtskyddsmedel.

En speciell form av kiselsyrebildande preparat är de s k alkoxisilarnerna, en kiselorganisk förening, som efter hydrolys och kondensation blir fast gelformig kiseldioxid.

Dessa alkoxisilaner kan förses med hydrofoba/vattenavvisande grupper - den koagulerande effekten av oligomer kiselsyra kan kombineras med möjligheten att ändra ytaktiviteten i substrat och på organismer. Polymerisat kan även effektivt omsluta enzym(makro)molekyler. Det räcker om de stör effekten vid deras aktiva centra. Oligomera silaner blockerar rörelseförmågan och deformationsmöjligheterna av stora proteiner/enzymer. Polymerisatet i porer ändrar diffusion och osmosförlopp och minskar hastigheten i enzymatiskt katalyserade nedbrytningsförlopp.

7.5 Indirekt verkande enzymer - kärnvedsbildning

7.5.0

Kärnveden är i viss utsträckning biocid.

7.5.1 Ligninbildning 718, 112/

För att kunna leva, överleva och samtidigt kunna växa kräver trädet (stammen) mekanisk styrka.

Trä består av ett fåtal huvudkomponenter.

"Styrkekomponenten" är ett ämne som heter lignin, ett ämne som är "ett statistiskt medelvärde" av en mängd delämnen, som kan uppstå genom bildande och polymerisation av fenolderivat.

Lignin är en oxidationsprodukt av de s k koniferylalkoholerna, ett fenolderivat som förekommer i kambialsaften av olika barrträd i form av en glykosid, nämligen koniferin - liknande ämnen finns även i lövträd. /Fig 47/

Oxidationen sker genom enzym, nämligen en fenoxidas.

Biosyntesen av lignin är känd: Shikimisyra, ferulasyror, koniferylalkohol med enzymatisk reduktion (fenoxidaser).

Fenoxidaser bildas i själva virket såväl i splintved som i kärnved och förekommer under hela växtprocessen. /21, 125/

Fenoxidaser oxiderar och polymeriserar fenoler och fenolliknande ämnen.

Några av dessa ämnen är cellgifter, några av dessa inhiberar enzymatiska processer.

De med hjälp av fenoxidaserna bildade ämnena fungerar som pigment, som mörkfärgar veden.

Dessa ämnen är ej enbart cellgifter för vedceller utan även för celler i mikroorganismen, de är biocider. /147/

Ligninbildning är den mest betydelsefulla nontoxiska faktorn som bidrar till bioresistensen. /112/

7.5.2 Kärnved /150/

Paradoxalt nog går denna livsprocess (ligninbildning) parallellt med en för trädet livsviktig process, nämligen celldöden i kärnvirket. Livsprocessen (ligninbildningen) och celldöden i kärnved är olika effekter i en process, förorsakad av samma enzymtyp, nämligen fenoxidaser.

Trädväxt är en livsprocess, en åldringsprocess.

Samtidigt med växten minskar livsförmågan i äldre delar av stammen. Cellen börjar dö, kärnveden bildas (och förstörs eventuellt så småningom).

Kärnveden är död ved.

Innan cellerna i träet dör, åldras dessa celler, livsprocessernas hastighet och effektivitet minskar.

Detta kan ses genom att koncentrationer av vissa enzymer och hormoner (de s k IES och enzymet phosphorilase) minskar.

Etylenbildning är i någon mån relaterad till kärnvedsbildning. /101/ Proteinhalten och stärkelsehalten i kärnveden blir mindre.

Kärnvedsbildning är resultatet av cellskador.

Härvid kan minskningen av vissa växtämnen spela en roll.

Celldöden och minskningen av möjligheten att lagra stärkelse går parallellt med varandra, utan att det finns ett direkt samband.

Amylasen, enzymet som bryter ned stärkelse, finns inte heller i kärnveden.

Många materialändringar under kärnvedsbildningen kan härledas från vissa störningar av den oxidativa nedbrytningen av näringsämnen i den s k citronsyrecyklusen.

Vissa steg i citronsyrecyklusen inhiberas genom speciella inhibitorer. Lite filosofiskt uttryckt: Det är citronsyrecykler som stör en alltför snabb kärnvedsbildning.

Detta leder till bildandet av speciella kärnvedspolyfenoler.

Beståndsdelar av kärnvirket syntetiseras från kolhydrater.

Den mest aktiva zonen för dessa ombildningar är gränsen mellan splint- och kärnved, som har en förhöjd halt av s k fenoxidaser. /125/

För övrigt förekommer fenoxidaser i samma utsträckning i såväl splint- som kärnved. /22/

I denna gränsszon mellan splintved och kärnved finns även en förhöjd andel av många vattenlösliga vitaminer - som koenzym till enzymer.

I gränsszonen mellan kärnved och splintved minskar kvävehalten till nästan ingenting - åtminstone vid furu är kvävet enbart proteinkväve.

Bioresistensen av virke ökar med minskad kvävehalt /112/.

Kärnveden saknar höga halter av proteiner (eller saknar proteiner överhuvud taget). /53/

Kärnveden innehåller en förhöjd halt av polyfenoler och andra fenol-derivat.

Kärnved saknar stärkelse. /139/

Kärnved innehåller fenoxidaser.

7.5.3 Kärnvedsresistens /112/

Resistensen hos kärnved mot angrepp genom mikroorganismer är bättre än splintvedens. /144/

Kärnvedsbildning är en åldringsprocess.

Åldrandet innebär en störning av vissa livscyklar.

Härvid bildas polyfenoler och andra inhibitorer för enzymatiska processer, cellen dör, kärnved bildas.

Fenolpolymerisat framställda genom fenoxidaser denaturerar proteiner: proteinhalten i kärnveden är betydligt lägre än i splintveden.

Proteinhalten i kärnveden är låg, ävenså halten av stärkelse.

Proteinbrist, brist på stärkelse och förekomst av inhibitorer ger kärnveden dess resistens mot mikroorganismer.

Koncentrationen av fenoxidaser är jämnt eller nästan jämnt fördelad över hela stamtvärsnittet med en liten ökning i den del av splintveden som gränsar till kärnveden, den del av splintveden som brukar ha en viss mögelresistens. /22/

Dessa oxidationsprocesser resulterar även i bildande av väteperoxid, även detta ett effektivt cellgift, som dock enzymatiskt kan förstöras av organismer. /90/

Närvaron av fenoxidaser förstärker effekten av inhibitorer såsom hydrokinoner. /52/

Även närvaron av väteperoxid förstärker effekten av inhibitorer, åtminstone vid cellulaser - inhibitorerna oxideras. /52/

Lite filosofiskt uttryckt: Kärnvedsbildning är visserligen en enzyminhiberande förutsättning för mögeltillväxt. Kärnvedsbildning är dock redan resultatet av en enzyminhibition i vedcellerna, åstadkommen genom cellgifter, framställda i en enzymatisk process (fenoxidaser). Fenoxidaser, om de nu kan framställas industriellt och inte av champinjoner och rättika, och peroxidaser (kanske ozon), skulle genom syntetisk kärnvedsbildning kunna vara ett indirekt inhibitionsämne.

Man bör dock i så fall beakta, att livsvillkoren för några ytterst farliga träförstörande svampar skapas genom fenoxidaser. /136/
Resistens hos kärnveden mot mikroorganismer är kopplad till halten av vissa ämnen, s k fenolderivat.

Koncentrationen av dessa ämnen avtar inifrån utåt och nerifrån uppåt i stammen (med undantag av mycket gamla träd). /112/

Även om kärnveden har en större resistens mot mikroorganismer än splintveden, betyder detta inte, att kärnveden inte kan angripas av mikroorganismerna, att kärnveden inte kan åldras med materialförsämring som följd.

Fenoxidaser som bildar de ämnen som ger skydd åt kärnveden kan under lång tid ombilda dessa skyddsämnen genom oxidativ sammankoppling till ämnen med mindre skyddseffekt. (Fig 48) /21, 119/

Gamla kärnor - framför allt deras centrala delar - kan angripas av mikroorganismerna, "kärnvedsbildningen har gått för långt", inhibitoreffekten kan nedsättas. (Fig 49)

Kärnvedsresistensen är härvid större i kärnans yttersta del. /20/

Många effektiva träförstörande svampar använder fenoxidaser för att bryta ned lignin genom oxidation. /122/

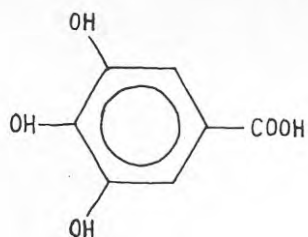
Detta är i princip samma process som leder till kärnvedsbildning, som ger trä styrka.

Skillnaden är kanske att växtförloppet sker med perfekt enzymbalans och att rötsvampsnedbrytningen sker vid enzymöverskott - fenoloxidaseöverskottet (trä + svamp) har kanske samma effekt som en naturlig kärnvedsbildning i kärnans innersta del i mycket gamla träd. (Fig 50) /122/

Fenoxidaser har synergistiska effekter. /30/

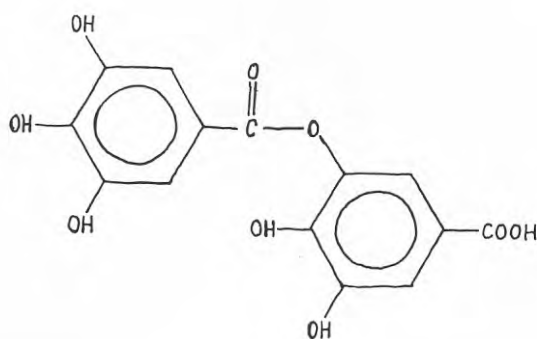
7.6 Ämneskombinationer

Många av förestående ämnen för biokemiskt träskydd skulle kunna kombineras.



GALLUSSYRA

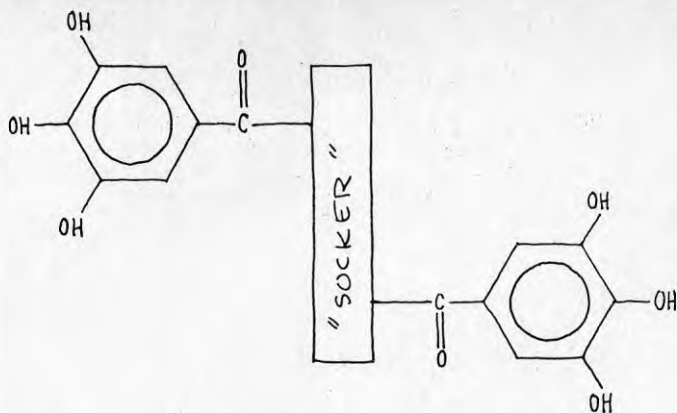
DEPSID, GARVÄMNE



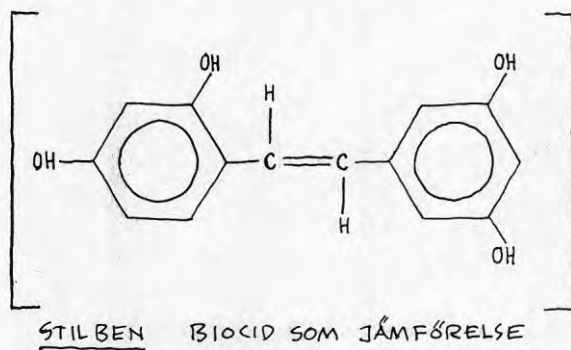
M-GALLUSSYRA

DIDEPSID, GARVÄMNE

Fig 28. Gallussyror, garvämmen i kärnved och i galläpplen och växtdelar



HAMELLITANNIN NATURLIGT GARVÄMNE / 115/



STILBEN BIOCID SOM JÄMFÖRELSE

Fig 29 Hamellitannin i kärnved ett exempel på skyddsämne

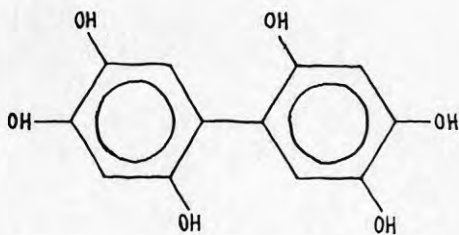


Fig 30 Difenoler i badsvamp som bactericid, ett extravagant exempel

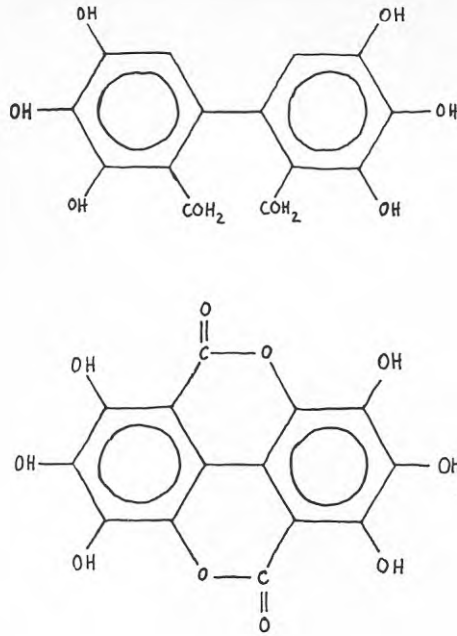
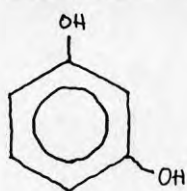
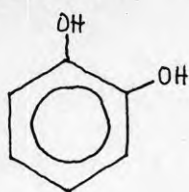


Fig 31. Ellagsyra, garvsyra i kärnved, fungicid

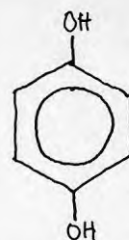
FLERVÄRDIGA FENOLER



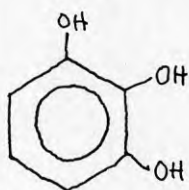
RESORCIN



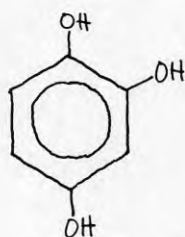
BRENZKATEKIN



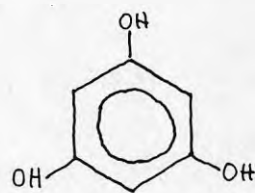
HYDROKINON



PYROGALLIOL



HYDROXIHYDROKINON



PHLOROGLUCIN

ENVÄRDIG FENOL

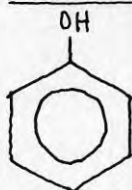
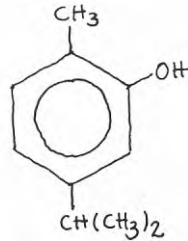


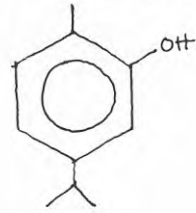
Fig 32. Fenoler, byggstenar i naturliga träskyddsmedel /104/

Terpenoider

Carvacrol



Alternativ symbol

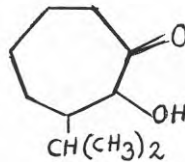


andra varianter av terpenoider

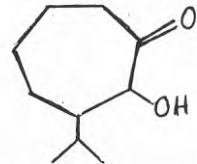
p-metoxycarvacrol)
 p-metoxitymol) i cederträ bl a (kärnved)
 thymokinon
 Sugiol
 Totarol
 Ferruginol

6- RINGSYSTEM

Fig 33a. Fenolderivat som skyddsmedel i trä, några exempel /22, 31/

Tropoloner α -Thujaplicin

alternativ symbol



andra varianter av tropoloner

β -Thujaplicin)
 γ -Thujaplicin) i cederträ bl a (kärnved)
 α -Thujaplicinol
 β -Thujaplicinol
 Pygamaein
 β -Dolabrin
 Nootkatin

7- RINGSYSTEM

Fig 33b. Fungicida aromater (ej benzoler) 7- ringsystem

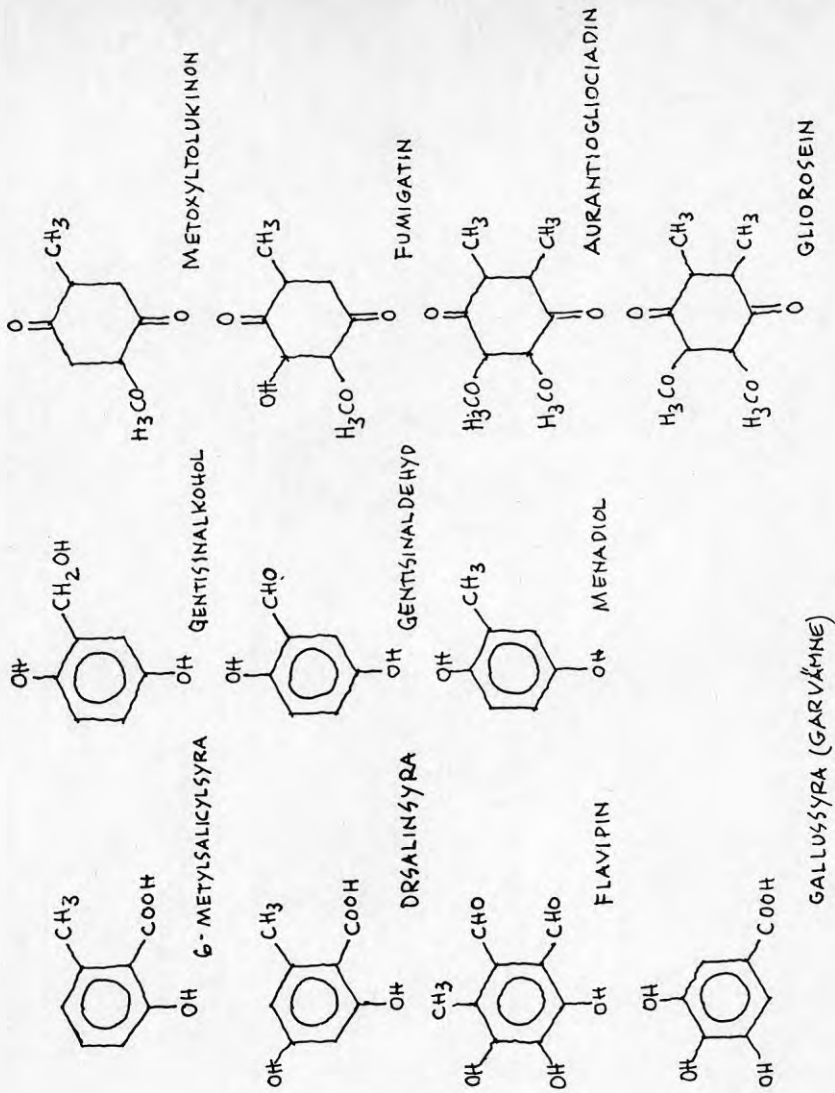
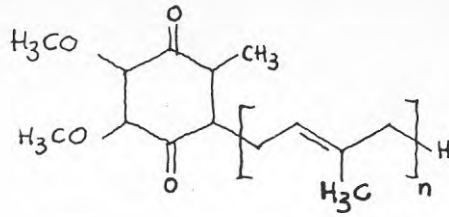
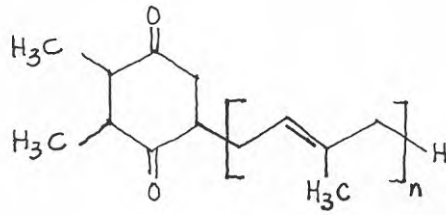
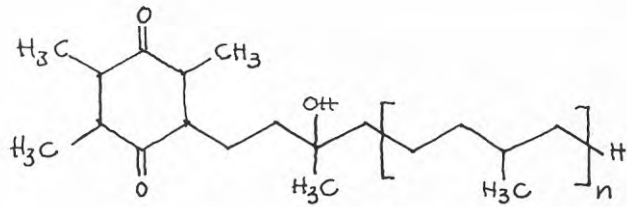
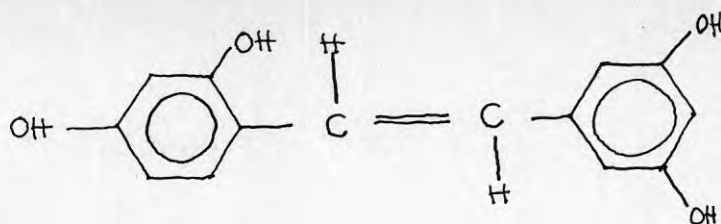


Fig 34a. Fenoläerivat, benzoler och benzokinoner som bactericider framställda av svampar /90/

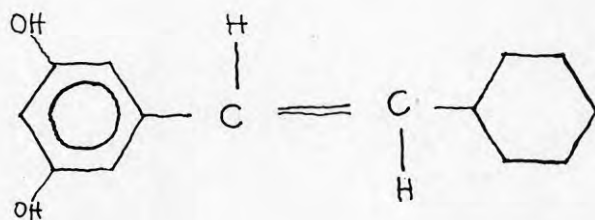
Ubikinon ($n = 6 - 10$)Plastokinon ($n = 9$)

alfa-Tokoferolkinon

Fig 34b. Benzokinoner i naturen



(TETRAHYDROXI-) STILBENE BIOCID I KÄRNVED

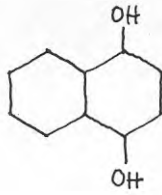
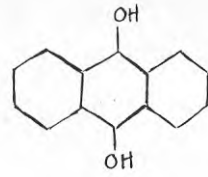


PINOSYLVIN

Fig 35. Silbener i kärnved



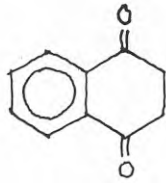
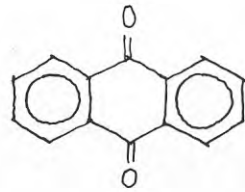
benzo-

nafto-
hydroxikinon

anthra-

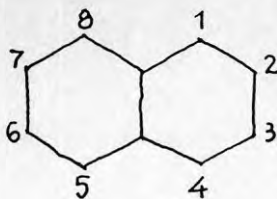
oxidation
reduktion

benzo-

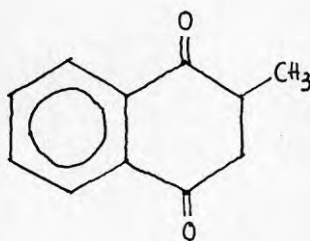
nafto-
kinon

anthra-

Fig 36. Hydrokinoner och kinoner



a. Sifferbeteckning av hörnpunkter



b. Menadion, Vitamin K 3, 1,4-2 metylnaftokinon

Fig 37. Systematisering av naftokinoner och liknande ämnen, exempel Menadion, Vitamin K 3

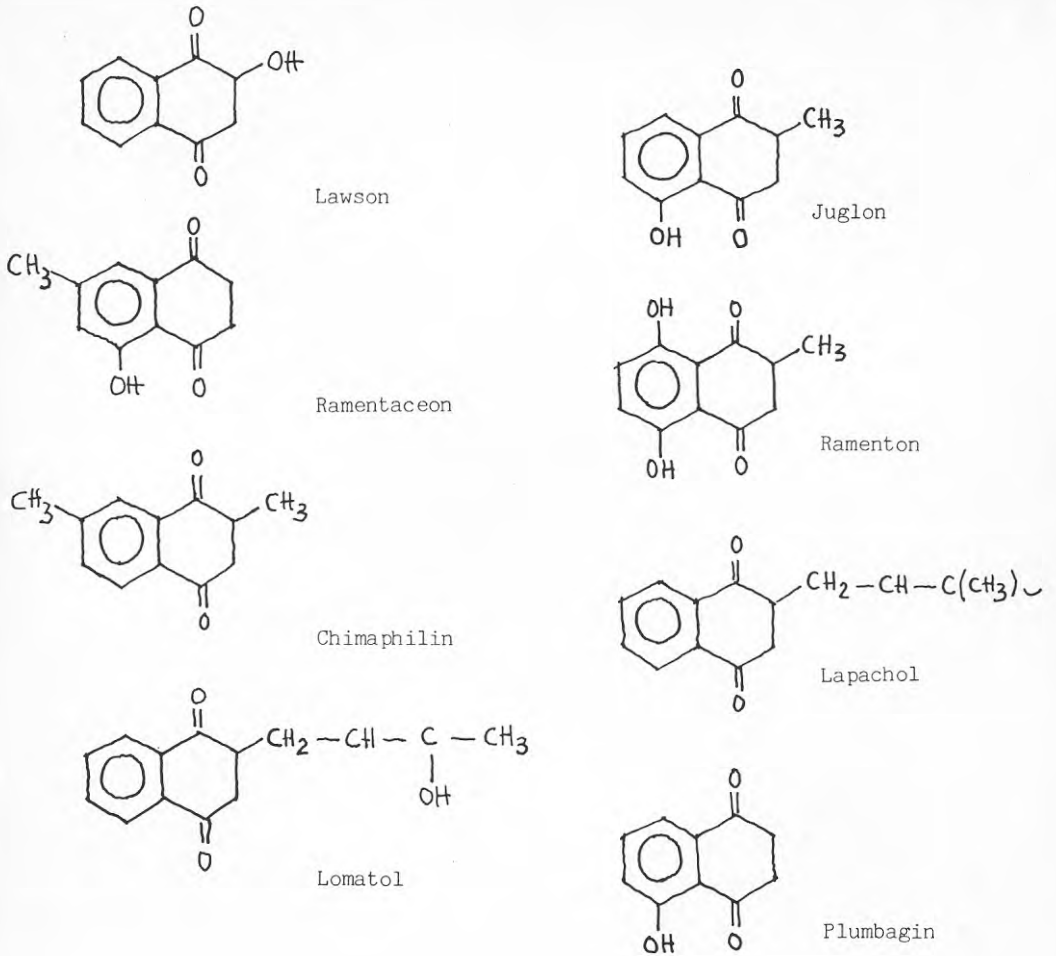
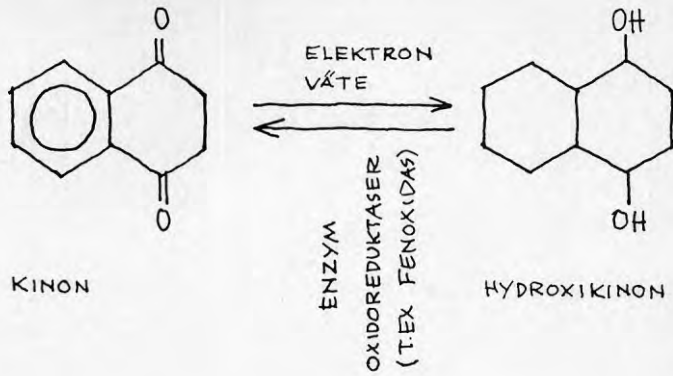


Fig 38 Fungicida naftokononer i växter

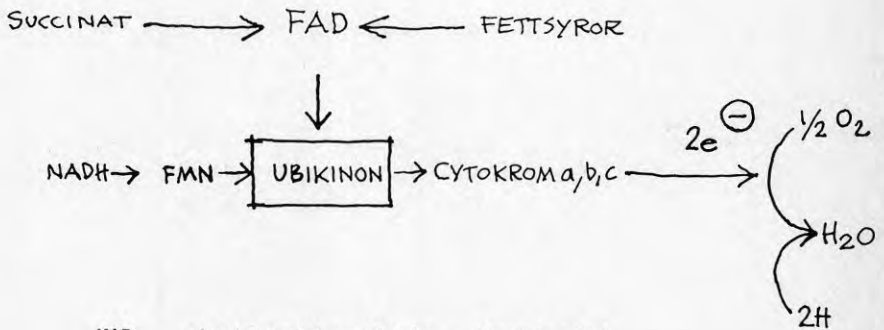
Fig 39 Fungicida naftokinoner i växter

a)



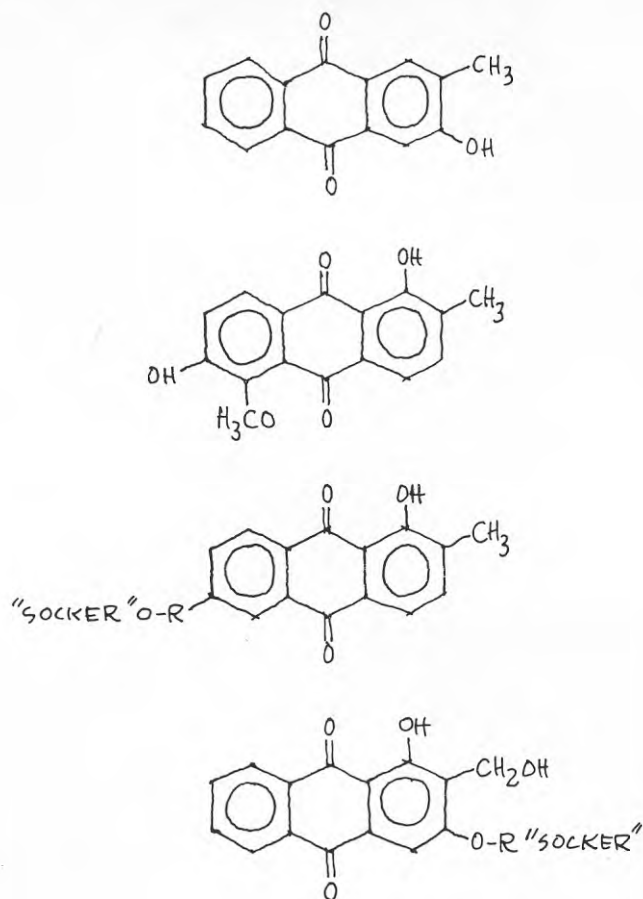
och ett liknande sammanhang mera sofistikerat ..

b)



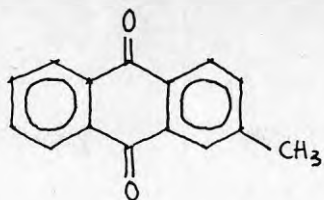
NAD	nicotinamid - adenin - dinukleotid
NADH	nicotinamid - adenin - dinukleotid (red)
NADP	nicotinamid - adenin - dinukleotidfosfat
FMN	flavinmononukleotid
FAD	flavin - adenin - dinukleotid

Fig 40. Enzymatisk oxidation av naftokinoner

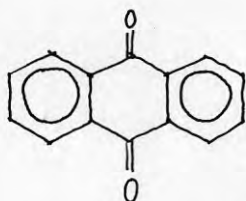


Antrakinoner i växter, afrikansk baljväxt, kornved / 28 /
morinda lucida

Fig 41. Biocida antrakinoner i kärnved av tropiska träd



Tectochinon i teak



Morindon i afrikansk baljväxt

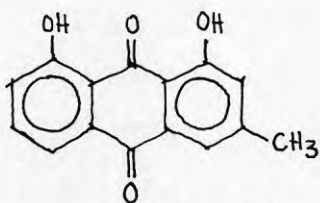
Chrysophanol i *Cassia garetiana*

Fig 42. Antrakinoner och kärnvedsresistens

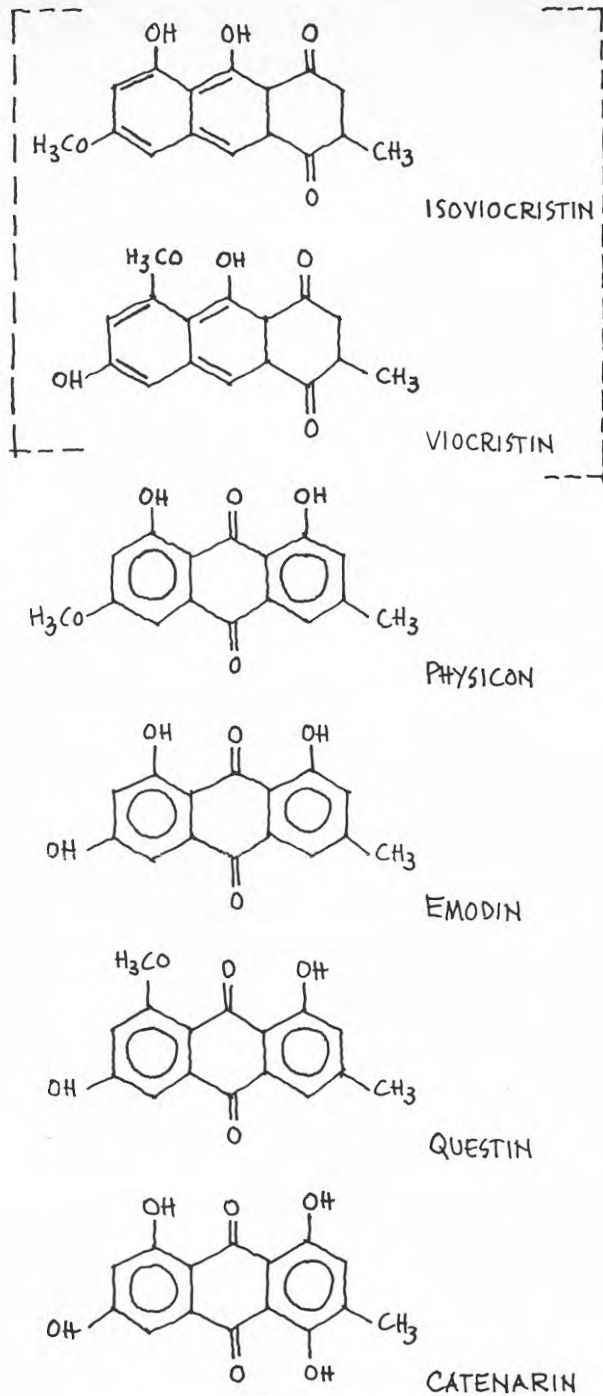
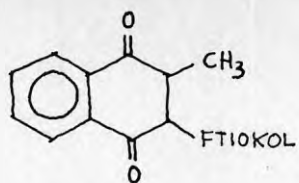
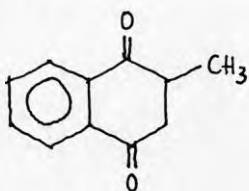
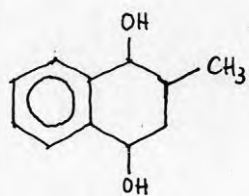


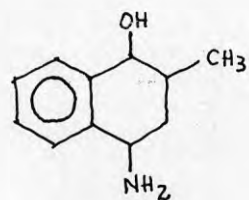
Fig 43. Antrakinoner som biocider framställda av svampar /3/



Vitamin K 1 (Phyllokinon)

Vitamin K 3 (Menadion)
(syntetiskt)

Vitamin K 4 (Menadiol)



Vitamin "K 5"

Fig 44. Några vitamin K

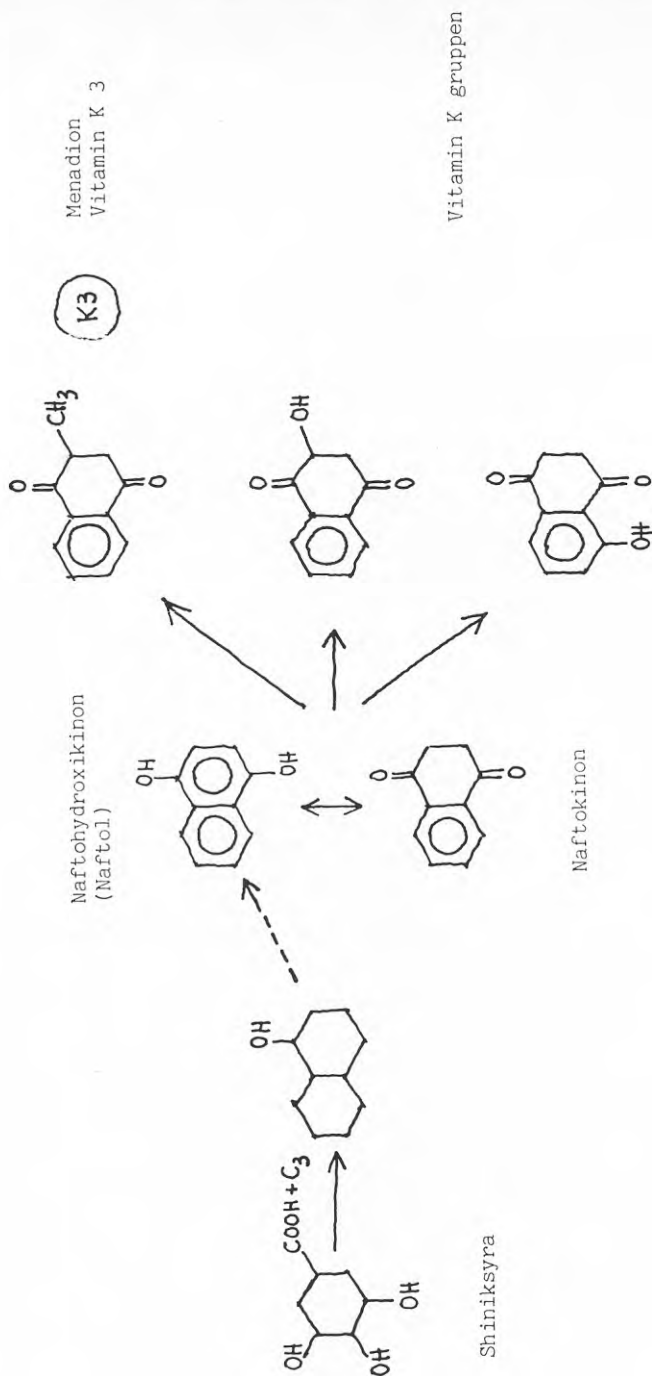


Fig 45. Mycket förenklad redovisning av biosyntesen av vitamin K liknande naftokinoner

(fig 46 finns ej p g a felnumrering)

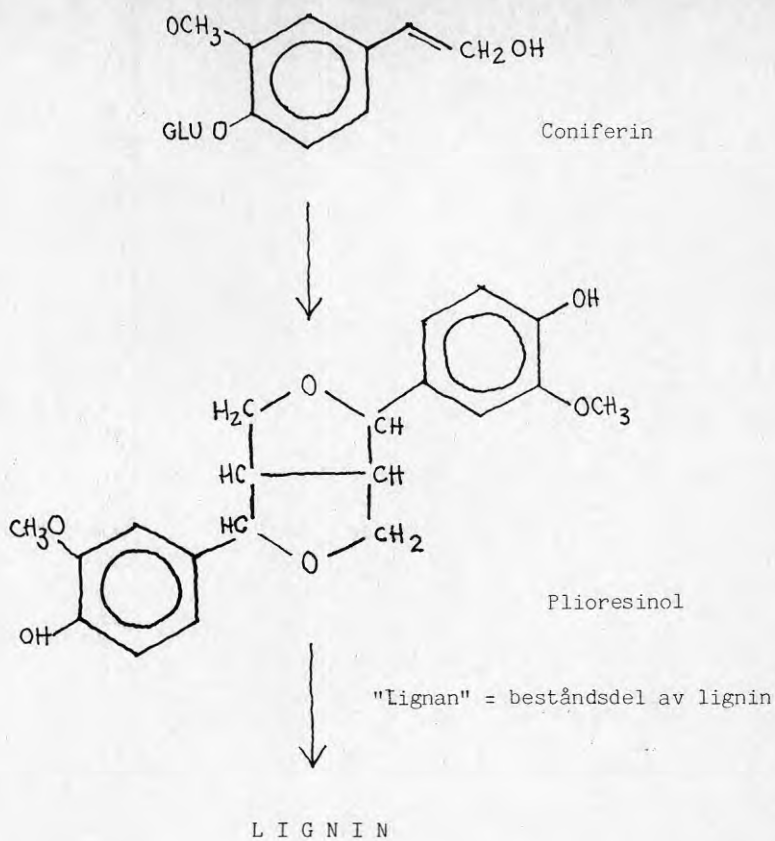
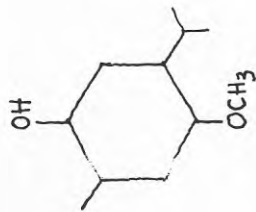
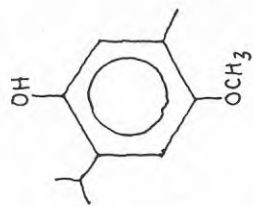


Fig 47. Biosyntes av lignin genom enzymatisk oxidation och enzymatisk koppling, ett exempel

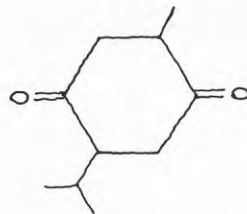
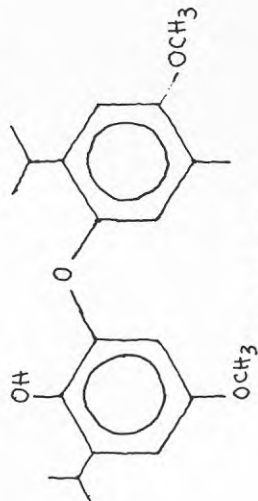


fenoler i splintved
och yngre kärnvod
("terpenoider")

P-METOXITHYMOL

P-MI TOXICARVACROL

Enzymatisk förändring
(fenoxidaser)



polyfenoler i gammal kärnvod

Fig 48. Försvagning av kärnvodsresistens av cederträ vid åldrandet (librocedrus decurrens)

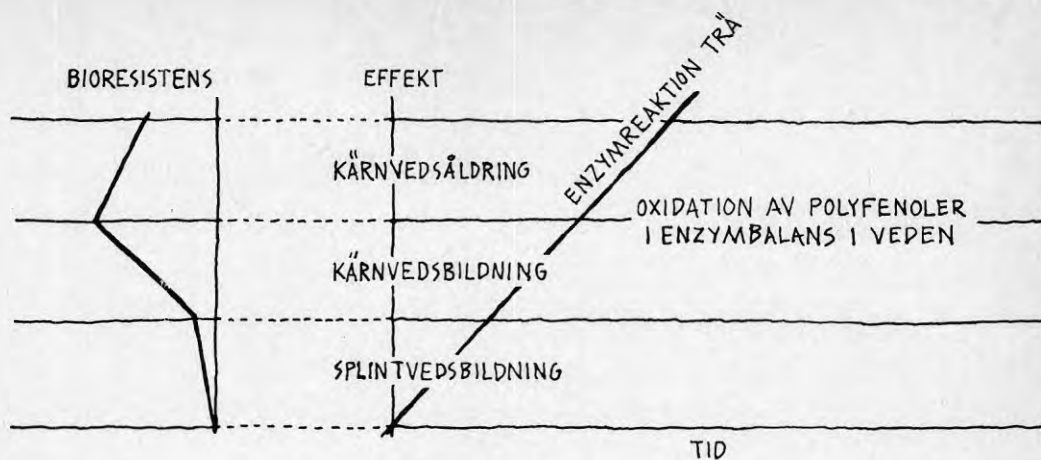


Fig 49 Minskning av kärnvedsresistens genom enzymatisk förändring av kärnvedspolyfenoler genom träenzymer (fenoxidaser)

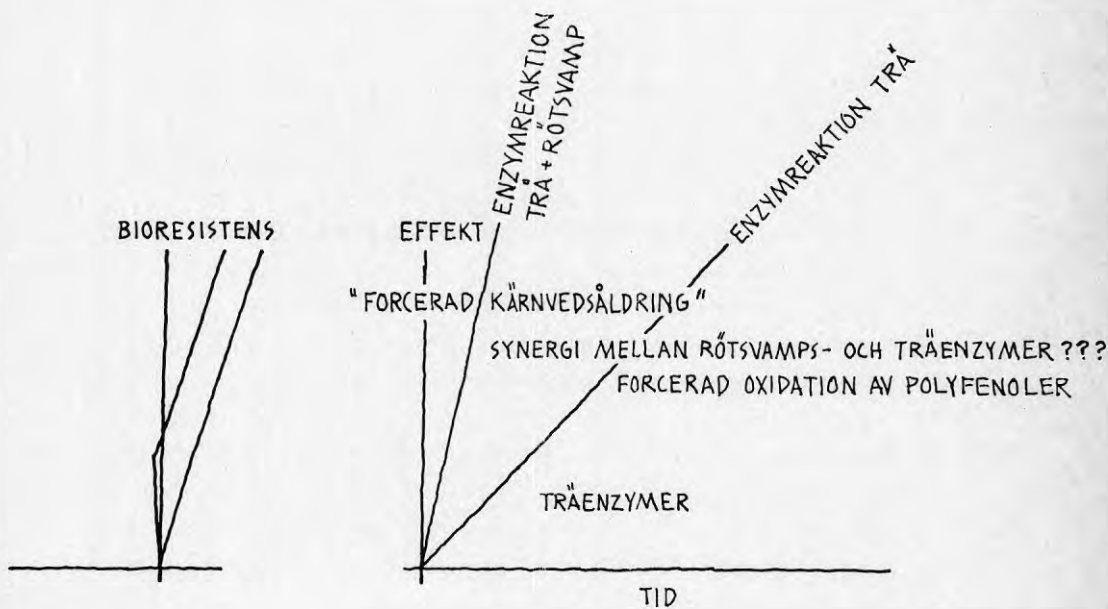


Fig 50 Minskning av kärnvedsresistens till kollaps genom synergistisk enzymatisk förändring av kärnvedsfenoler och lignin genom träenzymer och mikroorganismers enzystem (rötsvampar)

8. Potentiella mögelbekämpningsmetoder

8.1 Bekämpningsstrategier

8.1.1 Ändring av förutsättningar/styrparameter (styrsystem I och II)

Ett sätt att styra enzymatiska processer i gynnsam riktning är att ändra processförutsättningen. (Fig 51, 52)

Denna ändring av processförutsättningen medför indirekt även, att man försvagar organismernas möjlighet att kompensera för den ogynnsamma processförutsättningar.

Enzymer har ytterst snäva funktionsramar avseende pH, RH och T (styrsystem I).

Ändrar man pH, RH och T till värden utanför dessa ramar, störs i de flesta fall enzymen irreversibelt.

Även ändringar i systemgeometrin och ytenergiförhållandena styr enzymfunktionen (styrsystem II).

8.1.1.1 Ändring av pH

Ändring av pH är, åtminstone på substrattytor, lätt att åstadkomma med mer eller mindre sofistikerat sammansatta kemikalier.

En ändring av pH-värdet kan man även åstadkomma genom lämplig lagring av virke, varvid man kan styra pH-värdet (genom fukten). /98/

Sänkt pH-värde försvårar ämnesomsättningen i bakterier.

Bakteriers ämnesomsättning är ibland ett livsvillkor för mögel.

I vissa träslag ökar pH-värdet i stammen inifrån utåt och nerifrån uppåt (fortfarande inom det svagt sura området). /39/

Även bioresistensen avtar på motsvarande sätt.

En kraftig ökning av pH-värdet medför i många fall även en denaturering av vitamin B som krävs för olika svampars växt (coenzym!). /93/

Höjer man pH-värdet radikalt t ex för att motverka mögelförekomst på virke, finns det risk för hydrolys av substratet, som kan vara ett första steg i ett framtida nedbrytningsförlopp, initierat av träförstörande bakterier och svampar (cellulasaktiviteten kan flerdubblas hos bakterier - proteinsyntesen hos fungi kan öka!). /34/

Även ett mögelangrepp kan leda till hydrolys av vissa beståndsdelar i virke och detta genom enzymatisk nedbrytning (amylaser, glukonaser m m).

Det är inte heller betydelselöst med vilka ämnen man höjer pH-värdet. Denatureringen av enzymproteiner kan bli reversibel eller irreversibel, beroende på arten av alkalierna.

Urea och alkaliska hydroxider har t ex således principiellt olika

effekter avseende arten av denaturering. /15, 47, 93, 105/
 Behandling av ett substrat med ammoniak kan medföra att en proteinsyntes effekt på sikt kan flerdubblas. /15/

8.1.1.2 Ändring av RH

Det är i och för sig inte RH som styr processen utan motsvarande ångtryck och motsvarande ytenergi; ytenergin reglerar processen på ytan av substratet och av organismen.

Ett enkelt sätt att ändra RH och ångtryck är att ändra temperaturen.

Ett annat sätt är givetvis att ändra fukttinnehållet i luften.

Ett annat sätt vore att reglera fukthalten genom ämnen, antingen i substrat eller i miljön, som har ett mätnadsångtryck ovanför mätade lösningar som skiljer sig från funktionsområdet för mögelsvampens enzymuppsättning avseende ångtrycket. /116/

Det behöver inte vara ett ångtryck som ligger utanför funktionsområdet.

Det räcker i många fall även att man åstadkommer en förskjutning av RH/ångtryck mot lägre enzymprestanda.

Det bör påpekas, att fukthalten i substratet i princip är betydelselös för förekomsten av mögelsvampar.

Det är fukthalten/ångtrycket i miljön och motsvarande ytenergi på mikroorganismen.

Det är inte den relativa fukthalten RF utan ångtrycket som är det essentiella i sammanhanget.

8.1.1.3 Ändring av temperatur

Ändring av temperaturen kan ske på konventionellt sätt.

(En olämplig s k torkningstemperatur kan öka enzymaktiviteten!!!)

Ändring av temperaturen medför en ändring av RH, egentligen av ångtrycket.

En ändring av ångtrycket kan resultera i förändrade villkor för avdunstning av flyktiga organiska syror (ättiksyra och liknande) med en ändring av pH som följd. /98/

RH, T och pH kan samverka i någon form av kybernetisk reglerkrets.

8.1.1.4 Ändring av systemgeometrin/systemstrukturen (styrssystem II)

Processer med vätske- och gasfaser inblandade kan styras och regleras genom att ändra systemgeometrin. (Fig 52)

Det enklaste sättet är att ändra porstrukturen/volymen i substrat och organism (membran).

Ett bland många andra sätt är att ändra viskositeten och ytspänningen av näringsvätskorna. /97/

Ett annat sätt är att ändra yt/gränsspänningen av substratytan.

Förmodligen innebär en ändring av ytspänning av vätskor, innehållande näringsämnen, eller av filmer i form av fuktadsorbat på organismers membran en ändring av den s k ZETA-potentialen - en ändring av ytornas elektriska laddning.

Nonjoniska tensider ökar vissa enzymaktiviteter (cellulassyntes)

/60/ och katjoniska tensider (invertsåpor) är enzymgifter. /71/

I princip innebär dessa åtgärder ett ingrepp i relationen mellan förekommande diffusions- och reaktionsförlopp. /99/

Detta betyder, att man ändrar förutsättningarna för nedbrytning av substrat och förutsättningarna för transport genom membraner.

8.1.2 Reglering av processer genom inhibition

Enzymatiskt reglerade processer kan inhiberas genom att denaturera själva enzymen.

Denna inhibition skulle kunna åstadkommas genom att förstärka organismens egna reglermekanismer för enzymatiska processer. (Fig 54)

Denna styrning kan åstadkommas genom att förstärka substratets motståndskraft, dvs öka substratets koncentration av förekommande inhibitorer. (Fig 55) /53/

Denna styrning av inhibitionen kan även åstadkommas genom symbiotisk växelverkan mellan konkurrerande organismer. (Fig 56) /23/

Men även begränsad biocid artspecificitet förekommer (jäst). /96/

En inhibition kan åstadkommas syntetiskt genom att tillföra "icke naturliga" inhibitorer. (Fig 59)

Inhibition av enzymer är i princip en denaturering av proteiner.

Inhibition av proteaser som proteinnedbrytande enzymer kan således ha en indirekt effekt, nämligen att proteiner i substratet denatureras. (Fig 59)

Om detta är en positiv effekt eller negativ effekt (framställning av aminosyror) måste bestämmas från fall till fall. (Fig 56)

En annan indirekt effekt av enzyminhibition kan vara att proteiner i cellmembranen denatureras, så att membraneffekten ändras och osmosförloppet genom membranen ändras. (Fig 59)

8.1.3 Ändring av effekter

I ett system av biologiska delprocesser är i många fall effekten av en delprocess förutsättningen för en annan delprocess.

Dessutom kan effekten av en process, resultatet av en process, genom någon form av feedback ändra processförutsättningarna eller ändra förutsättningarna för processens styrning.

Många bioprocesser består av en mängd delprocesser i mer eller mindre reglerade looper - kedjan är inte starkare än den svagaste länken. Det räcker att inhibera en delprocess (med ett i och för sig inte skadligt resultat) för att få ett helt processsystem (med skadlig effekt) i obalans. (Fig 57)

8.1.4 Resultatkosmetik

Reviderar man enbart resultatet av en skadlig process, så är detta i detta fall bioteknisk kosmetik.

Detta gäller i synnerhet om man kamouflerar optiska effekter.

Metoden blir ännu mera kosmetisk, om behandlingsresultatet är reversibelt.

En sänkning av RH med syfte att ändra livsvillkoren för mögel och minska förekomsten av illaluktande omsättningsprodukter kan vara en typisk kosmetisk åtgärd.

En sänkning av RH innebär, att man inte kan känna någon lukt i torr luft.

Näsans slemhinnor fungerar inte lika bra som luktreceptorer.

8.2 Biologiska bekämpningsmetoder

8.2.0 Allmänt

Biologiska bekämpningsmetoder är sådana metoder som baserar sig på processer eller använder sig av ämnen som förekommer i naturen.

Man skulle även kunna beteckna syntetiserade metoder eller syntetiserade preparat, som liknar de i naturen förekommande, som biologiska bekämpningsmetoder och -preparat.

8.2.1 "Killing", antagonism

Med "killing" betecknas en bekämpningsmöjlighet, som går ut på att förstöra skadliga organismer genom andra organismer.

Detta kan ske på så sätt att dessa killerorganismers ämnesomsättningsprodukter är gifter för skadliga organismer. (Fig 58)

Detta kan ske genom att killerorganismen - eventuellt enzymatiskt - ändrar substratets egenskaper.

Detta kan ske på så sätt att killerorganismen ändrar styrparametern för enzymatiska processer.

Detta kan ske genom att skadliga organismer utgör näringssubstrat för killerorganismer.

Mögel skulle kunna - åtminstone hypotetiskt - bekämpas med bakterier (och virus???) och hypotetiskt även insekter.

8.2.2 Symbioseffekter, antagonismeffekter

Bekämpning av mikroorganismerna på ett biologiskt sätt är möjlig genom att förstärka eller blockera vissa parametrar för styr- och reglerfunktioner i processsystemet för symbioser, symbiosen blir en antagonism. (Fig 58) /23/

8.2.3 Naturliga biopreparat

Bekämpning av mikroorganismer är möjlig med hjälp av enzyminhibitorer. Sådana förekommer i substrat, i organismen eller i symbiosorganismerna. Vid syntetisk framställning av dessa preparat skulle de - enzymatiska - processerna kunna användas som förekommer i naturen.

Preparat kan framställas av naturämnen genom t ex bearbetning, såsom extraktion, pulverframställning och liknande.

Dessa naturliga biopreparat framställs som regler"medel" i processer eller som försvarsämnen.

De framställs genom bakterier, svampar, växter och djur.

Ett speciellt sätt att framställa naturliga biopreparat i substratet är att på något sätt forcera kärnvedsbildning i växter och detta samtidigt med andra pågående bioprocesser. (Fig 63)

Cyniskt uttryckt: Kärnvedsbildningen kan forceras, bioresistensen kanske förbättras genom några av bioprocesserna som leder till skogs-
död.

8.2.4 Syntetiska biopreparat

Så snart den kemiska sammansättningen och det fysikaliska verknings-sättet av biokemiska skydds- och regleringsämnen har kunnat fastställas, kan dessa ämnen eller närbesläktade ämnen eventuellt även framställas syntetiskt.

8.3 Aktiva preparat /79/

Aktiva preparat för mögelbekämpning kan vara naturliga fungicider. Aktiva preparat för mögelbekämpning kan vara syntetiska/tekniska preparat med en struktur och ett verknings sätt liknande naturliga fungicider.

Det finns än så länge inga mögelspecifika träskyddspreparat. /41, 141/

8.3.1 Kinoner, garvämmen (Fig 59)

Som aktiva behandlingspreparat föreslås kinon- och fenolderivat. Många kinoner, fenoler och deras derivat är biocider, de inhiberar enzymatiskt katalyserade processer.

De fungicida effekterna av vitamin K-gruppen är dokumenterade. /124/

Vitamin K3 är en syntetisk biokemisk biocid/fungicid. (Fig 60a)

Vitamin K3 kan användas till mögelbekämpning.

Vitamin K3 kan t ex framställas industriellt.

I litteraturen finns uppgifter att vitamin K3 är effektiv i koncentrationer av delar av gram/m² - priset bör således inte avhålla från användning (storleksklassen av värdelös tryckimpregnering). /124/

En eventuell nackdel med användning av naftokinoner som fungicider är, att dessa gulfärgar substratet.

Denna färgning skulle kunna användas som signaleffekt för en utförd behandling.

Industriellt framställda vitaminer K3 har namnet menadion.

Som alternativ till behandlingen med vitamin K3 skulle man även kunna tänka sig behandling med den s k naftolen, dvs den icke oxiderade menadiolen, som har OH-grupper i 1- och 4-ställning i stället för O. Detta med hänsynstagande till att oxidation i virket är möjligt: Det finns oxidaser i virket från splint- till kärnved. (Fig 60b)

Vitamin K3 används i livsmedel som konserveringsmedel (patent).

Dessa naftokinoner, naftohydroxikinoner, naturliga eller syntetiska, företrädesvis menadion, dvs vitamin K3, kan vid behov kombineras med garvämmen eller med garvämmesliknande preparat, kanske flervärldiga fenoler. /53/

8.3.2 Alkoxisilaner (Fig 59)

K-vitaminer är fettlösliga.

De måste lösas i organiska lösningsmedel.

De kan lösas i alkohol - eventuellt i alkohol/vattenblandningar.
Mögel angriper virke ytligt.

Vätskeformiga behandlingspreparat måste ha låg ytspänning och hög krypförmåga.

Ett preparat, som uppfyller dessa krav och samtidigt är fungicid, är alkoxisilanerna.

Dessa alkoxisilaner kan fås att polymerisera. (Fig 61)

Polymerisatet förstärker virket mekaniskt. /102/

Polymerisat kan även effektivt omsluta enzym (makro-)molekyler - det räcker om de stör effekten av deras aktiva centra.

Oligomera silaner blockerar rörelseförmågan och deformationer av stora proteiner/enzymer.

Till dessa alkoxisilaner kan hydrofoba grupper kopplas. /"9", 102, 5/
Substratet blir vattenavvisande, ytenergin i systemet, "skadeorganism-substrat" ändras. Fig 62) /34, 35, 83/

Total hydrofobering av en yta är ett ytterst effektivt bekämpningsmedel mot mikroorganismer, den för överlevnad och näringsupptagning erforderliga kontakten mellan organism och fukthaltigt substrat kan försvåras.

Alkoxisilanerna måste hydrolysera, kondensera och polymerisera. (Fig 61, 62)

Hydrolys kan åstadkommas av sura och basiska reaktionsvillkor.

Virke är svagt surt, detta skulle kunna räcka till polymerisation av alkoxisilanerna.

Vissa behandlingsstrategier förutsätter alkalisk miljö, även detta befrämjar hydrolys.

Hydrolyshastigheten kan ökas genom tekniska katalysatorer, konventionella polymerisations- och hydrolyskatalysatorer.

(Det har tidigare aldrig diskuterats hur denna hydrolys eventuellt kan åstadkommas genom enzymatiskt katalyserade reaktioner!!!)

Kostnaden för alkoxisilaner som behandlingspreparat är överkomliga.

8.3.3 Lösningsmedel

Såväl K-vitaminer som alkoxisilaner kan lösas i alifatiska och aromatiska lösningsmedel.

8.3.4 Tensider, ytaktiva preparat

Ytaktiva preparat kan ha biocid verkan i kombination med vatten (kappillärvatten eller kondensfukt, katjoniska tensider). /71/

Tensider kan dock användas till att emulgera blandningar av kinoner, alkoxisilaner och organiska lösningsmedel i vatten.

8.3.5 Salter

Vattenlösliga ämnen kan användas till att fixera den relativa fukthalten i en miljö på en viss nivå. /116/

Man kan således influera livsbetingelser för mikroorganismerna genom lämpligt val av RH/ångtryck.

Salterna ändrar även osmosförutsättningarna för cellmembranens funktion. Näringsämnen transporteras lösta eller suspenderade i vatten.

Vattenlösningar av salter och andra ämnen ändrar mätnadsfukthalten över lösningar.

Lösningar får dessutom andra ytspänningar och gränsspänningar än rent vatten.

Detta betyder, att den rena materialfuktfysiken med "rent vatten" inte är relevant, när det gäller lösningar i vatten.

Detta betyder, att organismer har en annan fuktfysik än icke vattenlösliga byggnadsmaterial.

Det osmotiska verknings sättet för saltlösningar eller för vätskefaser, innehållande stora molekyler, kan styras genom salthalten och genom saltarten eller genom egenskaperna av det lösta eller suspenderade ämnet. /116/

Konserveringsmetoder med hjälp av saltning är kända från livsmedelskemin. /116/

Redan under medeltiden har man skyddat pannån till tavlor genom att använda havsvattendränkt virke.

T ex koagulerar natriumklorid äggvita och fuktstabiliserar virke hygroskopiskt.

8.4 Preparatform

8.4.1 Aerosoler

Alkoxisilanerna har ytterst låg ytspänning.

Alkoxisilanerna har ytterst lågt ångtryck, partikelstorleken/droppstorleken kan bli liten - aerosoleffekten/spridningseffekten är stor. Aerosolen är en effektiv behandlingsform i framför allt slutna processer.

8.4.2 Lösningar eller koncentrat

Lösningen av K-vitamin i alkoxisilaner kan användas i koncentratform,

om man vill uppnå större mängder av mer eller mindre massiva polymerer.

En blandning av vitamin K och alkoxisilanerna kan dock även utspädas i alifatiska och aromatiska lösningsmedel, varvid de alifatiska lösningsmedlen kan innehålla begränsade mängder vatten.

8.4.3 Emulsioner

Blandningar av vitamin K och alkoxisilaner och eventuella organiska lösningsmedel kan emulgeras i vatten.

Det är inte omöjligt att så små mikroemulsioner kan framställas.

Emulgering i vatten medför ekonomiska fördelar.

Även suspensioner kan framställas genom polymerisation i emulsionen, varvid lämpliga polymerisationskatalysatorer skall användas.

Emulgatorn är ett ytaktivt ämne, som vid lämpligt val av preparat kan verka membranenerande.

8.4.4 Pulver

Aktiva preparat kan ges pulverform.

Aktiva preparat har nämligen en viss distansverkan.

På det enklaste sättet kan dessa pulver framställas genom att ett mer eller mindre inert material ges ett överdrag av aktiva preparat. Detta kan ske på många olika sätt, t ex blandning av aerosoler med pulverformigt material.

Vid framställning av sådana pulver har kalk, gips, stensmjöl och liknande preparat använts.

Pulverformiga material kan även framställas genom polymerisation och blandning av alkoxisilaner med K-vitamin, antingen genom polymerisation och sönderdelning av den fasta massan eller genom suspensionsbildning.

För framställning av dessa polymerisatpulver finns det en känd teknik.

Ett annat sätt är att dränka gelformiga ämnen med blandningar av vitamin K/silan och sönderdela den erhållna massan.

Ett lämpligt gel är de så kallade aerogelerna, som framställs ur alkoxisilanerna i en autoklavprocess.

Aerogeler har en ytterst stor specifik yta och ger vid sönderdelning ytterst små partiklar.

En fördel med pulverformiga aktiva preparat är att de kan avlägsnas och att de inte gulfärgar substratet.

8.5 Behandlingsmiljö

Applikationen av potentiella behandlingspreparat kan kombineras med val av lämpligt behandlingsklimat, såsom styrning av pH-värde, fukthalt och temperatur.

8.6 Behandlingsteknik, exempel

8.6.0 Allmänt

Kombinationsmöjligheterna mellan aktiva preparat, hjälpmedel och transportmedier är många.

Syntetisk inhibition av virke kan kompletteras och kanske synergistiskt förstärkas genom i virket befintliga men inte tillräckligt effektiva naturliga inhibitorer.

Det betyder, att det aktiva preparatet kan användas i många sammanhang. Applikationstekniken är kända arbetsmetoder som doppning, pensling, sprayning, tryckimpregnering och liknande.

Härvid några exempel.

8.6.1 Virkesskydd i skogen

Ändrä och sår i trä åstadkommet under hanteringen fram till sågverk behandlas som emulsioner.

8.6.2 Utomhusnickerier

Ändräet i utomhuskonstruktioner kan polymerförseglas och hydrofoberas med blandningar av alkylalkoxisilaner/alkoxisilaner och vitamin K.

8.6.3 Färger

Till en del lösningsbaserade färger kan blandningar av alkylalkoxisilaner och vitamin K tillsättas, dels för att skydda själva färgen mot mögel, dels för att skydda det behandlade virket.

Vid emulsionsfärger finns risken att vissa beståndsdelar i färgen (vätmedel) attraherar fukt och skapar lämpliga fukthalter för svampväxt. Flurider kan öka enzymeffekten (cellulaser) hos rötsvampar.

Även i emulsionsfria, lösningsmedelsbaserade färger kan blandningar av alkoxisilanerna och vitamin K inemulgeras eller lösas som fungicid. I samband härmed skulle man kunna ifrågasätta, vilken effekt antioxidantia i konventionella färger och ytbehandlingspreparat har på effekten av naturliga virkesskyddsmedel.

Reduceras dessa sedan genom antioxidantia till preparat med mindre eller obefintlig effekt?

8.6.4 Fungicida miljöer vid trälagring och torkning

Virket kan lagras i fungicida miljöer.

Härvid skulle en dimma, en aerosol av vitamin K, löst i alkoxisilaner, kunna användas.

Härvid måste brandrisken beaktas.

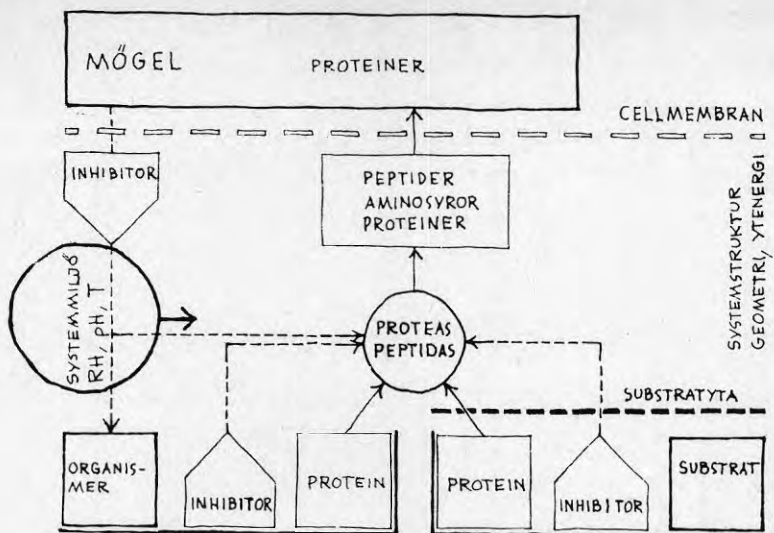
Alkoxisilanerna brinner, men deras flampunkt är förhållandevis hög.

Man borde kanske undersöka möjligheten att i så fall använda sig av aerosoler av mikroemulsioner (???)

Även vid användning av konventionella emulsioner undvikes brandrisken.

Härvid skulle pH, RH och T i behandlingsmiljön kunna optimeras.

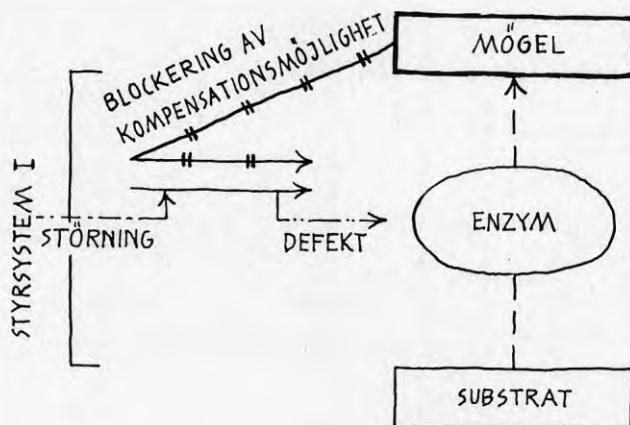
Det finns möjligheter att arbeta med några av de aktiva preparaten i ång- eller aerosolform i den optimerade uppsättningen av RH, T och pH.



a. Ändring av styrparameter I

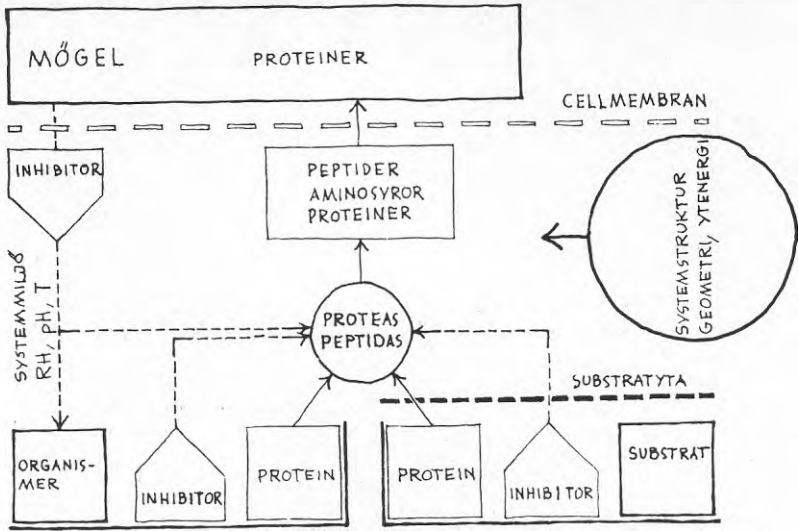
Ändring av funktionsområde

Inskränkning av enzymprestanda



b. Inskränkning av funktionsområde

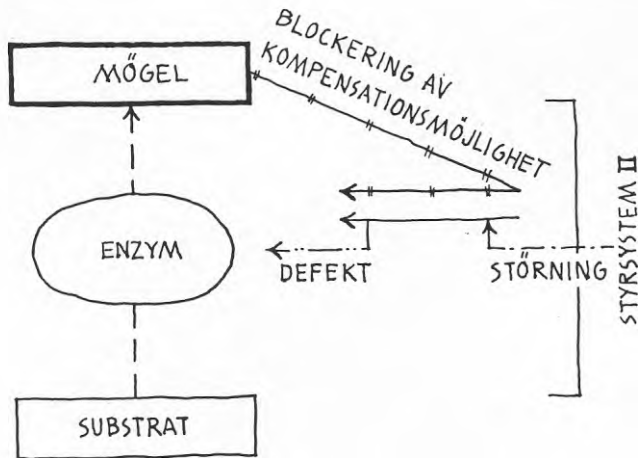
Fig 51. Mögelbekämpning genom processtyrning I



Ändring av styrparameter II

- Vätning
- Hydrofobering
- Porfyllning
- Ytbehandling
- Viskositetsändring
- Tensider
- Alkoxisilaner

a. Ändring av membranprestanda, substrategenskaper, transportförlop



b. Ändring av systemstruktur

Fig 52. Mögelbekämpning genom processtyrning II
(fig 53 finns ej pga felnumrering)

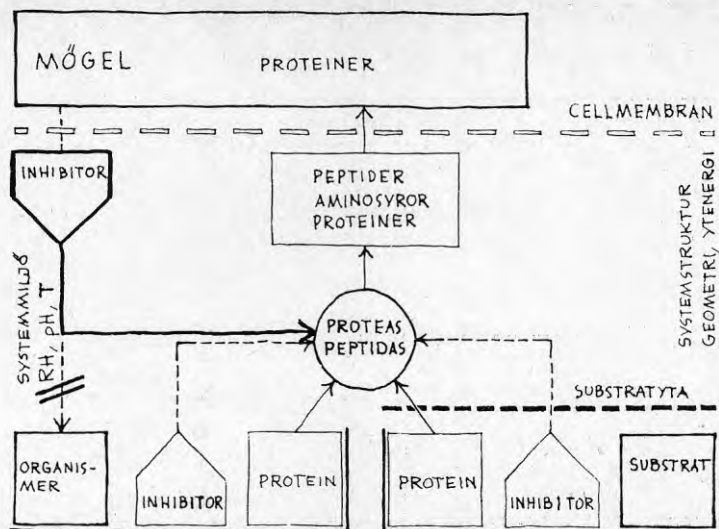


Fig 54. Störning av reglersystem
Styrning av "egeninhibition"

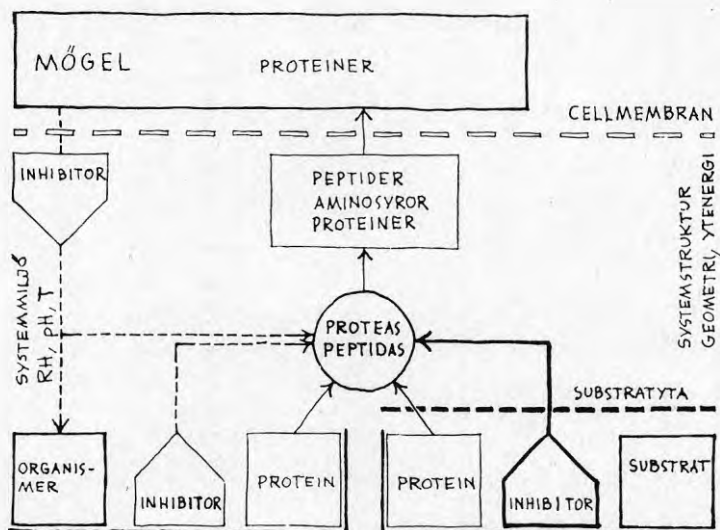


Fig 55. Störning av reglersystem
Ökning av substratinhibition

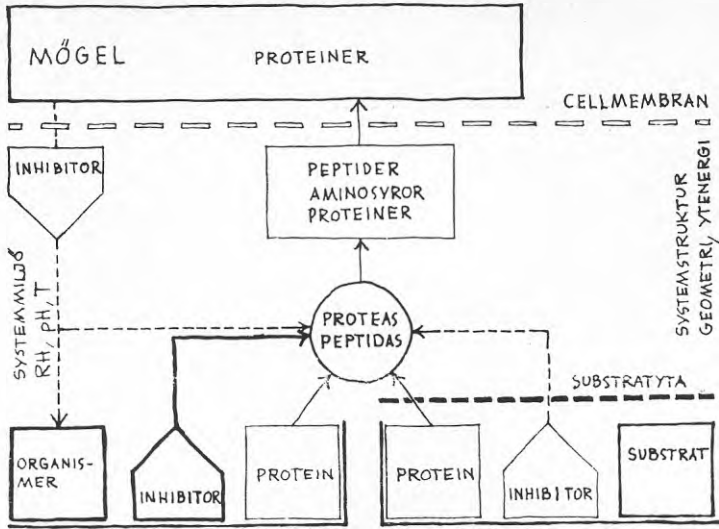
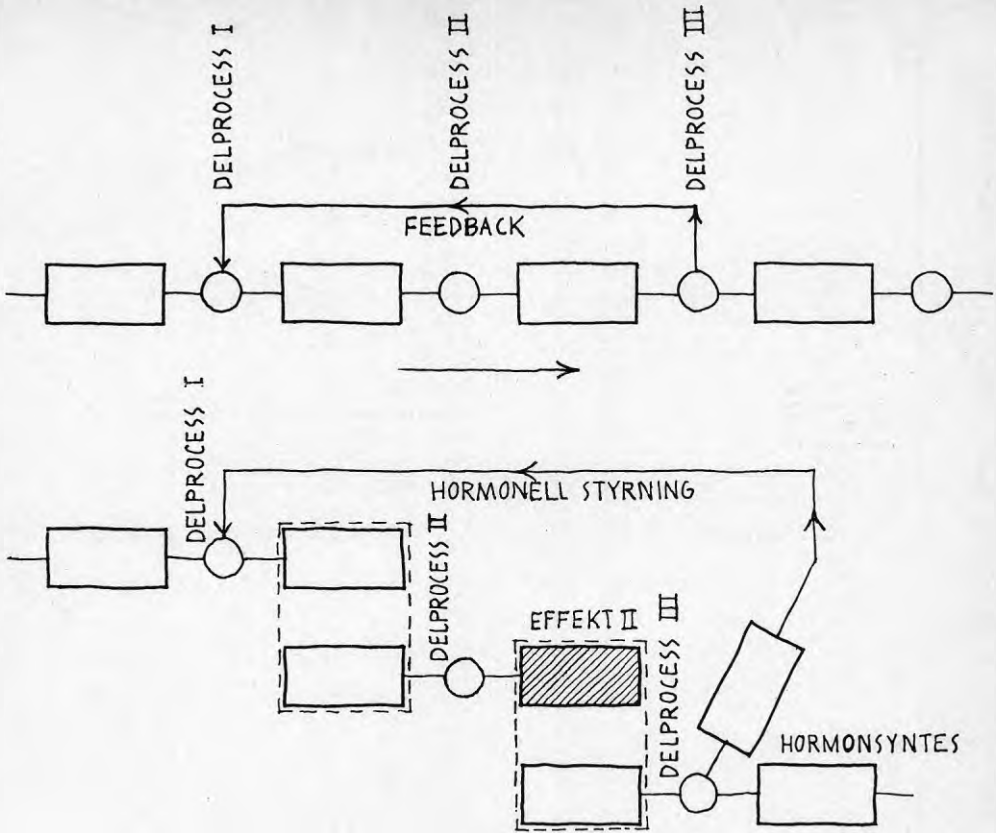


Fig 56. Styrning av reglersystem genom antagonister eller genom påverkade symbiospartner



ELIMINATION AV EFFEKT II BLOCKERAR DELPROCESS I

Fig 57. Partiell processreglering med totaleffekt, ett exempel

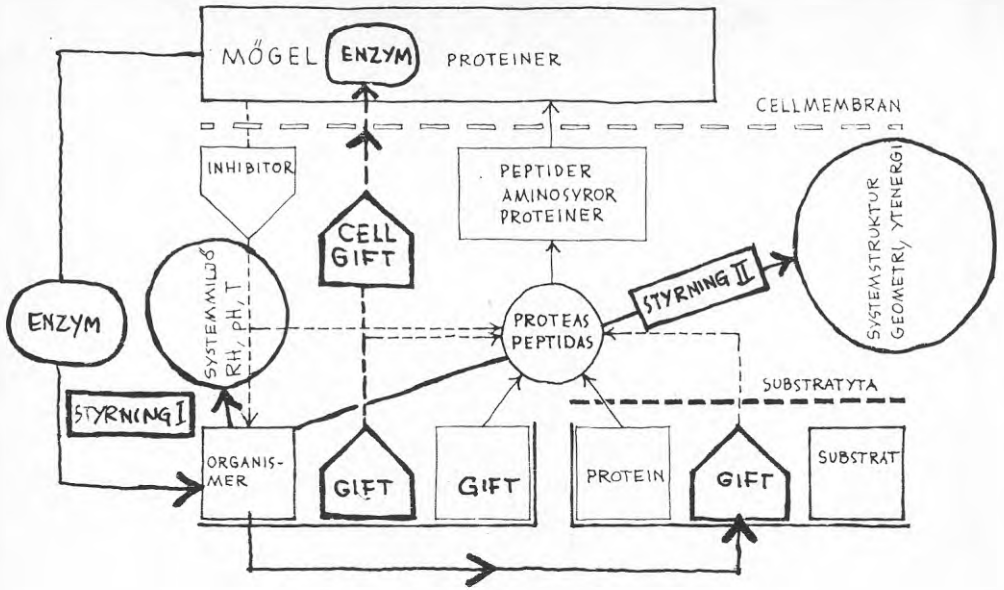


Fig 58a. Killing genom antagonister

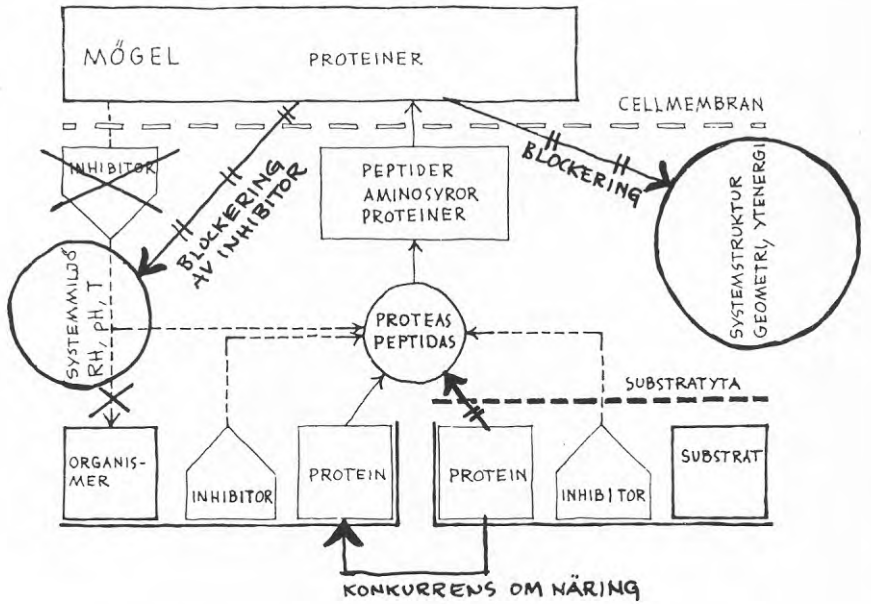


Fig 58 b. Störning av symbios

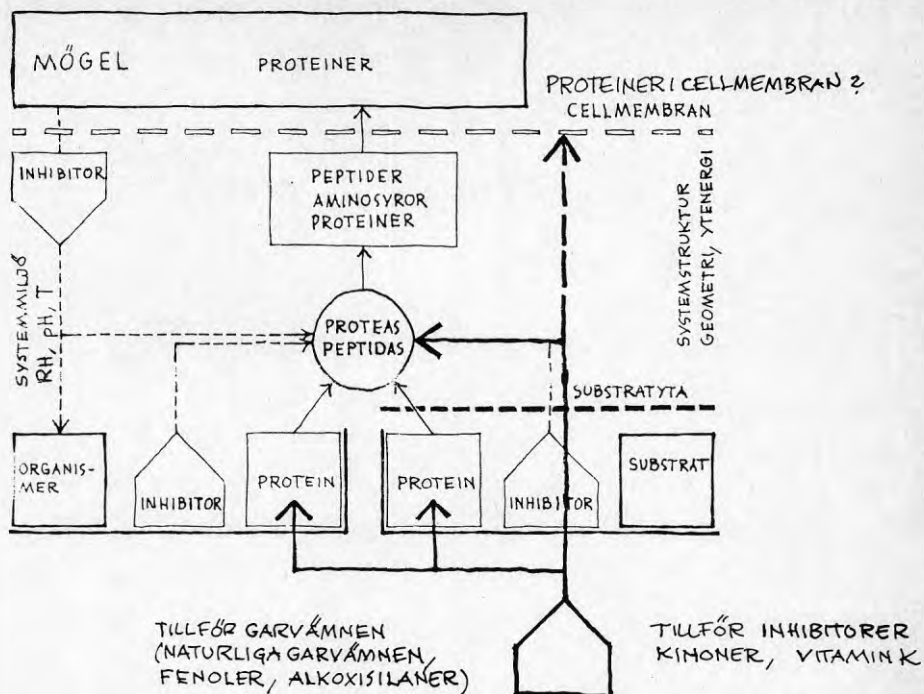


Fig 59. Partiell processreglering genom behandling av substrat

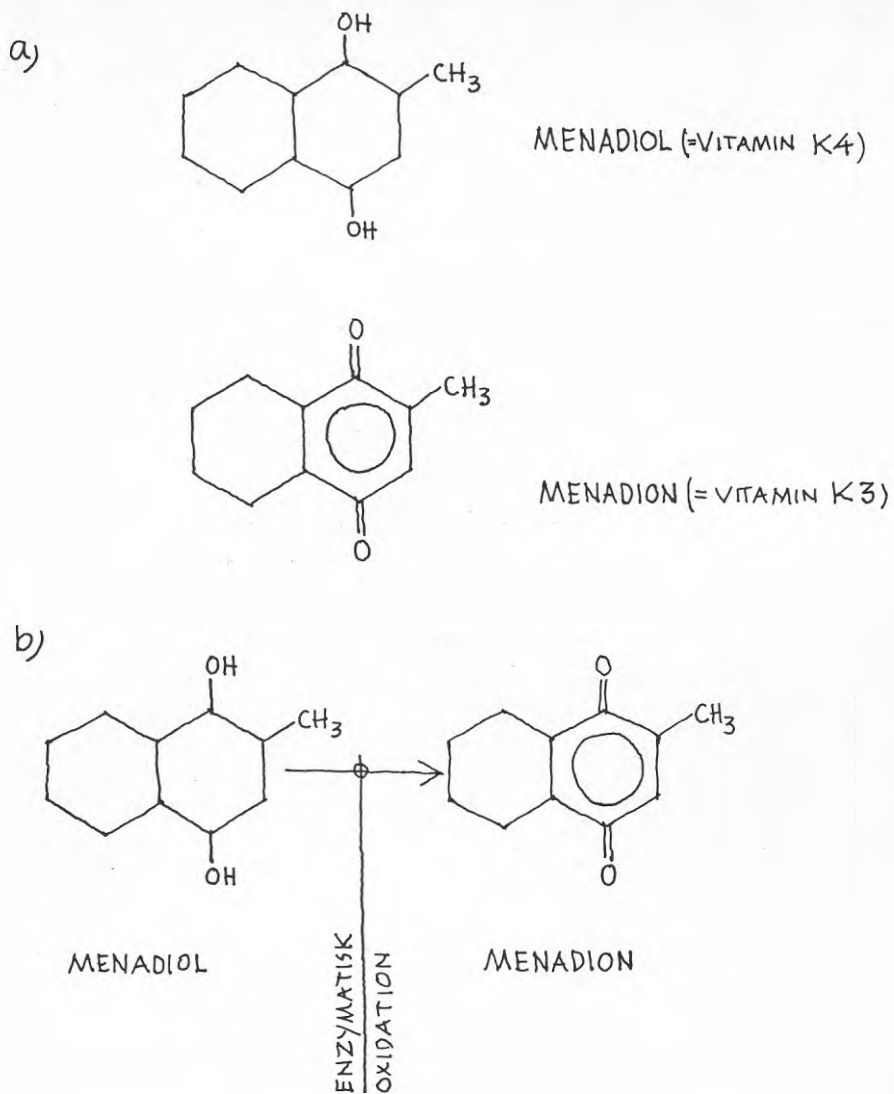
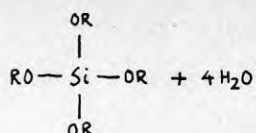
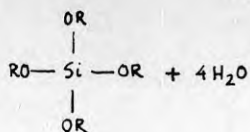
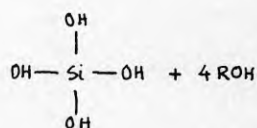
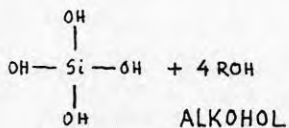


Fig 60. Val av aktivt ämne med hänsyn till substratets enzymuppsättning

Tetralkoxisilan
Kiselsyreester
Monomer



Hydrolysis

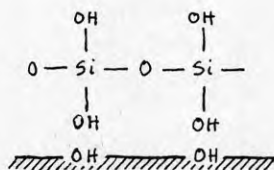


- x H₂O

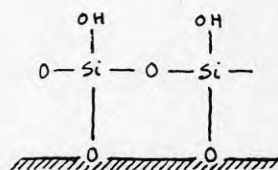
- 4 H₂O

Kondensation
Polymerisation

vattenattraherande yta (hydrofil)

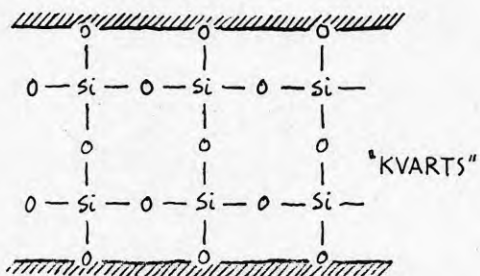


fysikalisk bindning



kemisk reaktion

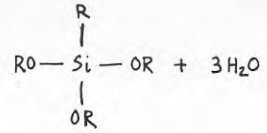
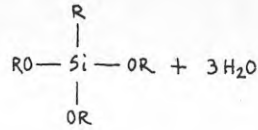
till substratet



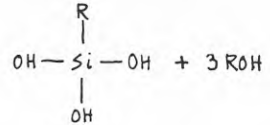
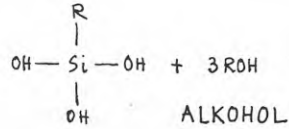
förstärkande porfyllning med kiselsyregel

Fig 61. Modifiering av virke med alkoxisilaner
(förstärkning, garvning, denaturering) /102/

Alkylalkoxisilan
Monomer

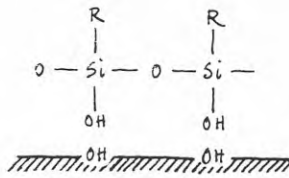


Hydrolysis

- x H₂O- 3 H₂O

Kondensation
polymerisation

vattenavvisande yta (hydrofob)



fysikalisk bindning

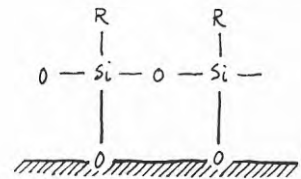
kemisk reaktion
till substratet

Fig 62. Modifiering av virke med alkylalkoxisilaner
(hydrofobering, denaturering) /102/

9. Besiktningsrutiner och kontrollåtgärder

9.0 Allmänt

Ett mera systematiskt "processtekniskt" synsätt på mögelangrepp av virke skulle ge möjlighet att precisera några relevanta kriterier, dels för mögelrisk och dels för ett lyckat behandlingsresultat.

9.1 Substratanalys

Substratsammansättningen är en indiktation om risk för mögelkontamination föreligger.

Mögelrisken föreligger om proteinhalt, eventuellt socker och stärkelsehalt, överstiger kritiska värden.

Risker föreligger om pH i substrat och RH/ångtryck i miljön ligger inom ett visst kritiskt område.

(Fukthalten i virket tycks vara ointressant!) /141/

Om det är ett syfte med behandlingen att förändra förutsättningar för mögelangrepp i substrat, kan motsvarande undersökning göras efter behandlingen.

För att kvalitativt kunna påvisa förekomsten av proteiner använder man sig av två speciella standardförfaranden.

1. Ninhydrinreaktionen

Om man värmer aminosyror, peptider och proteiner tillsammans med en utspädd ninhydrinvattenlösning uppstår blåviolett färgning.

2. Biuretkreaktionen

Om man till en alkalisk äggvitelösning sätter några droppar kraftigt utspädd koppar(II)sulfatlösning uppträder en röd-blåviolett färg.

Denna färgreaktion uppträder vid förekomst av proteiner och peptider.

9.2 Enzymaktivitet

Kan vid angrepp på substrat genom mikroorganismerna mögelbakterier och jäst konstateras, skall deras enzym uppsättning bestämmas!

Om möjligt skall även aktivitetsintervall för dessa enzymer med aktivitetsoptimum bestämmas avseende substratkoncentration, pH-värde, temperatur och relativ fukthalt/ångtryck.

Enzymaktiviteten kan på konventionellt sätt bestämmas genom syreomsättningen i respektive process. /132/

9.3 Kontroll av aktiva ämnen

Kontroll av aktiva ämnen kan naturligtvis göras på kulturer av skadeorganismer.

En kontroll av aktiva ämnen kan göras genom att studera deras inverkan på enzymer.

Några andra möjligheter att testa mögelresistens (kinonhalt) av trä skulle kunna baseras på det faktum, att ljusadsorbitionen i extrakt vid vissa våglängder kan relateras till resistensen. /100?/ (kap 11.10) Även möjligheter att kunna precisera halten av aktiva ämnen med hjälp av fluorescens lär finnas. /53/

9.4 Långtidseffekter av aktiva preparat

Fenol-, kinon- och silikonkemin kan säkert ställa upp med fakta som kan belysa risken för nedbrytning eller för långtidsförsvagning av effekten av de aktuella preparatkombinationerna.

Det hindrar dock inte att man finner accelererade metoder för att testa inhibitionseffekten av preparat utan att behöva gräva ned träpålar utomlands i stora plantager.

Det som skulle kunna undersökas är vilka energiformer som kan denaturera de mindre aktiva preparaten (kanske oxireduktion eller strålpåverkan).

10. Förslag till fortsatt utvecklingsarbete

10.1 Syntetisk kärnvedsbildning (Fig 63)

Kärnvedsbildning är en enzymatisk process.

En bieffekt eller kanske huvudsyftet med kärnvedsbildning är att bilda enzyminhibitorer.

Kanske kan syntetisk kärnved erhållas (kanske enbart på ändträ) genom att enzymatiskt ändra splintved (fenoxidas) eller genom att tillföra syntetiska inhibitorer.

Etylenproduktion i cellen tycks kanske ha en inverkan på kärnvedsproduktionen. /94, 101/

Etylen har funktionen av en hormon.

Reglering av hormonproduktionen sker genom själva etylenmängden.

Etylen produceras i den mängd det behövs - någon form av feed-back. Man skulle kunna tänka sig att styra kärnveds- och splintvedsegenskaper genom etylenlagring.

Kan inte några egenskaper i etylenfolier (katalysatorer eller liknande) störa etylensyntesen i kärnved?

Det har nämligen konstaterats etylensyntes även i döda celler (fenoxidaser!!!). Skulle denna störning kanske sedan inverka på bioresistensen?

10.2 Bekämpning av vedförstörande svampar och insekter

Kan de inhibitorer som kan användas till proteas-, glukonas-, amy-laskatalyserade processer, även användas vid cellulas- och fenoxidas-katalyserade processer, dvs vid rötsvampsbekämpning?

Man har i tyska undersökningar ansett sig kunna konstatera, att gammalt virke (över 150 år), som inte angrips av husbock, luktar vanillin (ett fenolderivat).

Vanillin hämmar cellulaser, i synnerhet tillsammans med fenoxidaser eller peroxider. /52/

Varför skulle inte matsmältningen av insekter, som gnager cellulosa, kunna underlättas med hjälp av cellulaser eller andra enzymer, som skulle kunna inhiberas?

Det skulle inte vara omöjligt att framställa aktiva preparat/inhibitorer mot enzymer och inte mot organismer - den moderna biotekniken ger säkert möjligheter därtill.

10.3 RF/ångtryck

Finns det möjligheter att införa ytenergibegreppet som parameter för att beskriva bioorganismens fuktrelaterade beteende (i stället för RH)?

Det skulle ge möjlighet till andra bekämpningsmetoder än uttorkning/torkning.

10.4 Møgel och plast

Det har kunnat konstateras, att mögelangrepp försiggår eller accelereras (?) tillsammans med användning av plastfolier av polyeten.

Även andra plastmaterial, som mattor eller tapeter i badrum, är mögelangripna, även putsbruket i badrumskakel kan uppvisa mögelangrepp. Hur fungerar mögelangrepp i dessa material?

Är fillerämnen, fett från tvål eller liknande näringssubstrat?

Plastfolier som inte befrämjar mögeltillväxt tycks innehålla inhibitorer i form av tungmetallkatalysatorer vid plasttillverkning!!!

10.5 Fälttestning

Finns det några enklare metoder att bestämma kritiska "värden" för (eventuell) mögelförekomst under fältmässiga förhållande, t ex genom färgindikation??? /14, 100?/

Det borde finnas snabbare metoder än parametermätning av i jorden nedgrävda brädlappar under minst 5 år. /35, 50/

Detta hjälper förresten ej vid mögel"angrepp" - det finns inga angrepp att konstatera!

10.6 Behandlingsrutiner

Så snart användbarheten av vissa hypoteser beträffande inhibition av mögelensymer har kontrollerats, bör några enklare pilotförsök i mögelskadade konstruktioner utföras.

I samband härmed skall hälso- och yrkesskyddsrisiker inventeras. Humantoxitet av de bioaktiva preparaten borde undersökas.

Risker för vitamin K-preparat och alkoxisilaner finns redan utredda. Några konventionella bioaktiva preparat ger ytterst giftiga ämnen vid förbränning.

Vad sker vid förbränning av naturliga inhibitorer, såsom fenoler, kinoner och garvämmen?

Vad händer vid förbränning av kärnved?

Vad händer vid förbränning av syntetiska inhibitorer?

11. Några försök

I ett från detta projekt fristående forskningsprojekt /77, 78/ har effekten av gamla lädergarvningsmetoder med hjälp av vedextrakt avseende inhibition av mögelkulturens enzym uppsättning undersökts. Med resultatet av denna undersökning har 700 läderband och en tavelsamling restaurerats på grundval av enzymtekniska metoder (exempel fig 64, 65a och b).

Syftet med föreliggande forskningsprojekt var att undersöka om resultat erhållna från /77, 78/ kan användas till bekämpning av mögel på byggnadsmaterial.

Inom det föreliggande projektet har man värderat inhibitionen av mögelsvamp genom en speciell ämneskombination (Menadion/vitamin K3/alkoxisilaner).

Härvid användes bl a olika elektrokemiska undersökningsmetoder, såsom t ex polarografi, transparensmätningar och liknande.

Polarografi är en konventionell elektrokemisk analysmetod.

Metoden går i stora drag ut på att man anlägger ett elektriskt spänningsfält - en potential - på lösningar.

Apparaturen är så konstruerad, att den ena elektroden (en kvicksilverdroppe) kan förändra sin yta under analysens gång.

Det finns olika sätt att variera den elektriska potentialen.

Det finns olika sätt att variera storleken av kvicksilverdroppen.

Sambandet mellan strömstyrka och spänning ger upplysningar om de lösta ämnens egenskaper.

För varje ämne finns det specifika samband mellan spänning och strömstyrka.

Dessa samband är katalogiserade.

Denna katalogisering ger möjlighet att detektera okända ämnen i lösningen eller/och bestämma deras koncentration.

Polarografien lämpar sig för analys av ytterst små mängder t ex av proteiner och tungmetaller.

Figurerna 76, 77, 78, 80, 81, 82 och 84 är exempel på resultatet av polarografiska undersökningar, s k polarogram.

Figurerna 83 och 87 är en utvärdering av polarografiska undersökningar.

Även absorptionsmätningen är en konventionell mätmetod.

Intensitetsförlusten av en stråle av UV-ljus genom en lösning av olika preparat kan mätas optiskt.

Intensitetsförlusten - absorptionsen - är ett mått för koncentrationen av ett löst ämne.

Förändringen av absorptionsen under en viss tid kan ge upplysning om förloppet av en viss reaktion.

Figurerna 73, 74, 86 och 88 är exempel på transparentmätningar. Figurerna 72a, 72b och 72c är en utvärdering av transparensundersökningar.

Inom en begränsad projektram är det nästan omöjligt att bedriva s k parameterforskning, ett sätt att över en omfattande databank förhoppningsvis komma över en arbetshypotes, redovisande olika samband. I det föreliggande projektet har arbetsfilosofin varit att genom ett snävt begränsat antal försök komma åt fakta som motbevisar hypotesen "sambandet mögel-proteiner" i virke, dels att finna nya infallsvinklar till problematiken med mögel på virke (och andra byggnadsmaterial) samt dels eventuellt följa upp oväntade mellanresultat, allt detta i den utsträckning projektramarna tillåter.

På grund av en begränsad projektram (tid och övriga resurser) har undersökningarna fått en summarisk och stickprovsmässig karaktär.

11.0 Allmänt

Målsättningen för BFR-projektet 840087-6 "Biologisk mögelbekämpning" har från början varit att undersöka förutsättningar för att kunna transplantera erfarenheter erhållna från ett restaureringsprojekt /77, 78/ på Skokloster Slott (700 läderband från 1600-talet angripna av mögel) till metoder för bekämpning av mögel i bostäder och lokaler och på konstruktionsmaterial. (Trä, figur 66)

Uppsättningen av mögel, som har konstaterats på läderbanden i Skokloster, var i princip samma som anges i litteraturen för "byggnadsmögel". Kolonierna av mikroorganismer på läderbanden utgjordes av följande mögelspecies

Aspergillus glaucus

Penicillium verrucosum

Rhizopus stolonifer

samt bakterier och jäst.

Enligt Wolf och Liese 1977 /141/ innehåller mögelkolonierna på virke bl a arterna *Aspergillus*, *Penicillium* och *Trichoderma*.

11.1 Resistensundersökningar (fig 67, 68, 69, 70)

Trichoderma och *penicillium*kulturer erhöles i form av infekterade virkesprover från SLU i Ultuna.

Odlingar i petriskålar inhiberades med preparat bestående av eller innehållande Menadion (= vitamin K3) och för jämförelsens skull med olika fenoler och närbesläktade ämnen.

På basis av enzympreciseringen och enzymkinetiken vid läderbands-skadorna har som inhibitor för enzymuppsättningen för mögelsvampar på virke samma ämne valts för en behandling av byggnadsmaterial, nämligen Menadion/vitamin K3, en speciell naftokinon, och detta utan några ytterligare detaljjämförelser beträffande olika naturliga och syntetiska naftokinoners inhiberande verkningssätt.

Inhiberingen har kunnat konstateras med preparat i flytande form och även med ett preparat i pulverform.

Lösningsmedel för Menadion/vitamin K3 har varit etanol, propanol, eter och olika silaner, varvid silanerna även fungerade som aktiva preparat.

Koncentrationen vid denna förberedande testserie var ungefärligen 1 droppe testsubstans med en koncentration av det aktiva preparatet av 1 %.

Det pulverformiga preparatet var kiseldioxidgel.

En variant av pulverpreparatet har framställts genom dränkning av AEROGEL, en kiseldioxidgel, framställd av Airglas AB i Lund, med en lösning av Menadion/vitamin K3 i kiselsyreester med alkylsilantillsats. En annan variant har framställts genom polymerisation av kiselsyre-ester tillsammans med Menadion/vitamin K3 och med en därefter tillsatt alkylsilan.

Syftet med alkylsilantillsatsen var att förbättra rinningsegenskaperna av dessa ytterst fina pulver.

Figurerna 67 och 68 visar inhibition av mögelsvampar (en bråkdel av utförda försök).

I petriskålar har ett filterpapper dränkt med inhibitionspreparat placerats, varefter mögelkulturerna har tillförts.

Mögelväxt (etablering) framträder som ljusare grå ton.

Inhibitionseffekten är bättre ju större yta av petriskålen som inte är gråtonad.

Vid försöken var Menadion/vitamin K3 i koncentrat eller i lösningsmedel eller som pulver effektivare än alternativen pyrogallol och fenol. Det gällde såväl mot Trichoderma som Pennicillium.

Figurerna 69 och 70 visar desinfektion av mögelkulturer (en bråkdel av utförda försök).

I petriskålarna har hela ytan från början varit täckt med mögelkultur. Därefter har en droppe av inhibitorn placerats centralt i skålarna. Ju mindre grå ton som finns kvar i skålarna, ju effektivare har medlet varit som desinfektionsmedel.

Även här har Menadion-haltiga preparat visat sig vara effektivast. Metodiken enligt dessa enkla summariska försök kan naturligtvis inte mäta sig med noggrannheten av mätningresultaten, redovisade i litteraturen. /124/

Resultatet av några enkla försök har trots detta redovisats för att kortfattat belysa metodiken vid resistensmätningar.

Det är förhållandevis lätt att bestämma inhibitionen av mögelkulturer "rent geometriskt".

Det finns dock även möjligheten att - polarografiskt - bestämma inhibitionen av själva enzymaktiviteten, varvid enzymerna isoleras - på konventionellt sätt - från mögelkulturen (syreförbrukning). Detta förfaringsätt har redovisats i detalj i litteraturen /Makes 77/.

11.2 Litteraturstudier

Ett sätt att testa hypoteser utan försök är, att på ett logiskt sätt resonera eller argumentera mot hypotesen med hjälp av på annat håll framkomna fakta (litteraturen).

På grund av leveranssvårigheter för datorkomponenter för att kunna utföra mera kvalificerade enzymbestämningar och andra förseningar, drog undersökningsstarten ut på tiden.

I mellantiden påbörjade kompletterande litteraturstudier med hjälp av databaser gav vid handen, att komplexet fungi-vitamin K3/Menadion-inhibition tidigare har behandlats /Steffen 1977/. /124/.

Vid denna litteratursökning framkom nämligen - och detta efter utförda egna grovtester - att man tidigare i detalj har undersökt den fungicida effekten av i naturen förekommande naftokinoner och även syntetiska sådana som Menadion/vitamin K3, avseende deras effektiva koncentrationer.

Följande kritiska värden har därvid undersökts:

GTH	Gränsvärde för total inhibition	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
MaxH %	Maximal inhibition för lösningskoncentration	$50,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ i %
MaxH Z	Maximal inhibitionszon vid koncentration	$50,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ i mm
GPH	Gränsvärde för partiell inhibition: koncentration vid inhibition 0	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Testmetoder vid denna undersökning var den s k folieskivetesten enligt Wolter (FST).

Det är lätt att utan större utredningstekniska insatser räkna ut att storleksordningen av en teknisk behandlingsintensitet på grundval av dessa värden, $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, motsvarar $0,01 \text{g}/\text{m}^2$.

Vid de erhållna gränsvärdena enligt denna undersökning i storleksordningen $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ motsvarar detta en teknisk behandlingskoncentration av delar av g/m^2 .

Det fanns ingen anledning till och inga resurser disponibla att fortsätta förberedande inhibitionstester inom projektets ram.

11.3 Mögelsvampars enzymuppsättningar

Syftet med de fortsatta försöken var att genom några enkla enzymtekniska undersökningar fastlägga den erforderliga enzymuppsättningen för att mögel skall kunna etablera sig på trä och andra byggnadsmaterial. Mögelväxt på trä, exempel fig 71a och b.

För att kunna utföra Grovanalysen av art och omfattning av enzymprestanda datoriserades en befintlig polarografiutrustning.

Kunskapen om enzymuppsättningen är en grundläggande förutsättning för formulering av bekämpningsåtgärder, framför allt om bekämpningsstrategin går ut på att blockera näringen.

11.3.1 Cellulaser

Mera slentrianmässigt testades enzymeffekten av cellulaser - man har ju att göra med virke - denna gång med den datorkopplade polarografiutrustningen.

Någon större cellulytisk aktivitet hos mögelsvampar har inte kunnat konstateras.

"Resultatet" av denna undersökning redovisas ej.

11.3.2 Proteaser (Fig 72, 73, 74)

Ser man på skadebilden av mögelsvampar och läser den knapphändiga litteraturen om mögelsvampars livsvillkor på virke, lever mögelsvampar inte av vedsubstans.

De livnär sig i princip alltså av icke fasta ämnen, proteiner - kanske aminosyror, stärkelse, socker, vatten och några närsalter.

En proteolytisk aktivitet av en mögelkoloni undersöktes med hjälp av polarografi och transparensmätningar.

(Anmärkning. Den proteolytiska aktiviteten är ett annat uttryck för proteasens effektivitet (enzymens effektivitet - mögelkulturens effektivitet) för nedbrytning av proteiner till lämpliga peptid- och aminosyragrupper, ämnen som mögel behöver för sin tillväxt.)

Enzymaktiviteten bestämdes såväl i relation till pH-värde som till temperatur (fig 72a och 72b) och till reaktionstiden (fig 72c).

Som enzymsubstrat användes koagulerad albumin, ett protein.

En mycket enkel undersökning visade även, att mögelkulturen dessutom har en amylolytisk aktivitet (dvs enzymaktivitet avseende stärkelse).

Denna var betydligt lägre än den proteolytiska aktiviteten. (Fig 73)

Enzymaktiviteten mättes med absorptionsmätningar.

Resultatet av undersökningen avseende den proteolytiska och amylolytiska aktiviteten av mögelkulturer var - som väntat (Fig 74) - att mögelkulturen hade en utpräglad proteolytisk aktivitet, mögelkulturens möjligheter att bryta ned proteiner/äggviteämnen är större än att bryta ned amylaser/stärkelse.

11.4 Protein i virke (Fig 75, 76, 77)

Proteinhalten i virke kan lätt mätas med den konventionella ninhydrinmetoden: Proteinhalten i virke ger sig tillkänna genom en violett färgning av vedextrakt, då det kommer i kontakt med konventionell ninhydrinspray (applicerad på filterpapper).

Ett annat sätt att mäta proteinhalten i virke är att använda sig av polarografiska metoder, metoden är så känslig, att även ytterst små (rest-)mängder av protein i kärnveden (!) kan detekteras. (Fig 76, 77)

Härvid använder man sig av en jämförelse mellan analysresultatet av en cysteinlösning och bedömer detta i relation till motsvarande resultat erhållet från analys av vedextrakt, i detta fall kärnvedsextrakt.

Cystein förekommer i proteiner och är således en indikator på proteinförekomsten.

Som framgår av figurerna 75 och 76 har den polarografiskt framställda cysteinkurvan nästan samma form som (det proteinhaltiga) virkesextraktet, vilket visar, att trä innehåller protein.

Läget av dessa två kurvors (cystein och virke) peakar avseende potentialen är nästan matematiskt identiska - de innehåller samma ämnen. (Fig 77)

Sammanfattning

Av 11.3.2 framgår, att mögel har förmåga att genom proteaser spjälka proteiner.

Dessa mögelproteaser har ett aktivitetsoptimum avseende pH-värde som omfattar virkets naturliga (sura) pH-område.

Virke innehåller proteiner.

Mögelkolonier kan utnyttja protein från ett virkessubstrat.

11.5 Proteiner och proteasinhibitorer

Proteaser kan inhiberas genom kinoner, dvs kinoner kan i någon form denaturera proteiner, jfr Fig 67-70.

Men även aminosyror, eventuellt erhållna genom nedbrytning av peptider och proteiner, kan i viss mån denaturera kinoner, dvs minska deras inhibitoriska effekt.

Detta har fastställts med hjälp av polarografiska metoder. /16, 78/ (Fig 27a)

Detta gäller i första hand benzokinoner, hos vilka denna effektminskning uppträder inom några få timmar: En blandning mellan benzokinon och en aminosyra, t ex leucin, som från början är bärnstensgul, blir efter några timmar i samband med förekommande reaktioner med mögel mörkbrun eller svart.

Själva analysen för att precisera de olika mellanstegen i reaktionsförloppet är en trave datakörningar - de redovisas ej.

Det får räcka med att beskriva färgförändringen från ett provrörsförsök.

Reaktionerna skulle rent hypotetiskt kunna användas till att påvisa aminosyror i virke, kanske ett sätt att redovisa en risk för mögelväxt.

Naftokinoner och antrakinoner denatureras mycket långsammare genom aminosyror.

11.6 Mögel och plast (Fig 78, 79, 80a-d)

En *Penicillium*-kultur "betedde sig lite konstigt".

Aktiviteten av en mögelkultur från en speciell leverans av mögelkontaminerat virke var omedelbart efter leverans ytterst hög och föll så småningom till "normala" värden.

Det misstänktes att den alldeles nyligen intrimmade datoriserade polarografen inte gav korrekta mätresultat.

Efter kontroll visade det sig dock att polarografen visade korrekta värden.

Förklaringen till den exceptionellt höga (proteolytiska) mögelaktiviteten (fig 78) visade sig vara följande:

Mögelprovet var inlindat i etylenplast av standardkvalitet (frysplast).

Möglets enzymaktivitet var sexdubblad mot genomsnittsvärdet. (Fig 79)

Enzymaktiviteten ökade spontant efter plastkontakten, den avklingade dock relativt snabbt.

För att eventuellt finna en aktivatoreffekt (för att kanske finna en speciell komponent i möglets vitamin/hormonuppsättning) föreställdes om några undersökningar.

Skulle man nämligen kunna härleda aktivatoreffekten från ett speciellt ämne, skulle det kanske finnas möjligheter att även finna "motsatsen", en effektinhibitor.

Några ytterligare plastmaterial av polyeten testades, t ex två sorter svart byggplast, plast från en färgad matkasse och frysförpackningsfolie.

Till skillnad från frysplastfolien, som aktiverade *Penicillium*-mögel, inhiberade de andra tre plastsorterna *Penicillium*-mögel, en av dem fullständigt.

De polarografiska undersökningarna visade, att inhiberande plastsorter innehöll tungmetaller, nämligen kadmium och bly samt även koppar, förmodligen som beståndsdel i deras katalysator. (Fig 80a-d)

Det misstänktes, att etylen i någon form fungerade som någon slags vitamin/hormon.

Koncentrerade etylenångor tycks dock inte påverka mögelaktiviteten. Det undersöktes aldrig, om mikromängder av etylen har någon effekt. Det är fullt möjligt, att ytterst små mängder har större effekter än stora mängder.

Någon förklaring till att en folie (frysfolie) accelererar mögeltillväxt har inte kunnat finnas - undersökningen har avbrutits.

11.7 Kärnvedsbildning och fenoxidaser (Fig 81a-c)

I kapitel 7.5.2 och 7.5.3 har angivits hur kärnveden bildas under inverkan av en speciell typ av enzymer, nämligen oxidaser.

Inom samma processystem bildas även fenolderivat genom oxidation, vilka är fungicida.

Detta försök hade som kanske diffust syfte att komma åt speciella mekanismer bakom kärnvedsbildning, dvs några speciella mekanismer bakom syntesen av naturliga inhibitorer, mekanismer som behövs för att kärnveden ska erhålla sin mot röta och mögel naturliga resistens och kanske indirekt komma åt hur "syntetisk kärnved" skulle kunna framställas av splintved.

Omvandling av splintved till kärnved, dvs omvandling från lågresistent till högresistent virke, sker delvis med hjälp av speciella enzymer, de s k oxidaserna, i synnerhet fenoxidaserna.

Dessa fenoxidaser ligger även bakom syntesen av fungicida kinoner. Det är kanske - av akademiskt - intresse hur genom oxidation framställda fenolderivat sedan i sin tur inverkar på enzymerna (fenoxidaserna) som åstadkommer en oxidation.

Vid ett försök att utvärdera verknings sättet av fenoxidaserna vid kärnvedsbildningen utfördes några polarografiska undersökningar.

Det verkar som om oxidationen av olika vedtyper har olika effekter. Bark, splintved och kärnved reagerar olika.

I resultatet av en polarografisk undersökning motsvarar läget av en peak avseende potentialen ett speciellt ämne.

Höjden av en peak avseende strömstyrkan redovisar i princip de respektive ämnenas koncentration.

Vid enzymatisk oxidation av kärnved höjs koncentrationen av några ämnen.

Vid enzymatisk oxidation av splintved minskar halten av ett ämne och ökar halten av ett annat ämne, vilket skulle kunna innebära, att ett ämne förändras. (Fig 81a)

Den vid enzymatisk oxidation konstaterade förändringen av splintved är mycket labil, den är dessutom reversibel.

Vid denna oxidation av splintveden tycks det ha bildats ett ämne, vars konstitution inte har fastställts.

I princip motsvarande materialförändring uppträder även vid enzymatisk oxidation av bark (fig 81b) och av kärnved (fig 81c).

Det är inte omöjligt att en genom enzymatisk oxidation åstadkommen förändring i splintved har något med kärnvedsbildningen och uppbyggnaden av bioresistensen att göra.

Undersökningen har inte fortsatt.

11.8 Kiselorganiska ämnen som fungicider (Fig 82, 83a-e)

Kiselorganiska föreningar kan ha fungicid verkan.

Som redan har visats, framställdes en mögelfungicid på basis av Mena-dion/vitamin K3 och ett kiselsyrepolymerisat i pulverform. (Fig 68)

Även ångor av kiselsyreester (alkoxisilanerna) och alkylalkoxisilanerna dödar/torkar ut mögel, förmodligen irreversibelt. (Fig 82)

(Det vore kanske intressant att testa fenylalkoxisilaner som fungicider...?)

Kiselorganiska föreningar denaturerar förmodligen såväl biomembran som näringssubstrat.

(I ett tidigare projekt, BFR 800283-6, har det visat sig, att impregnering av spånskivor och fiberplattor med alkoxisilaner inhiberar mögelangrepp efter vattenlagring.)

Kiselorganiska föreningar kan även denaturera själva enzymen.

Det kan visas genom att behandla cellulaser i pulverform med polymeriserande kiselsyreester.

Blockeringen av cellulas med kiselsyreestrar (alkoxisilaner) och deras hydrolysat kan mätas.

Nedbrytningen av cellulosa mängden är i princip proportionell mot enzymmängden (cellulasmängden) och reaktionstiden.

En med kiselsyreester/kiseldioxid blockerad cellulas har ingen aktivitet alls.

De respektive cellulasaktiviteterna mätes med hjälp av UV-adsorbktion (Fig 83a-e), intensitetsförlusten av en ljusstråle med en viss UV-våglängd är ett mått på koncentrationen av den genom cellulaserna bildade nedbrytningsprodukten.

11.9 Inhibitorers halvpotential och pH-värde (Fig 84)

Vid polarografiska undersökningar av ett ämne erhåller man för varje ämne ett specifikt värde, nämligen den s k halvpotentialen, hälften av ett potentialmaximum - halvvärdet är lättare att mäta än maximum. Olika inhibitorer har olika "halvvärden" sinsemellan och olika halvvärden beroende på mätningvillkoren, t ex pH-värdet.

Sammanställer man sambandet mellan den s k halvpotentialen och pH-värdet för olika inhibitorer, är dessa samband specifika för de olika inhibitorerna, dock med en viss regelbundenhet för varje ämne.

Vad dessa samband har för betydelse för ett eventuellt fortsatt arbete är inte känt.

Mätningresultatet redovisas enbart för kuriositetens skull. (Fig 84)

11.10 Inhibition och UV-adsorbktion (Fig 85)

I speciella våglängdsområden är UV-adsorbktionen för inhibitorlösningar högre än för själva lösningsmedlet. (Fig 85)

Denna egenskap av inhibitorlösningen kan användas till dels att konstatera förekomsten av en inhibitor och dels att även mäta dess koncentration.

Vid mätning av inhibitorhalten hos lösningen används absorbansmätning, dvs mätningen av intensitetsförlusten av en UV-ljusstråle genom ett preparat.

Det undersökta ämnet Juglon är en naturlig mögelinhiberande naftokinon som förekommer i valnötsträdets frukter (nötter) och blad.

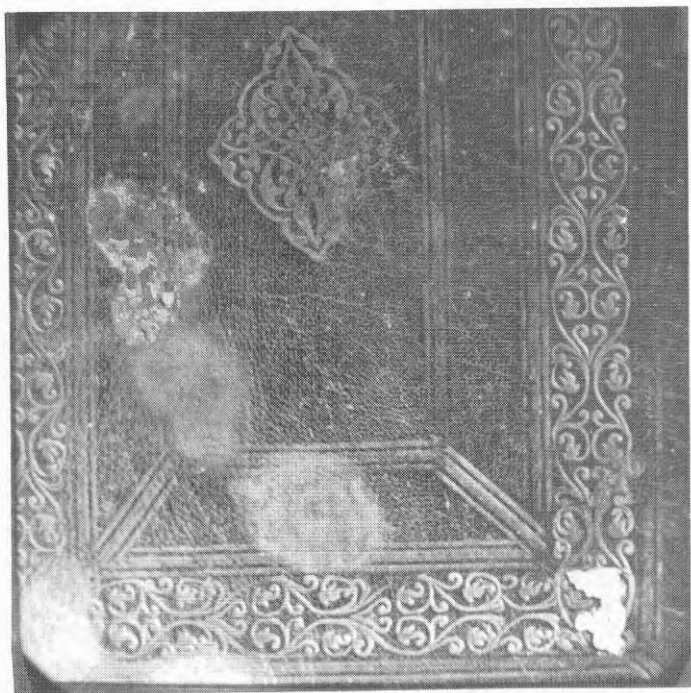


Fig 64 Skokloster slott.
Bibliotek och
galleri. Mögel på
läderbokband.

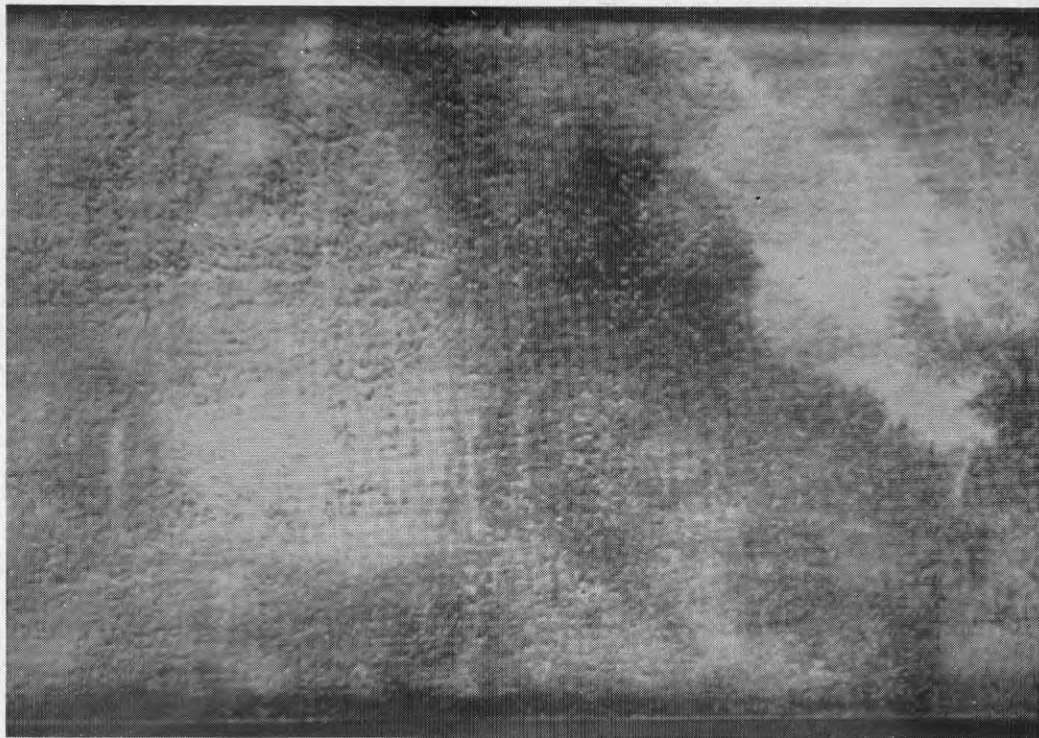


Fig 65a Ett palats i ett landskap. Skokloster slott inv nr 11 837. Tavlan före konservering.



Fig 65b Ett parats i ett landskap. Skokloster slott inv nr 11 837. Tavlan efter enzymatisk behandling

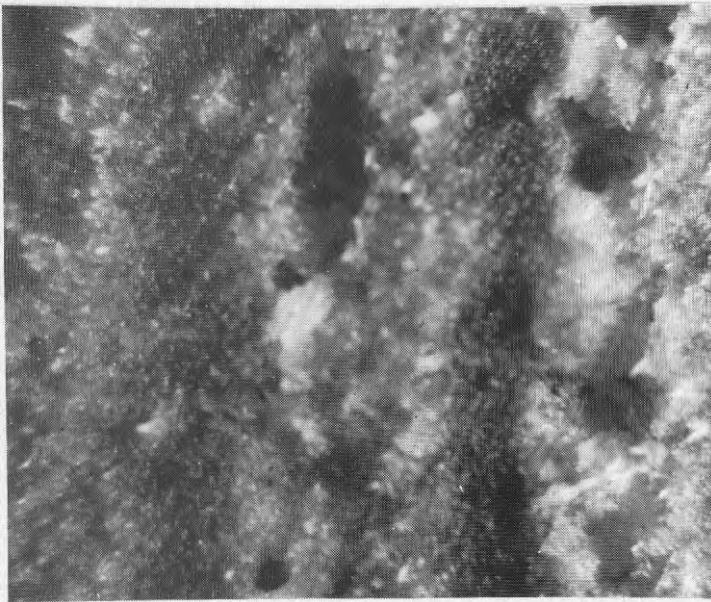
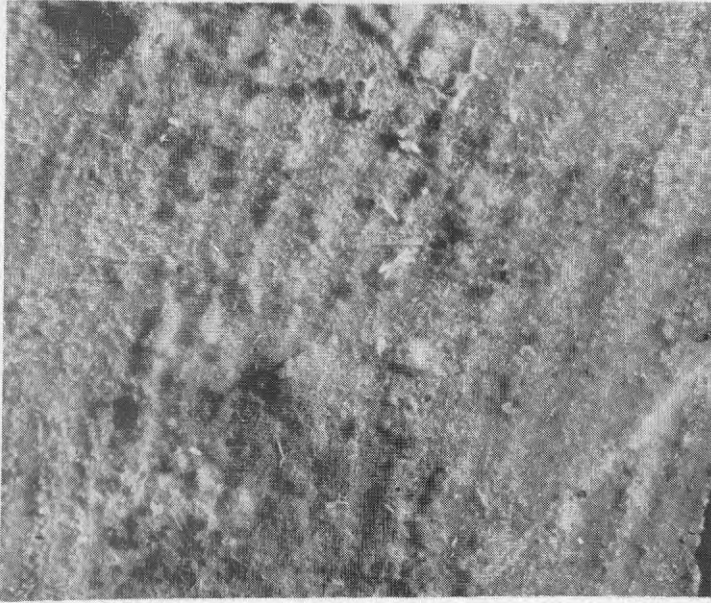
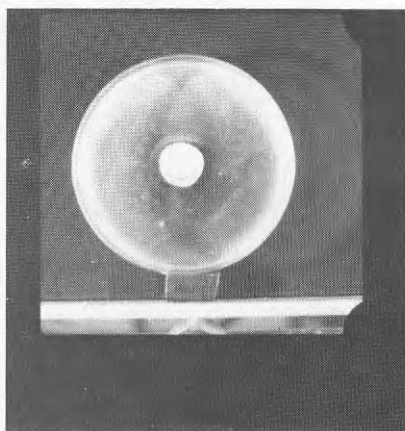
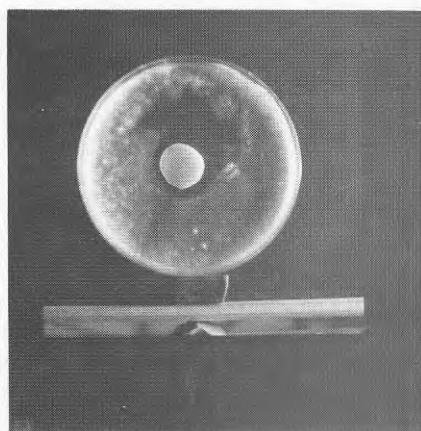


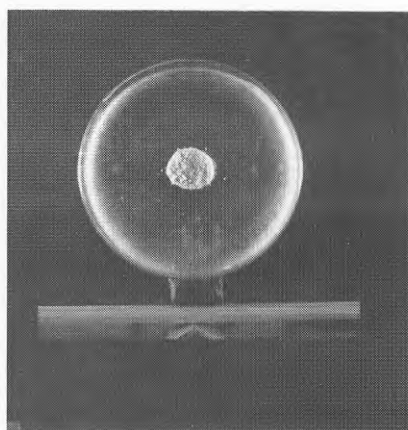
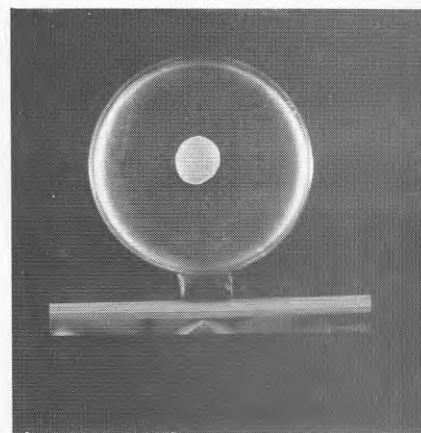
Fig 66 Mögelväxt på splintved
växtfördelning inom årsringar

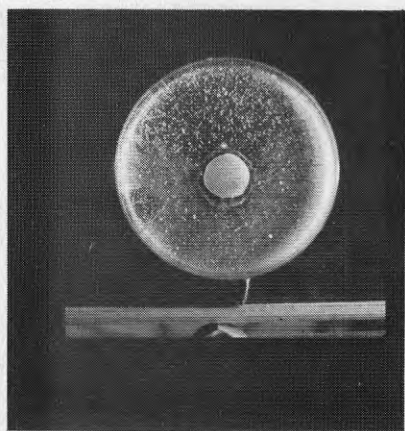


1 Pyrogallol

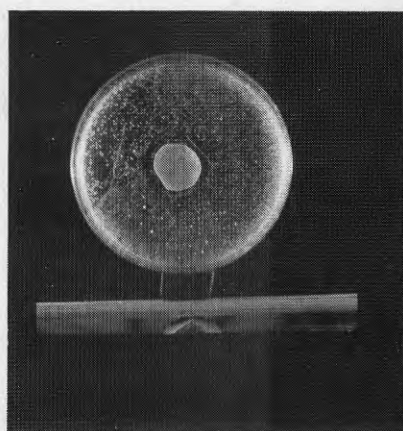


2 Menadion (Vitamin K3)

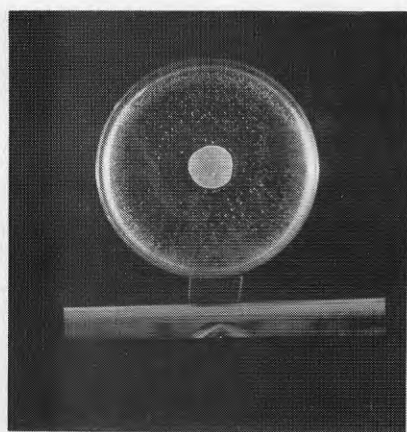
3 Menadion vitamin K3
propysilan4 Menadion vitamin K3
propysilan
propylakoholFig 67 Inhibition av mögelsvampar
Trichoderma



1 Fenol

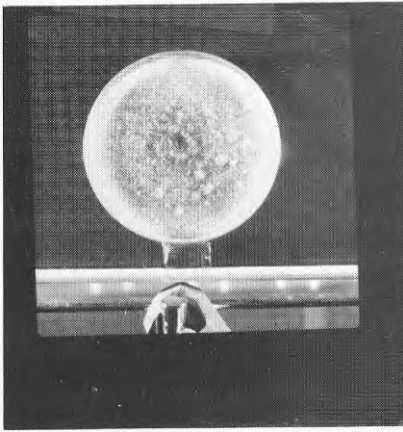


2 Pyrogallol

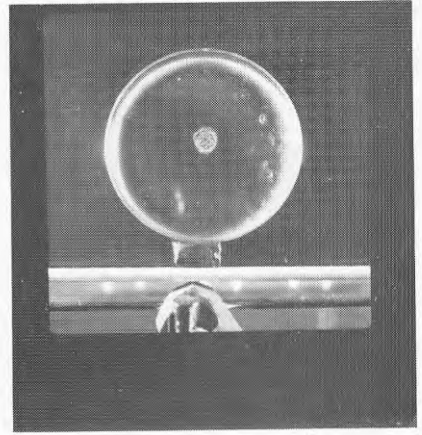
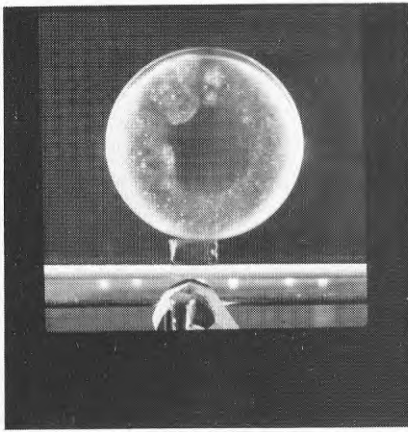
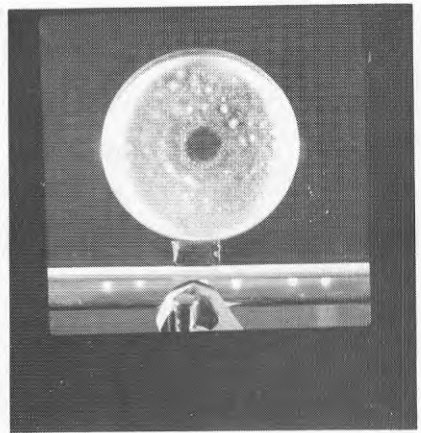


3 (Vitamin K 3) Menadion
Pulver
AEROGEL (SiO_2) som bärsubstans

Fig 68 Inhibition av mögelsvampar
Pennicillum

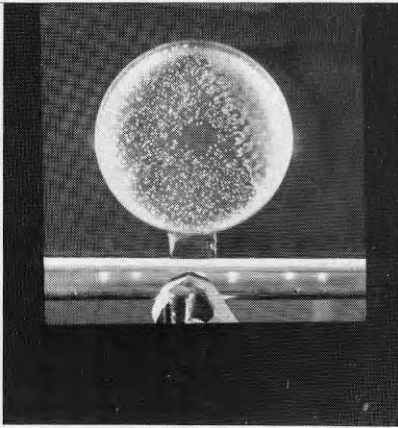


1. Benzokinin

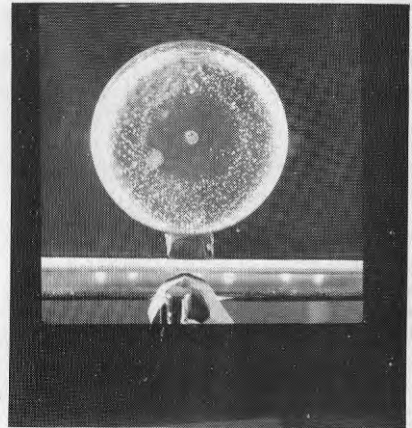
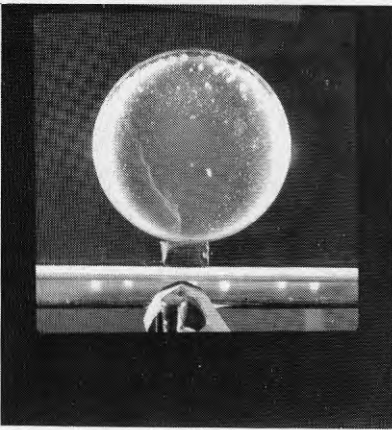
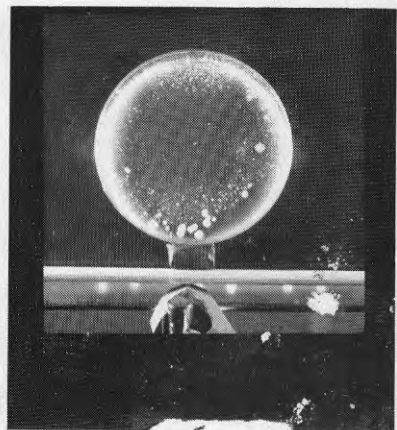
.2 Menadion (vitamin K3)
konzentrat i pulverform3. Menadion Vitamin K 3
propysilan

4. Pyrogallol

Fig 69 "Desinfektion" av mögelkulturer
Trichoderma



1. Brenzkatekin

2. Menadion (vitamin K3)
koncentrat i pulverform3. Menadion(vitamin K 3)
propylsilan4. Menadion(vitamin K 3)
propylsilan
propylalkoholFig 70 "Desinfektion" av mögelkulturer
Penicillium

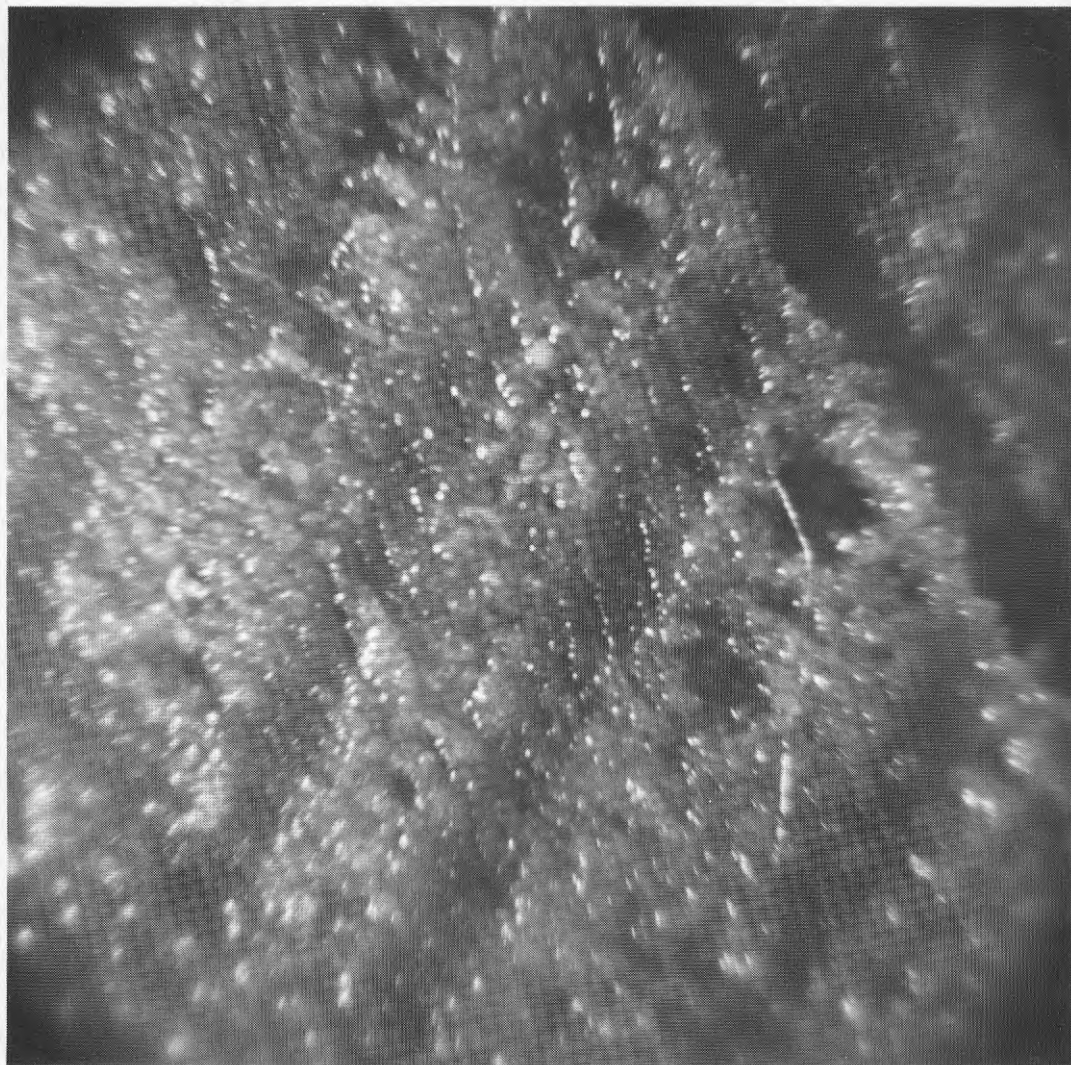


Fig 71 a Møgelvæxt på splintved
Begynnelsestadium

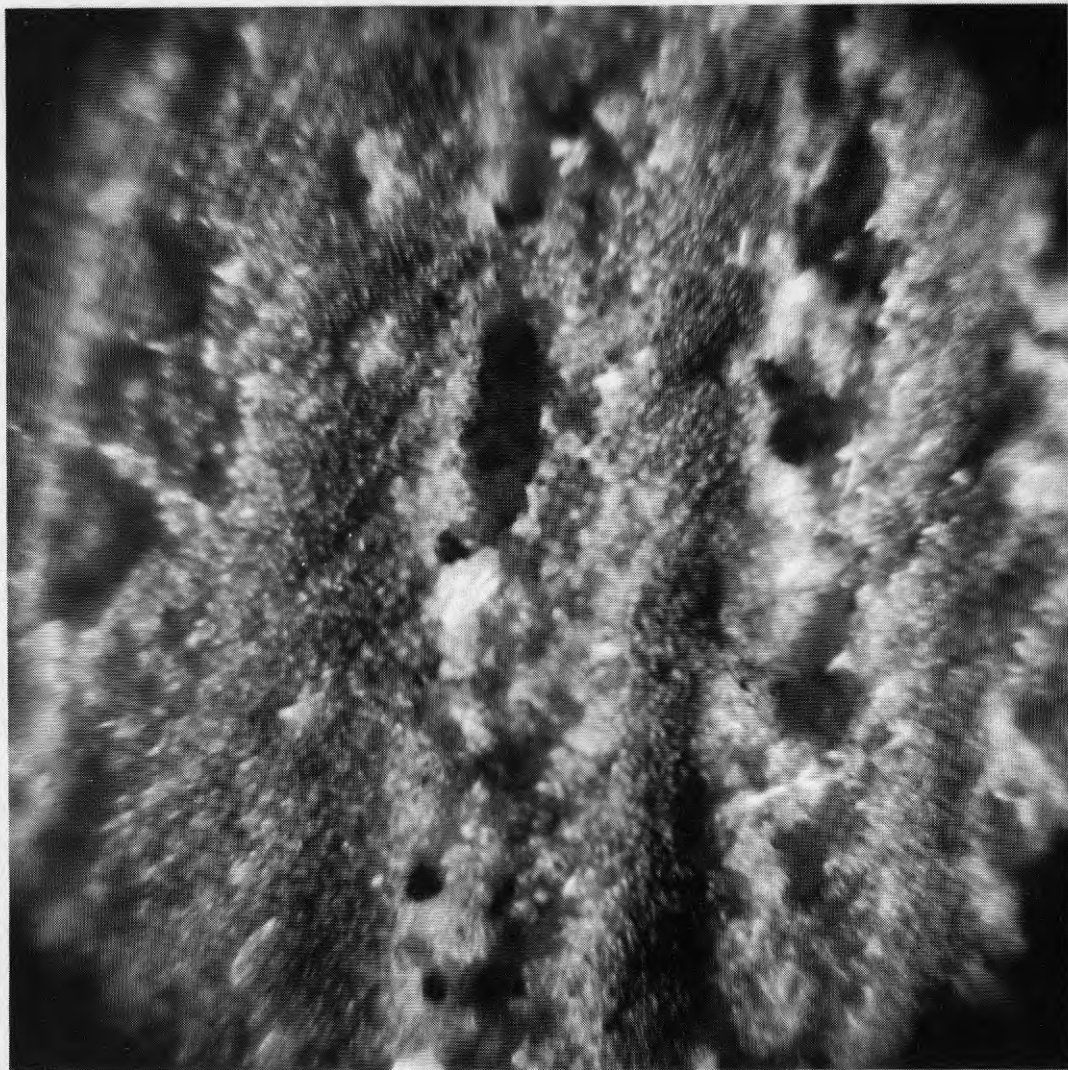


Fig 71 b Mögelväxt på splintved. Framskridet stadium.
Sommarved mer angripen än vinterved.

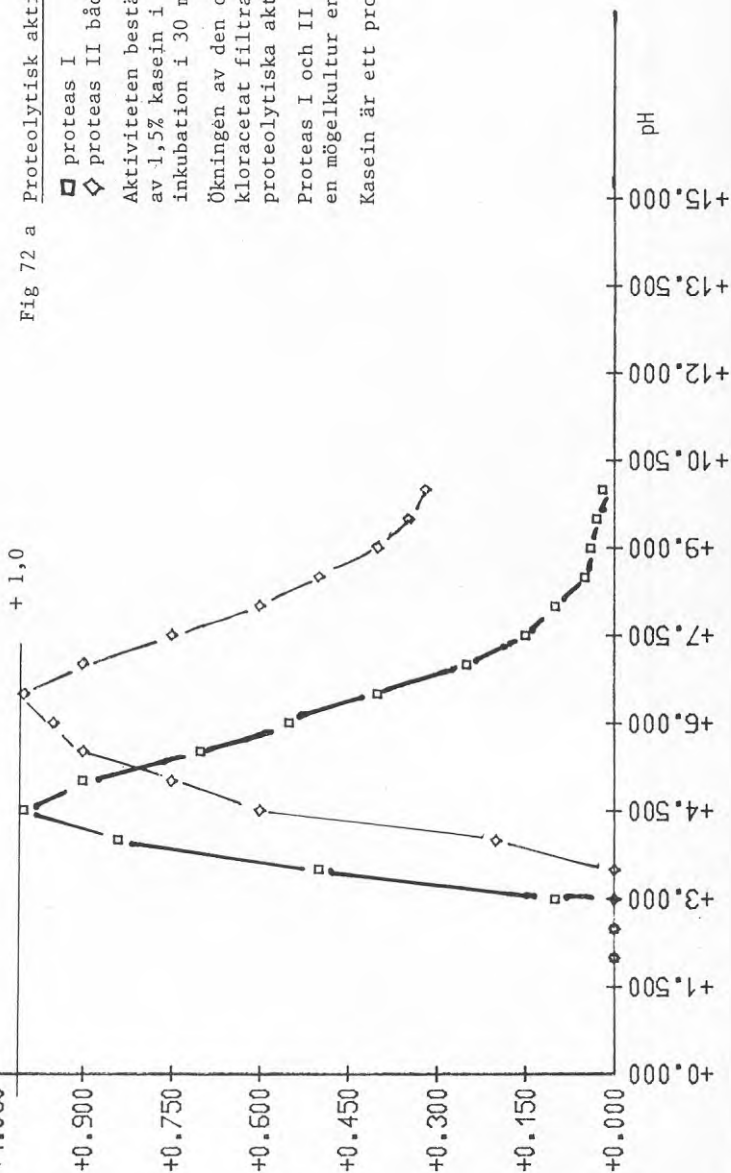
Enzymaktivitet som funktion av den
maximala aktiviteten

□ Oberoende variabel: prot (pH)
Beroende variabel: p3 (pH)
Antal observationer: 16

◇ Oberoende variabel: prot (pH)
Beroende variabel: p4 (pH)
Antal observationer: 16

Fig 72 a Proteolytisk aktivitet beroende på PH-värdet

□ proteas I
◇ proteas II båda isolerade från en mögelkultur
Aktiviteten bestämdes genom hydrolyshastigheten av 1,5% kasein i en Johnson Lindsay buffer efter inkubation i 30 minuter vid 37°C.
Ökningen av den optiska densiteten av ett tri-
kloracetat filtrat användes som mått för den proteolytiska aktiviteten.
Proteas I och II har isolerats från filtratet av en mögelkultur enligt konventionella metoder.
Kasein är ett protein



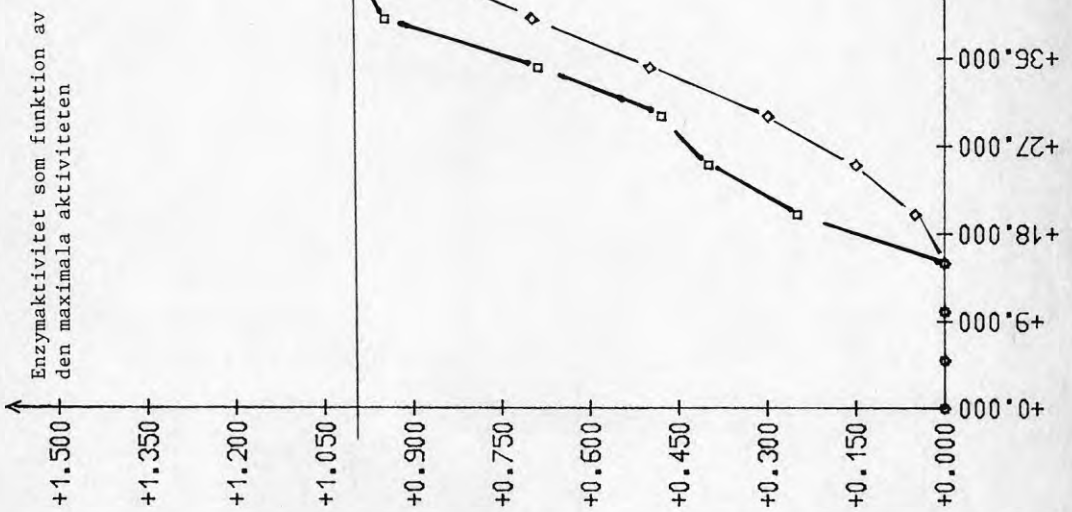


Fig 72 b Proteolytisk aktivitet beroende på temperaturen

Aktiviteten mättes efter inkubation under 30 minuter vid pH 5,0. Proteas I och II har isolerats från filtratet av en mögelkultur enligt konventionella metoder.

□ Proteas I
◇ Proteas II

□ Oberoende variabel: prot1 (t)
Beroende variabel: p5 (t)
Antal observationer: 12

◇ Oberoende variabel: prot1 (t)
Beroende variabel: p6 (t)
Antal observationer: 12

ΔE_{280} (optisk densitet)

□ Oberoende variabel: proteas (T)
 Beroende variabel: p1 (t)
 Antal observationer: 5

◇ Oberoende variabel: proteas (T)
 Beroende variabel: p2 (t)
 Antal observationer: 5

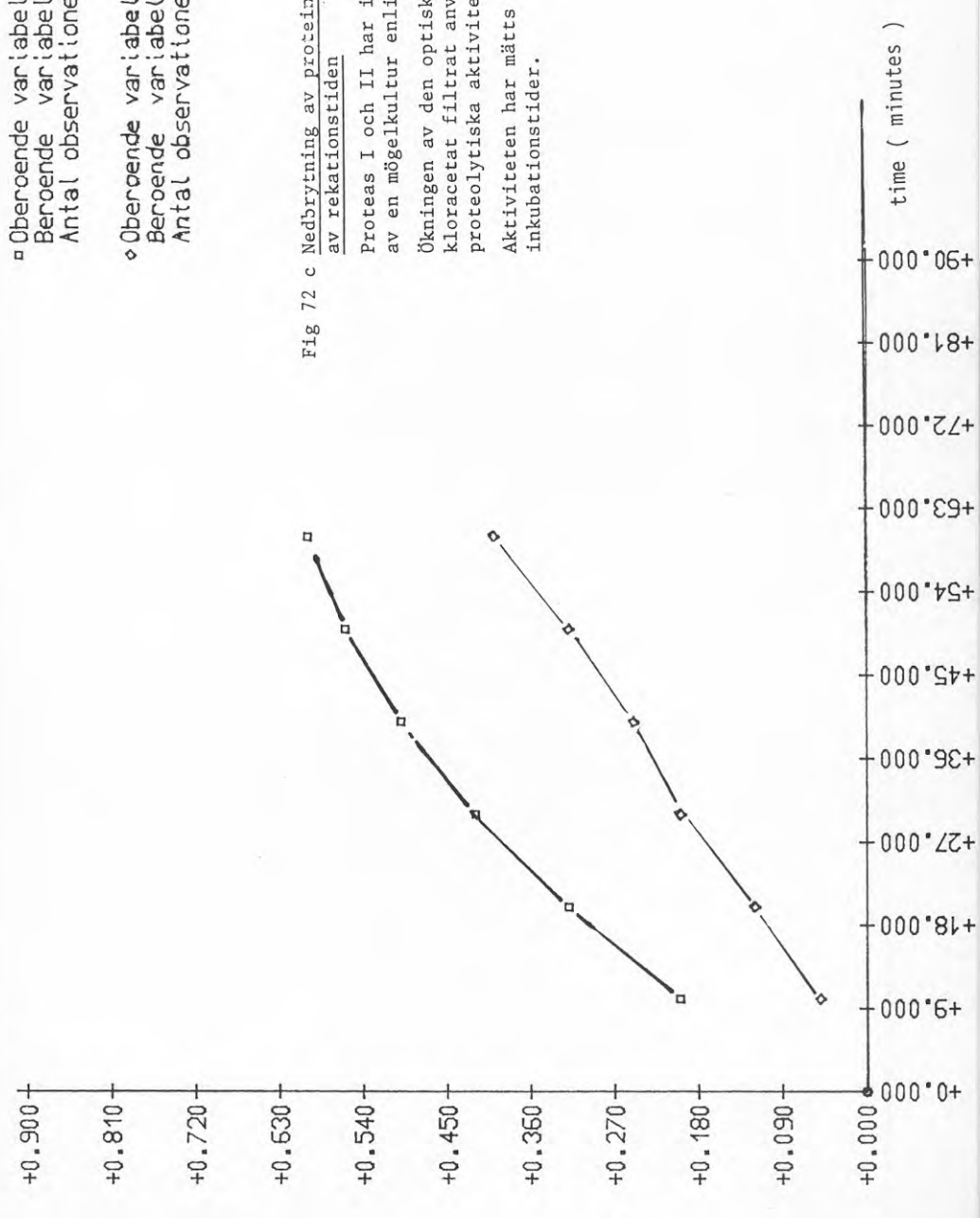


Fig 72 c Nedbrytning av protein (kasein) som funktion av reaktionstiden

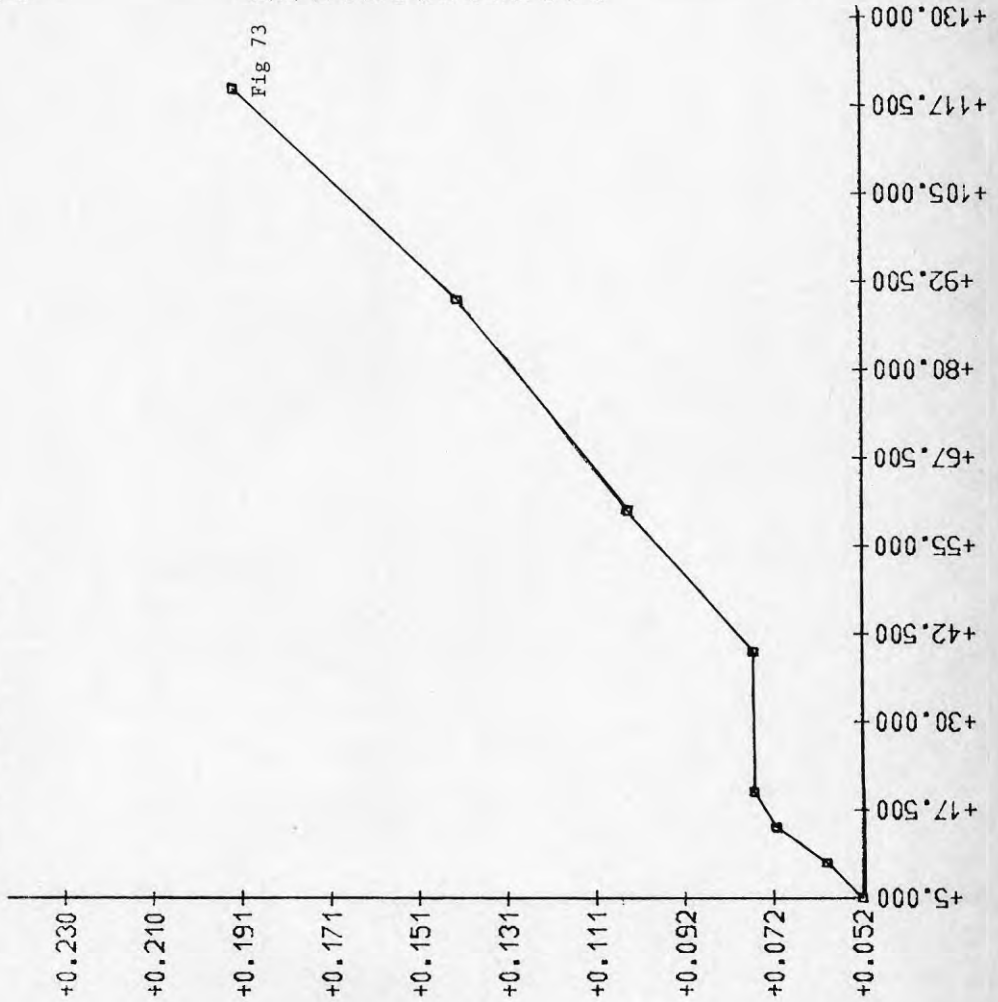
Proteas I och II har isolerats från filtratet av en mögelkultur enligt konventionella metoder.

Ökningen av den optiska densiteten av ett tri-kloracetat filtrat användes som mått för den proteolytiska aktiviteten.

Aktiviteten har mätts vid pH 5,0 vid olika inkubationstider.

A_{E280}
 (Absorbans-mått är ett mått
 på enzymaktiviteten)

▫ Oberoende variabel: TID (T)
 Beroende variabel: WOODPAD1 (A)
 Antal observationer: 7



Nedbrytningen av stärkelse beroende på reaktionstiden (amylaseaktivitet)

Mögelkulturen inokulerades på Sabourad agar med glukos och peptone vatten. Filtratet inokulerades i suspension (Sabourad agar och stärkelse). Efter 5 dagar, när ett tillväxtmaximum för mikroorganismerna uppnåddes separerades den mikrobiella massan från filtratet och filtratet användes för isoleringen av enzymen (Sephade G - 75). Aktiviteten bestämdes till 27 U/mg. Enzymenheten U definieras som enzymkvantitet vilken tid analysvillkoren frigör 1 mikro-ekivalent av reducerade grupper (beräknat som maltose)

Tid (minuter)

ΔE_{280}

(absorbans-mått är ett mått
på enzymaktivitet)

□ Oberoende variabel: proteas (T)
 Beroende variabel: p1 (t)
 Antal observationer: 6

◇ Oberoende variabel: proteas (T)
 Beroende variabel: p2 (t)
 Antal observationer: 6

o Oberoende variabel: amylos
 Beroende variabel: A1
 Antal observationer :

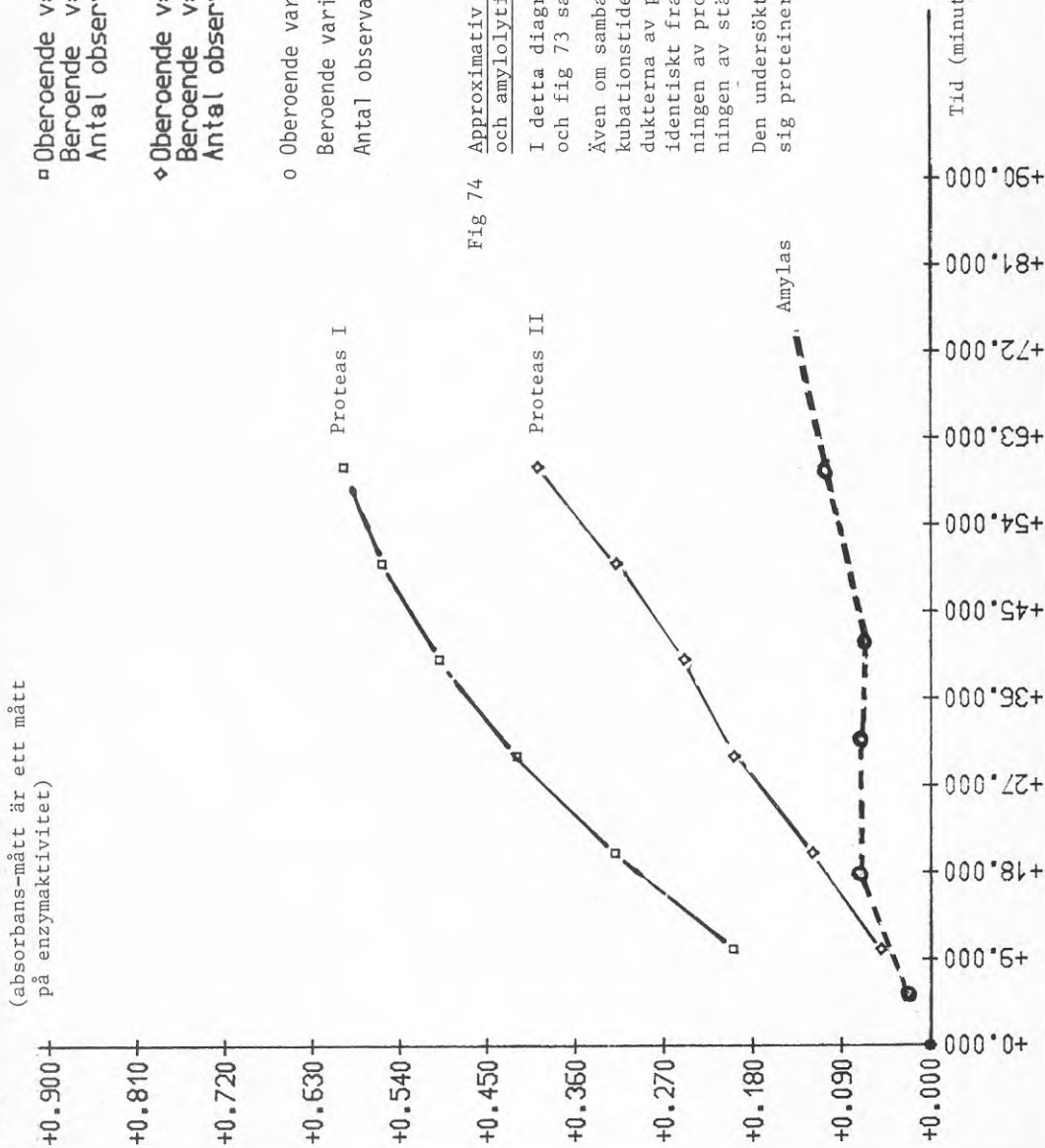


Fig 74 Approximativ relation mellan proteolytisk och amylolytisk aktivitet

I detta diagram har för jämförelse fig 72 c och fig 73 sammanställts.

Även om sambandet mellan absorbsansen och inkubationstiden för de olika nedbrytningsprodukterna av proteiner och stärkelse inte är identiskt framgår av diagrammet att nedbrytningen av proteiner går snabbare än nedbrytningen av stärkelse.

Den undersökta mögellkulturen kan tillgodgöra sig proteiner bättre än stärkelse.

RESULTAT AV POLAROGRAFISK ANALYS:

Resultat fil: cys2 Analysen utförd: 1986-03-01

Identifierade toppar:

PEAK 1U	-1.880V	9.000E2	NA	
PEAK 2U	-1.668V	8.100E2	NA	
PEAK 3U	-1.212V	0.600E0	NA	
PEAK 4U	-0.960V	4.870E0	NA	
PEAK 5U	-0.788V	2.430E1	NA	
PEAK 6U	-0.412V	4.190E1	NA	
<u>PEAK 7U</u>	<u>-0.224V</u>	<u>2.970E1</u>	<u>NA</u>	(cystein peak)

Analysen är utförd i acetat,
med koncentration 0.10 M,
vid pH 4.5 och vid temperatur 18 grader Celsius.

Analysen är utförd med DPS teknik och avser SAMPLE

På analystorn M 384 inställda parametrar:

Initial potential.....	-2.000 V	Final potential.....	+0.000 V
Conditioning potential...	+0.000 V	Pulse height.....	+0.100 V
Scan increment.....	4 mV		
Drop time.....	0.5 s		
Purge time.....	240 s	Deposit time.....	60 s
Conditioning time.....	0 s	Equilibration time.....	30 s
Standard curve.....	YES	Standard addition.....	NO
Tangent fit.....	NO	Force linear fit.....	NO
Derivative.....	NO	Blank subtraction.....	YES
Peak location.....	YES	Replications.....	1

Övrigt:

Fig 75 Polarografisk identifikation av ren cystein i en lösning,
betecknad "fil cys 2".

RESULTAT AV POLAROGRAFISK ANALYS:

Resultat fil: c5 Analysen utförd: 1986-03-01

Identifierade toppar:

PEAK 1U -1.236V 1.030E2 NA
 PEAK 2U -0.984V 9.500E0 NA
 PEAK 3U -0.760V 1.680E1 NA
 PEAK 4U -0.636V 4.820E1 NA
 PEAK 5U -0.420V 2.100E1 NA
 PEAK 6U -0.228V 6.700E1 NA (cystein peak)

Analysen är utförd i acetat,
 med koncentration 0.10 M,
 vid pH 4.5 och vid temperatur 18 grader Celsius.

Analysen är utförd med DPS teknik och avser SAMPLE

På analystorn M 384 inställda parametrar:

Initial potential.....: -2.000 V	Final potential.....: +0.000 V
Conditioning potential...: +0.000 V	Pulse height.....: +0.100 V
Scan increment.....: 4 mV	
Drop time.....: 0.5 s	
Purge time.....: 240 s	Deposit time.....: 60 s
Conditioning time.....: 0 s	Equilibration time.....: 30 s
Standard curve.....: YES	Standard addition.....: NO
Tangent fit.....: NO	Force linear fit.....: NO
Derivative.....: NO	Blank subtraction.....: YES
Peak location.....: YES	Replications.....: 1

Övrigt:

Fig 76 Polarografisk analys av cysteinhalt i protein. (Extrakt från kärnved, betecknad "fil c5", innehållande spår av protein).

Strömstyrka
[nA]

+7.70E+02

+6.70E+02

+5.70E+02

+4.70E+02

+3.70E+02

+2.70E+02

+1.70E+02

+7.00E+01

-3.00E+01

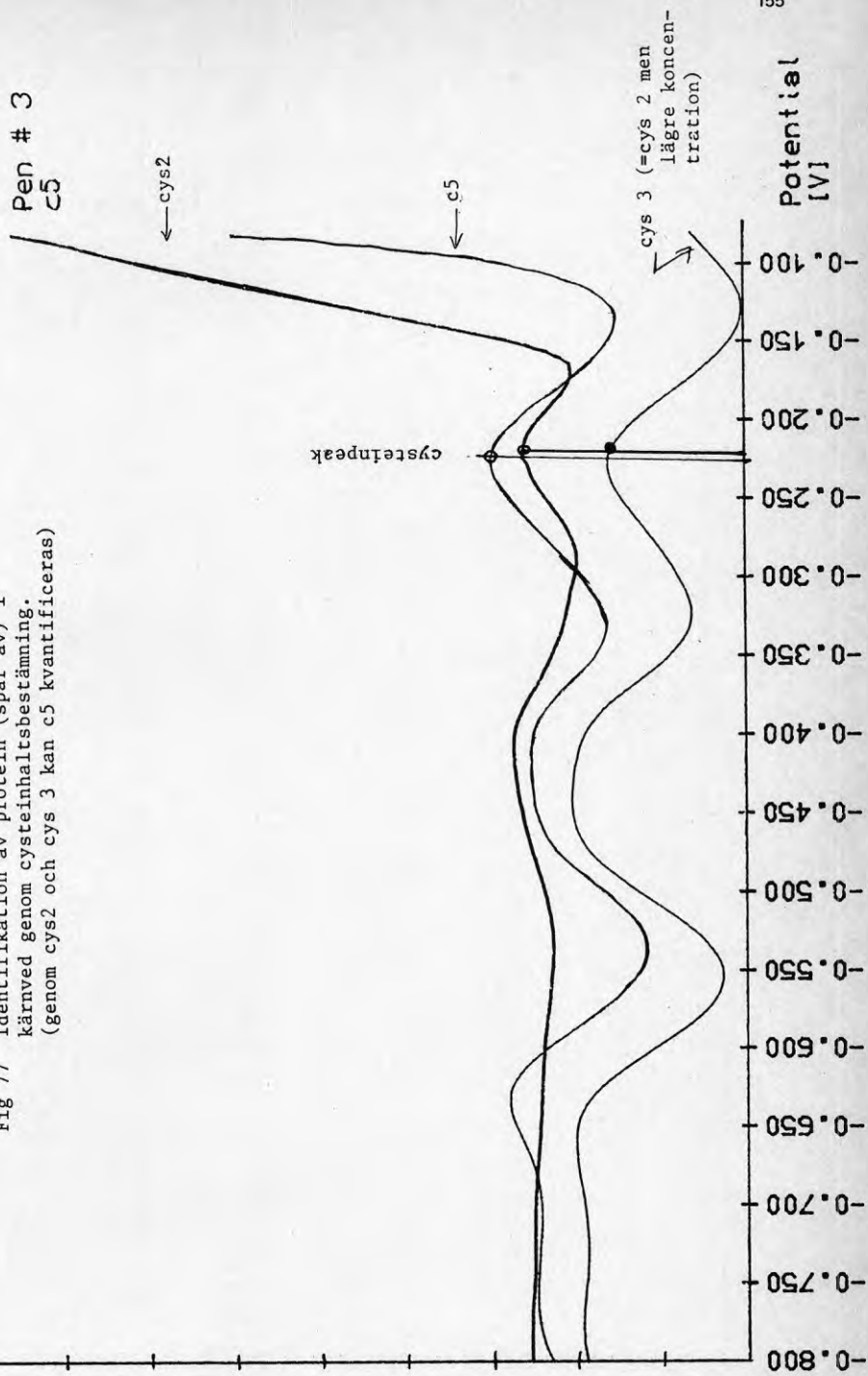
-1.30E+02

Pen # 1
cys2

Pen # 2
cys3

Pen # 3
c5

Fig 77 Identifikation av protein (spår av) i kärned genom cysteinhaltsbestämning. (genom cys2 och cys 3 kan c5 kvantificeras)



Strömstyrka
[nA]

+8.70E+03 (+8,70E+0,3=8,7 · 10³)

+7.70E+03

+6.70E+03

+5.70E+03

+4.70E+03

+3.70E+03

+2.70E+03

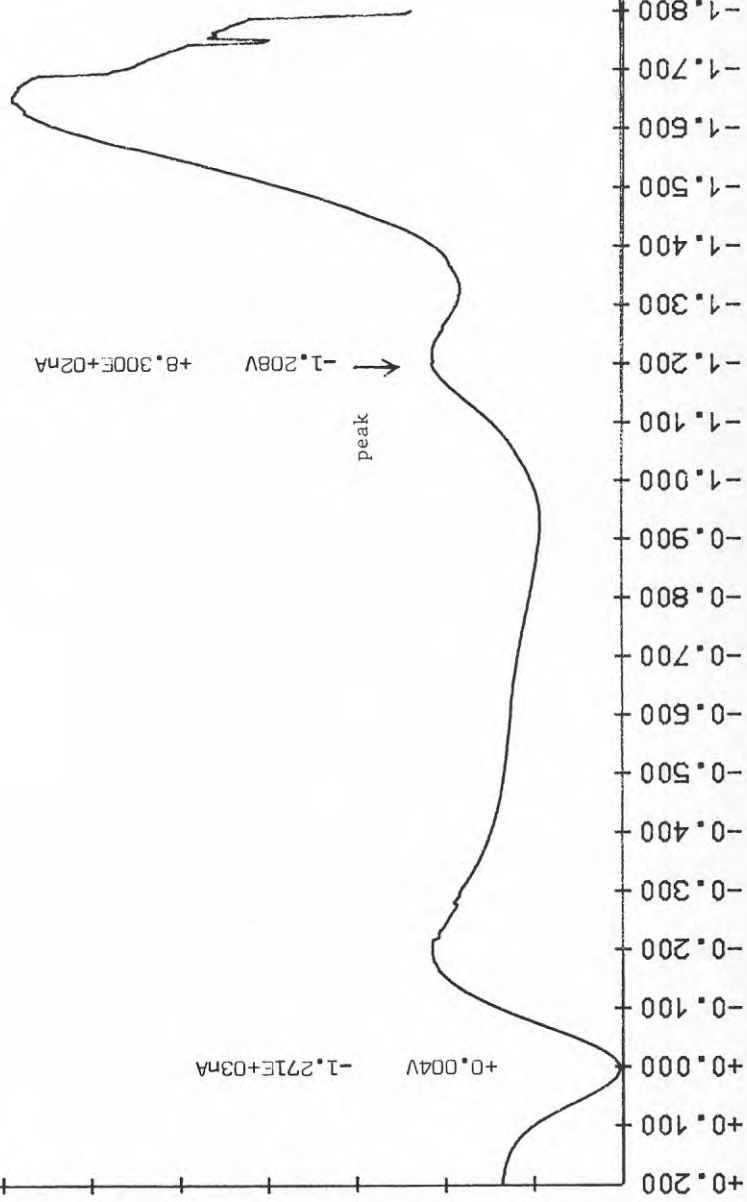
+1.70E+03

+7.00E+02

-3.00E+02

Pen # 1
D3

Fig 78 Proteolytisk aktivitet hos mögel på trä i kontakt med plastfolie. Identifikation av proteinpeak (genom cysteinbestämning)



Strömstyrka

[nA]

+1.61E+03

+1.41E+03

+1.21E+03

+1.01E+03

+8.10E+02

+6.10E+02

+4.10E+02

+2.10E+02

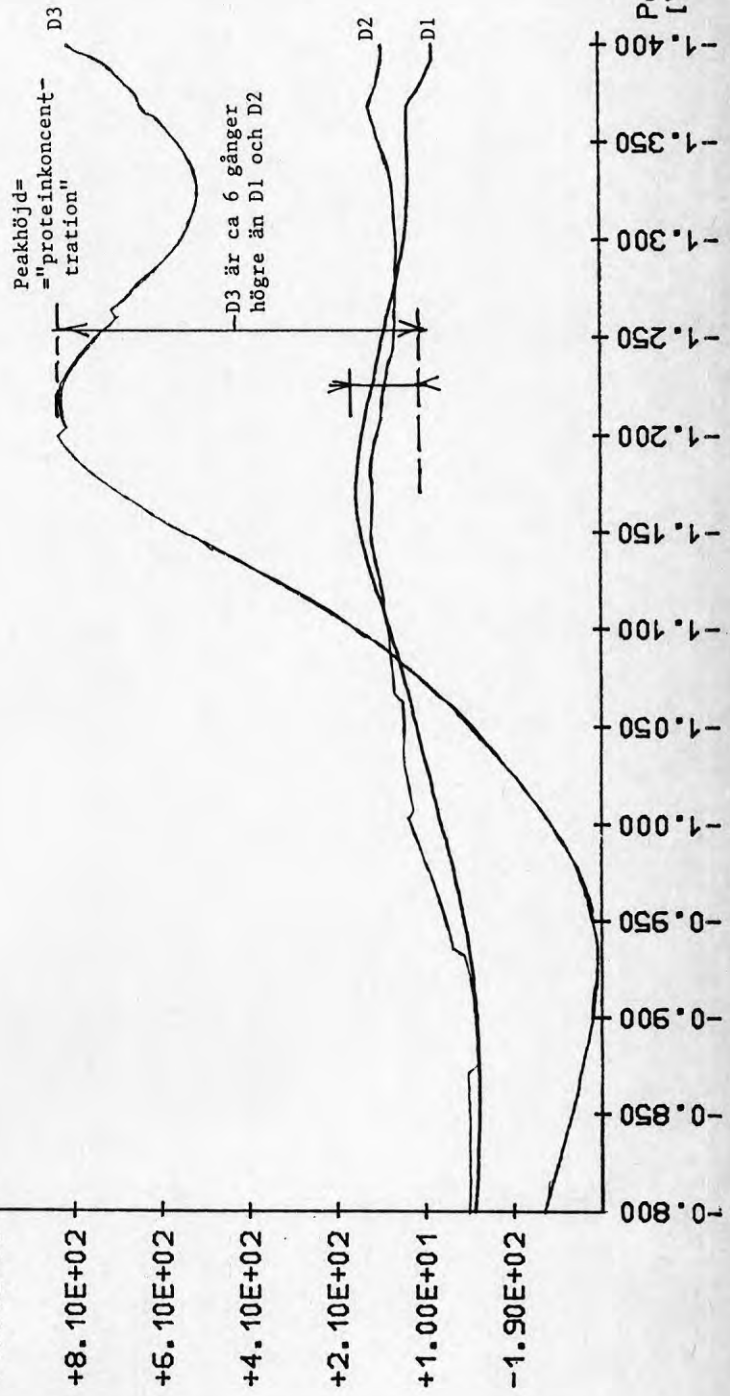
+1.00E+01

-1.90E+02

Pen # 1
D1
Pen # 2
D2
Pen # 3
D3

svart byggplast
Polyeten
Etylen
frysplast

Fig 79 Proteinkaktivitet hos mögel på trä vid kontakt med olika plastmaterial



Pen # 1
plastB

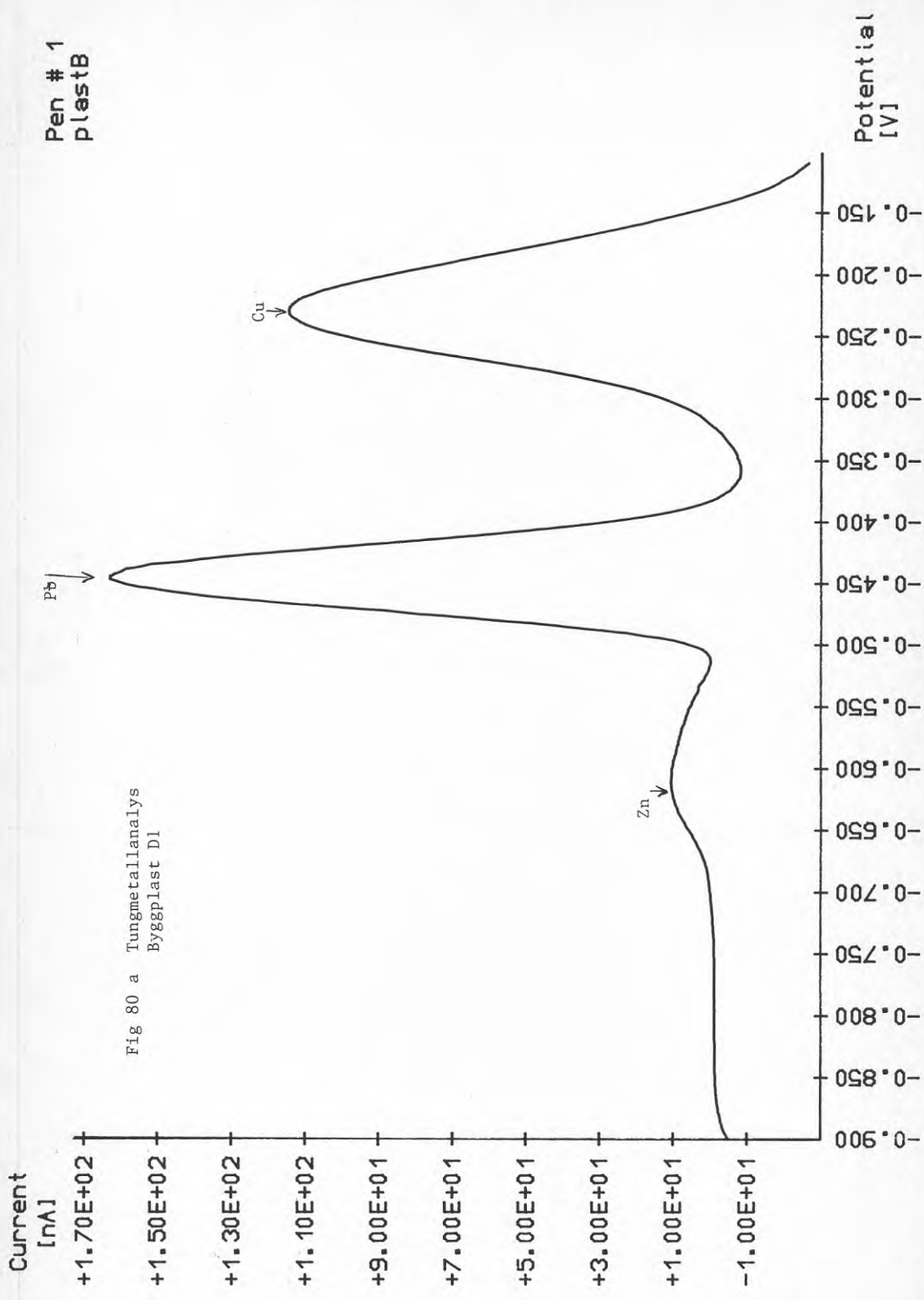
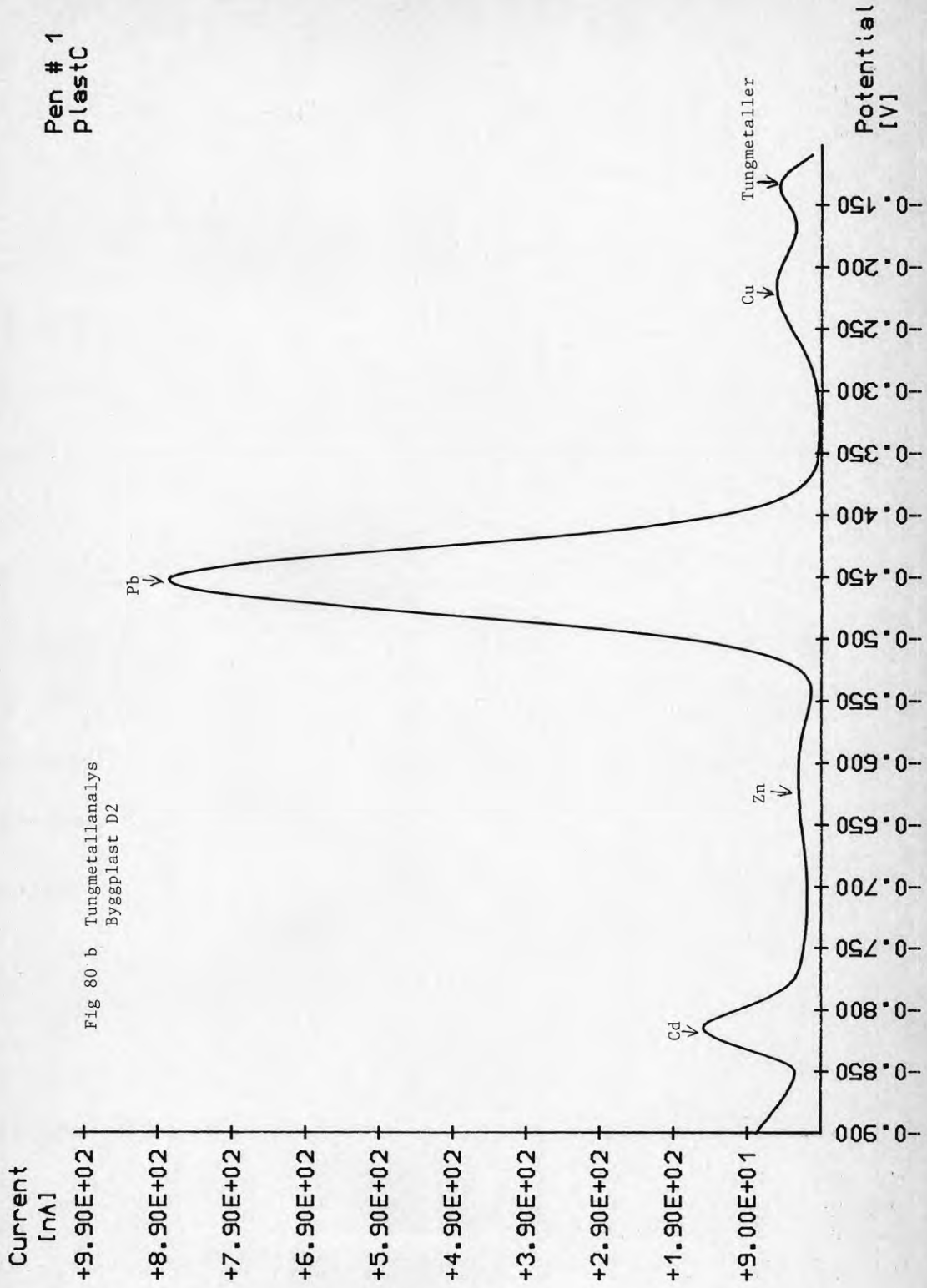


Fig 80 a Tungmetallanalys
Byggplast D1

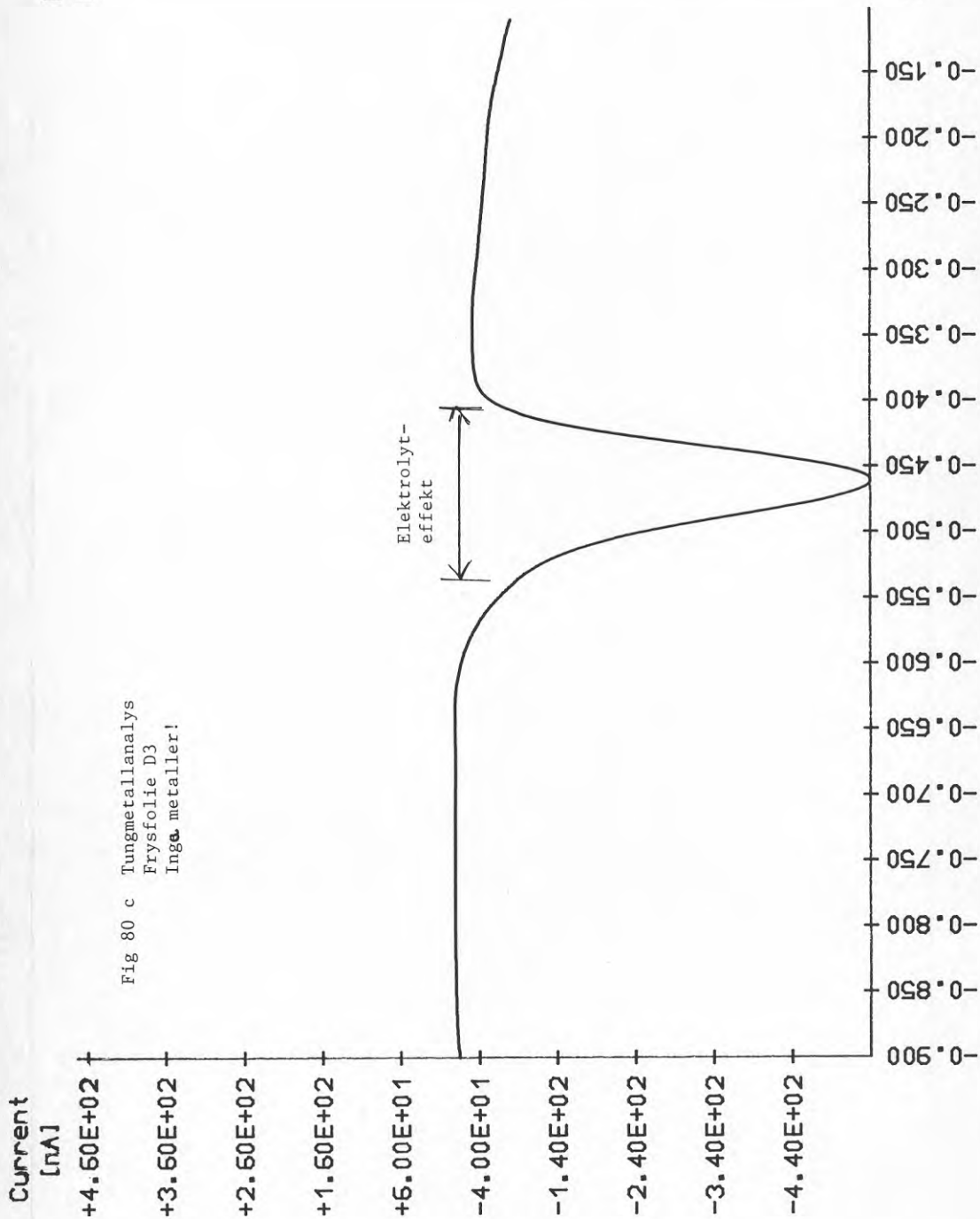
Pen # 1
plastC

Fig 80 b Tungmetallanalys
Byggplast D2



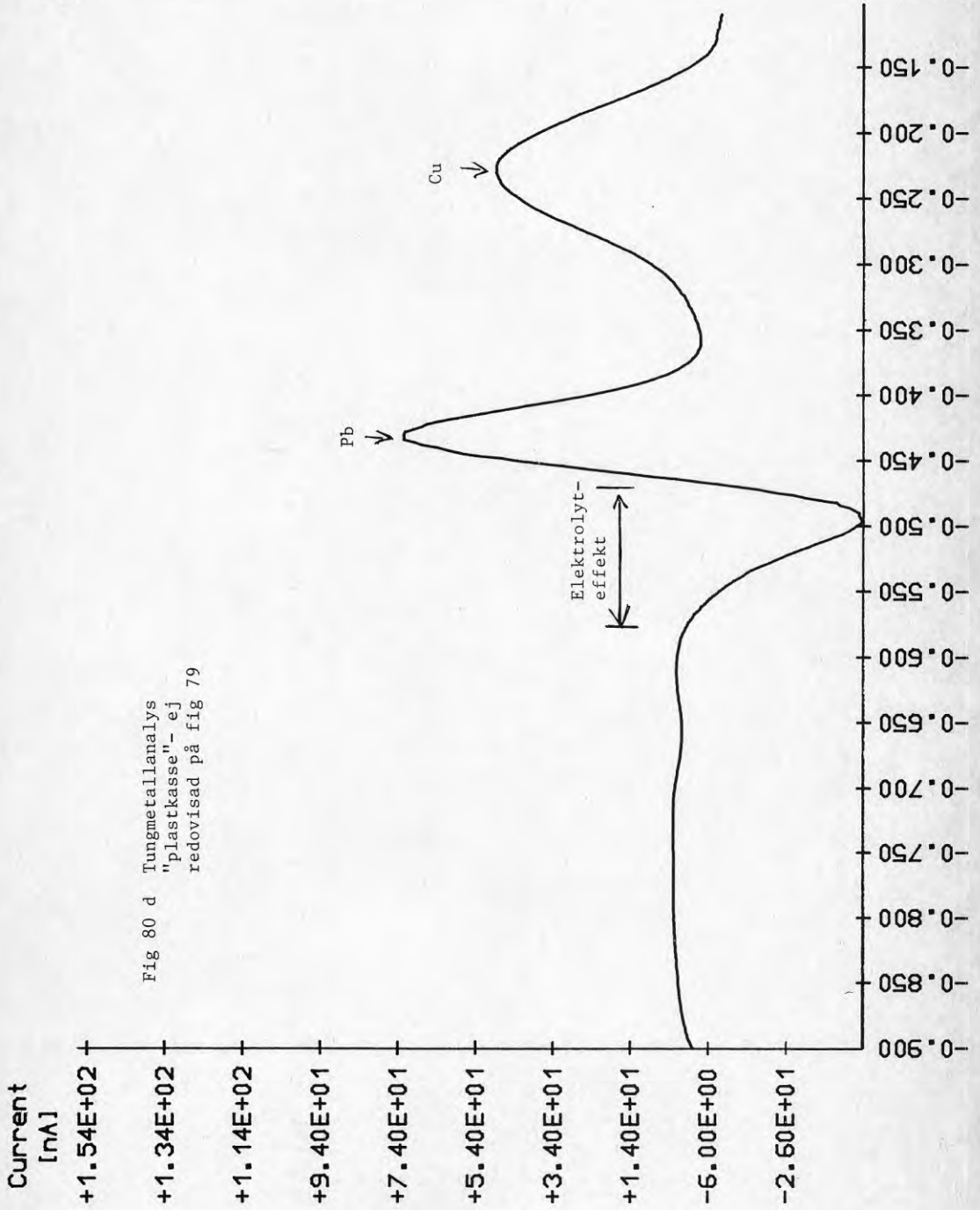
Pen # 1
plastD

Fig 80 c Tungmetallanalys
Frysofolie D3
Inga metaller!



Pen # 1
plastA

Fig 80 d Tungmetallanalys
"plastkasse"- ej
redovisad på fig 79



Current = koncentration

[nA]

+7.90E+01

+6.90E+01

+5.90E+01

+4.90E+01

+3.90E+01

+2.90E+01

+1.90E+01

+9.00E+00

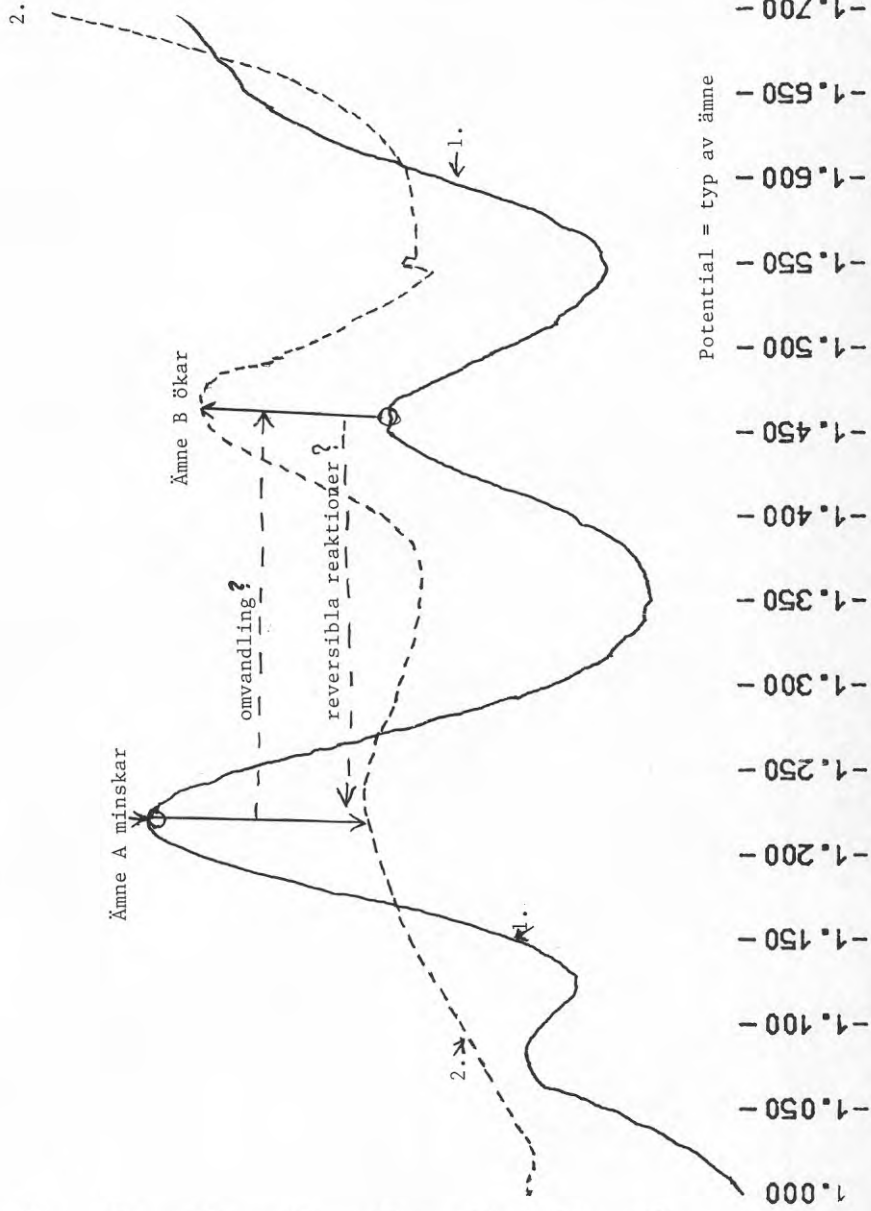
-1.00E+00

-1.10E+01

Fig 81 a Enzymatisk oxidation av splintved

1. före oxidation

2. efter " "



Current = koncentration

[nA]

Fig 81 b Enzymatisk oxidation av kambium

(ved närmast barken)

1. före oxidation
2. efter - " -

+7.90E+01

+6.90E+01

+5.90E+01

+4.90E+01

+3.90E+01

+2.90E+01

+1.90E+01

+9.00E+00

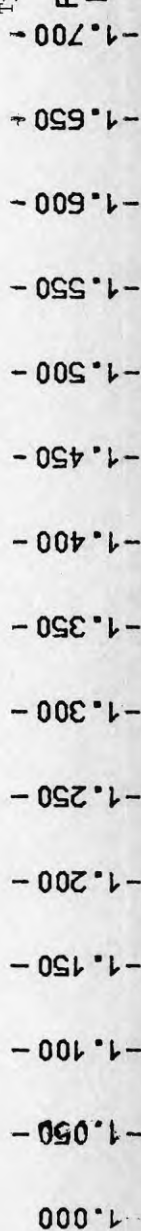
-1.00E+00

-1.10E+01

Ämnet A ökar
(nybildning?)

Ämne B ökar
(nybildning?)

Typ av ämne
Potential
[V]



Current = koncentration
[nA]

+7.90E+01

+6.90E+01

+5.90E+01

+4.90E+01

+3.90E+01

+2.90E+01

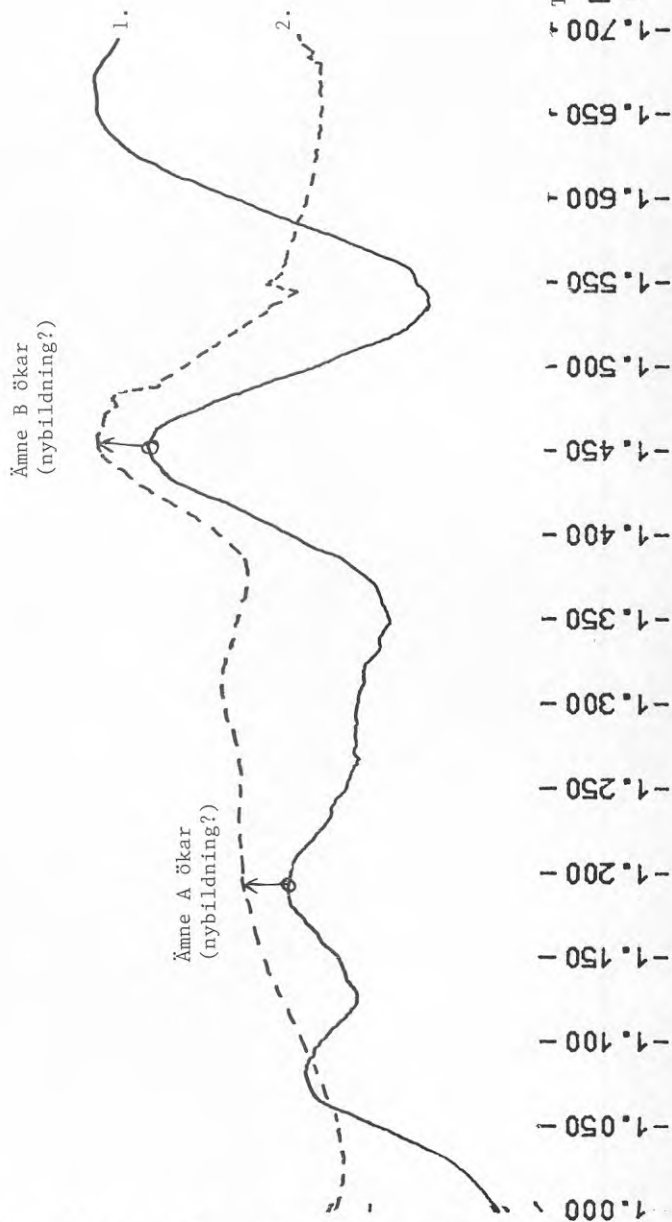
+1.90E+01

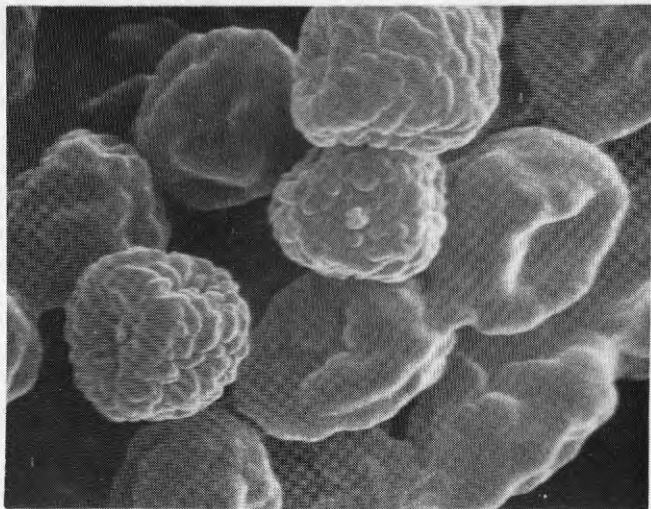
+9.00E+00

-1.00E+00

-1.10E+01

Fig 81 c Enzymatisk oxidation av kärnvad
1. före oxidation
2. efter " "





:1 Mögelsporer

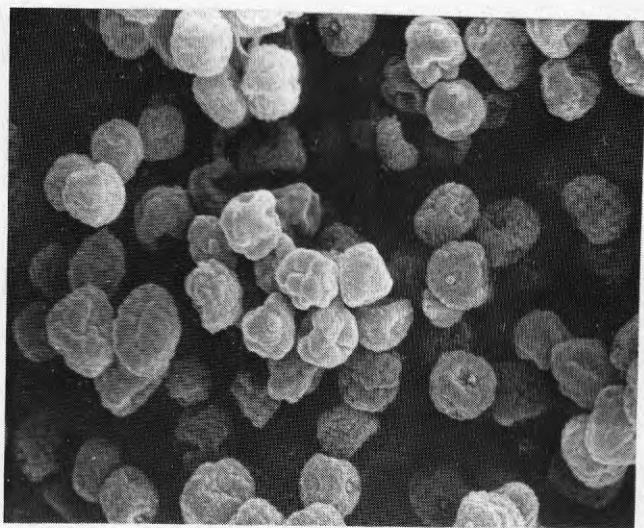
:2 (Irreversibelt ?) denaturerade mögelsporer
Behandling med alkoxisilaner i koncentratform

Fig 82 Denaturering av mögel med alkoxisilaner

1 μ

Inhibition of cellulase by oligomeric silicic acid esters

20 ml buffer: acetate pH 4,5

Temperature: 34°C

measurement of cellulase activity during 60 min

Results

Cellulase	mg	activity	mg cellulosa
		per 60 minutes	
1,0		0,25	(fig 83b)
5,0		0,50	(fig 83c)
10,0		2,00	(fig 83d)
14,3+silica ¹⁾		0	(fig 83e)

1) cellulase denaturated by hydrolysis of alkoxisilanes results in cellulase and silica

Fig 83 a Nedbrytning av cellulas med alkoxisilan

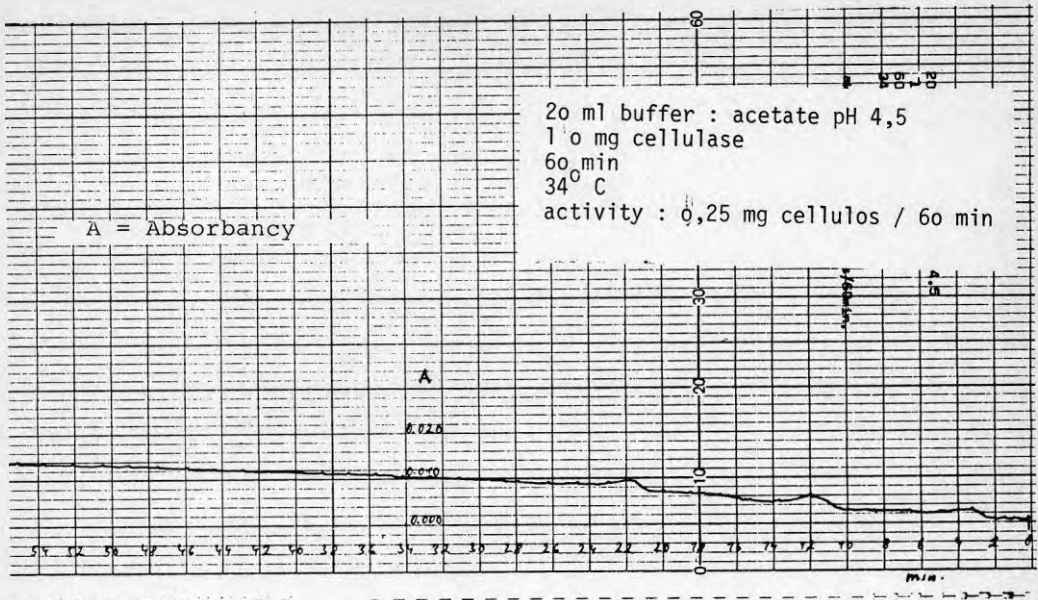


Fig 83b Activity of 1,0 mg cellulase

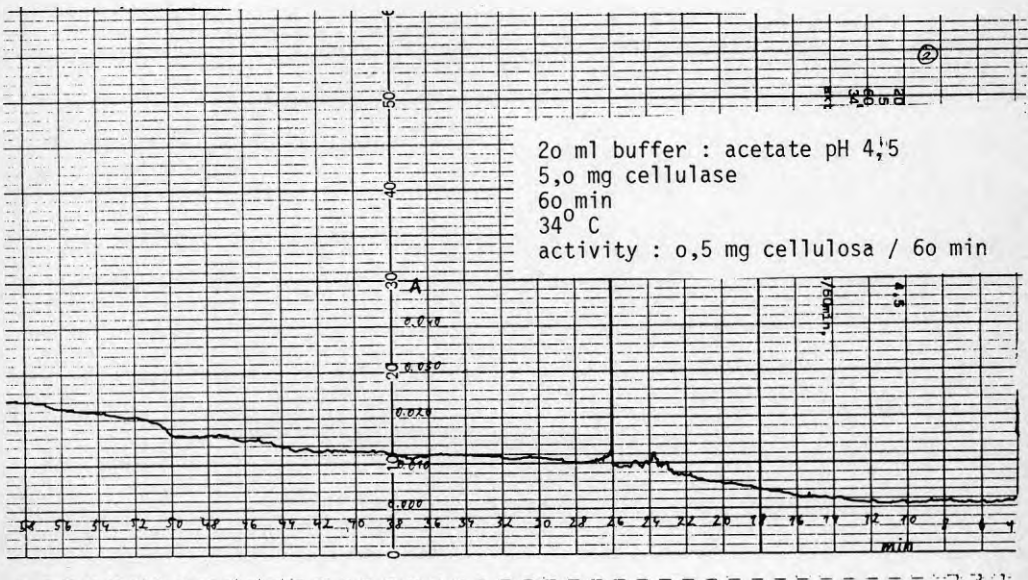


Fig 83c Activity of 5,0 mg cellulase

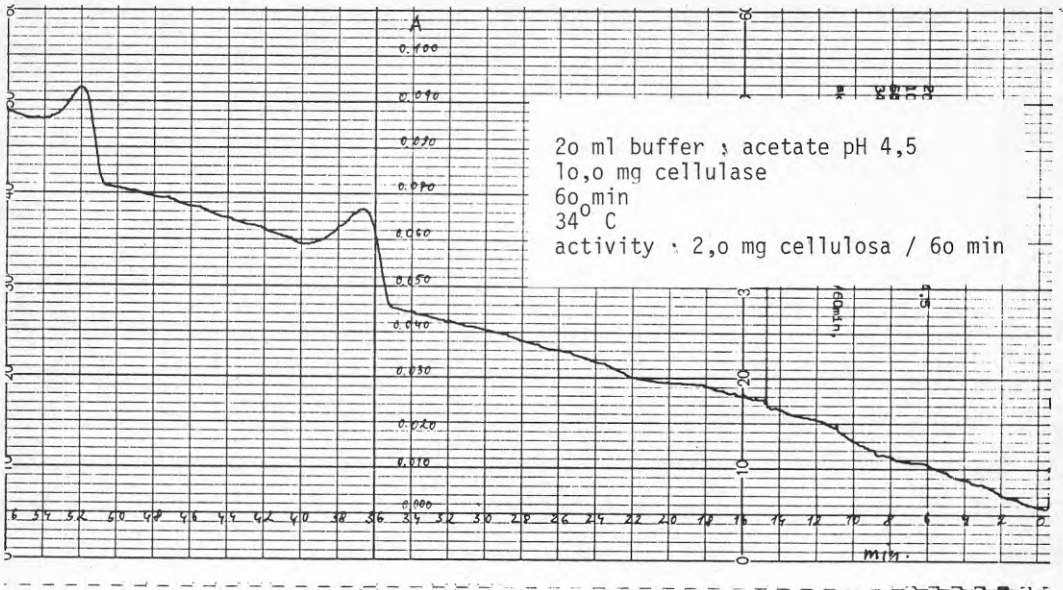


Fig 83d Activity of 10,0 mg cellulase

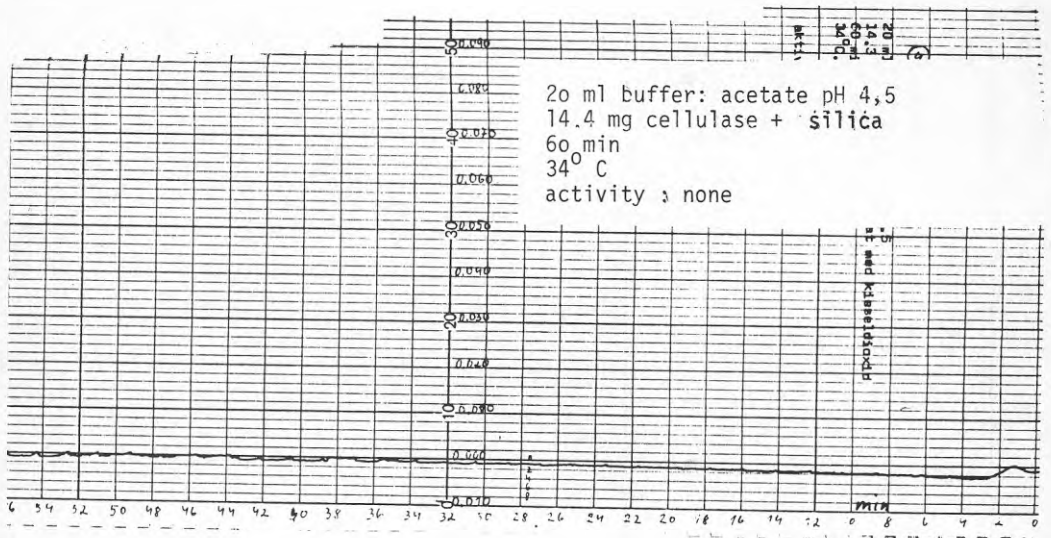


Fig 83e Activity of 14,3 mg cellulase denaturated by alkoxisilanes

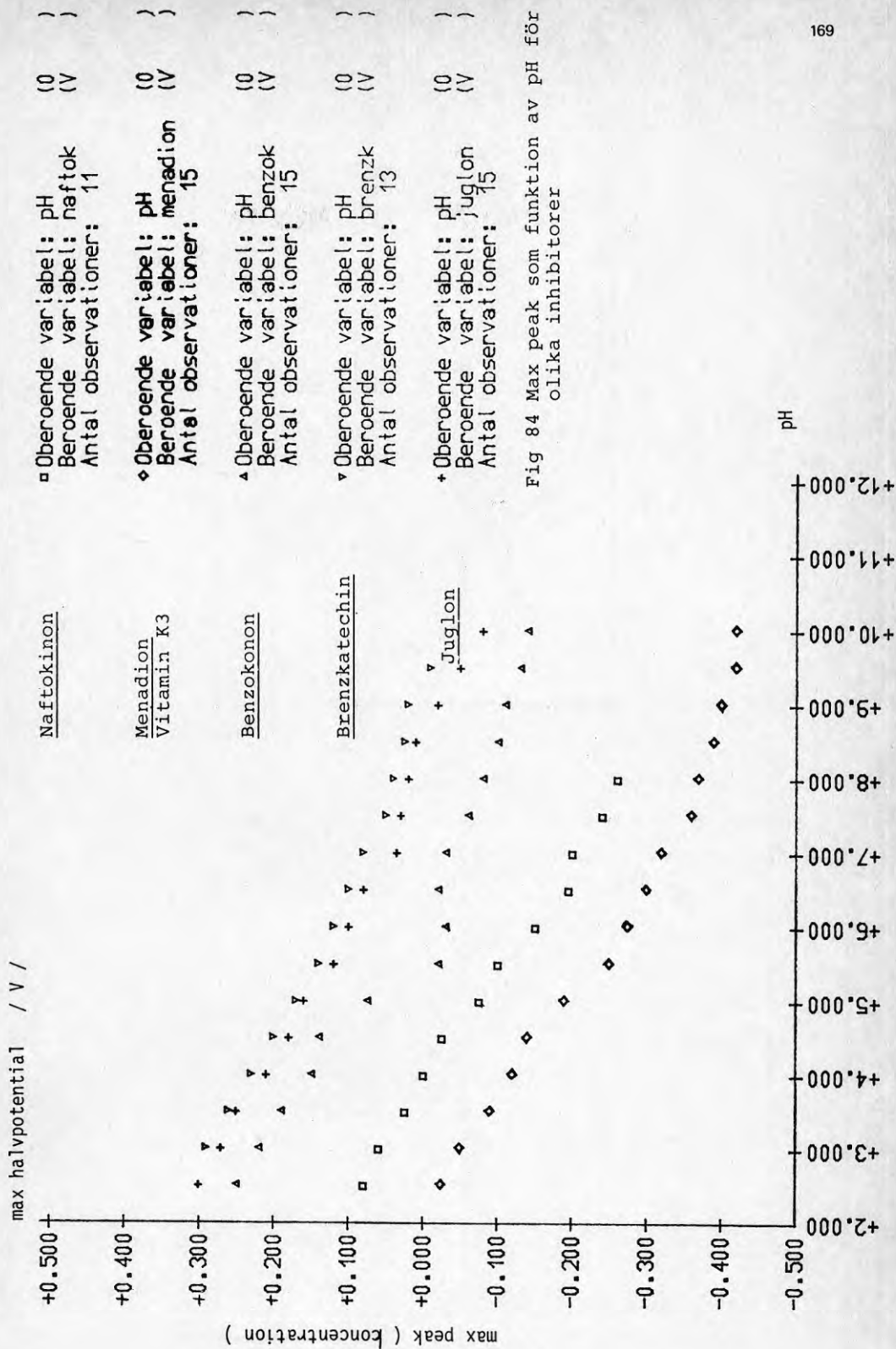


Fig 84 Max peak som funktion av pH för olika inhibitorer

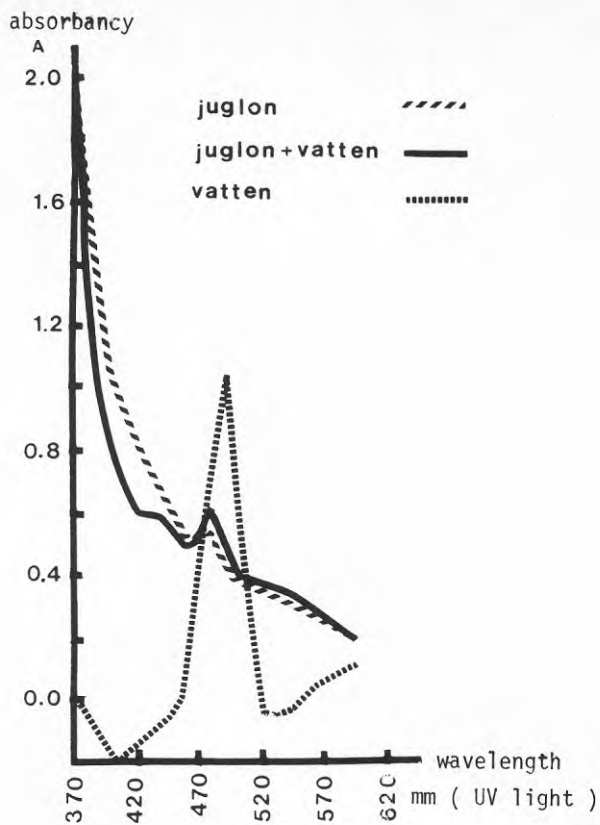


Fig 85 Skillnad i absorbans mellan en inhibitor och vatten.
(Juglon=inhibitor av kinonkaraktär)

12. Litteraturförteckning

Efter varje större seriöst menad uppsats förväntar man sig en litteraturförteckning.

Litteraturförteckningen skall redovisa vad som tidigare har gjorts inom ämnet, dvs redovisa slutprodukten av en utveckling.

Det fortsatta arbetet är sedan i de flesta fall enbart en ytterligare detaljering av redan erhållna resultat, om man inte har till syfte att på något sätt motbevisa tidigare resultat.

Syftet med föreliggande uppsats var att undersöka möjligheten att kunna transplantera vissa kunskaper, erhållna vid t ex lädergarvning, till biologiskt träskydd eller virkesskydd.

Under arbetets gång har man kunnat konstatera, att det mesta i någon form redan har gjorts, att den mesta baskunskapen för detta arbete redan finns i olika databaser och framför allt i äldre litteratur. Litteraturförteckningen lider förmodligen av elephantiasis, men i ärlighetens namn har man av den omfattande litteraturen enbart kunnat använda enstaka rader eller ett speciellt uttryck i en uppsats, vilken man i sin helhet och i detalj inte har begripit.

Man har även letat efter argument mot egna funderingar osv osv.

Mögel har tydligen inte ansetts vara en träförstörande organism och därför inte ansetts riskabel (för virke! men den angriper människor!).

Litteratur om mögel finns med några få undantag (i alla fall i den gjorda litteraturundersökningen) i medicin- och livsmedelsdatabaser. Vitamin K-komplexet har belysts i en omfattande litteratur - vitamin K deltar ytterst aktivt i många viktiga livsprocesser.

Vitamin K har behandlats i en omfattande litteratur från många olika områden (humanmedicin, bakteriologi, botanik, mykologi m.m m.m.)

Faktainsamlingen kunde ha underlättats betydligt, om referens /29/, nämligen Fengel, D, Wegner, G, Wood, skulle ha hittats i litteratursökningens tidigare skede - hänvisningen till boken erhöles vid personlig kontakt så sent som hösten 1985.

1. Albertsson, A C, Banhidi, Z G
Microbial and oxidative effects in dehydration of polyethene.
Journal of Applied Polymer Science, vol 25 (1980), pp 1655-1671.
Del av BFR slutrapport 770329-2 Kombinerat biologiskt-fysikaliskt
angrepp på byggnadsmaterial - polyeten.
2. Anderson, A B, Scheffer, T C, Duncan, C G
The chemistry of decay resistance and its decrease with heartwood
aging in incense cedar.
Holzforschung 17/1 1963, pp 1-5.
3. Anke, H, Kolthoum, I, Laatsch, H
Metabolic products of microorganisms 192. The anthrachinone
of the aspergillus glaucus group, II Biological activity.
Arch. Microbiol 126 1980, pp 231-236.
4. Anonym
Luktproblem är fuktproblem.
Byggmästaren 1979, pp 16-17.
5. Antoine, H
Kemiska metoder för träförbättring.
Träindustri 1982, pp 19-25.
6. Auterhoff, H, Knabe, J
Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie.
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1983, p
644.
7. Axén, B, Hyppel, A, Moqvist, S
Mögel i bjälklag.
Byggeforskningsrådet 1984.
8. Axén, B, Hyppel, A, Moqvist, S
Mögelproblem i byggnadskonstruktioner.
Väg- och Vattenbyggaren 10 1980, pp 33-34.
9. Banks, W B
Factors influencing the performance of water repellants pp 1-6,
Proceedings, Chemical aspects on wood technology.
STFI, Stockholm 1981.

10. Barter, G M, McDonald, B
A new look at foliage chemicals.
Tappi 61 nr 1 1978, pp 45-48.
11. Barton, G M
Foliage Part II. Foliage chemicals prospects and uses.
Applied Polymer Symposium No 28 1976, pp 465-484.
12. Beyer, H, Walter, W
Lehrbuch der organischen Chemie.
S Hirzel, Stuttgart 1981.
13. Blanchette R A, Shaw, C G
Associations among bacteria yeasts and basidiomycetes during
wood decay, Ecology and epidemiology
Phytopathology (68) 1978, pp 631-637.
14. v. Bodmann, H
Möglichkeiten und Grenzen des chemischen Holzschutzes.
Bauen mit Holz 1980/1, pp 24-25.
15. Bothast, R J, Lancaster, E B, Hesseltin, C W
Scopulariopsis brevicaulis, effect of pH and substrate on growth.
Europ J Appl Microbiol 1 1975, pp 55-66.
16. Brezina, M, Zuman, P
Polarography in medicine, biochemistry and pharmacy.
Interscience Publishers, New York 1958.
17. Brook, P S
Fungus toxins affecting animals.
Annual Review of Phytopathology vol 4 1966, p 171-.
18. BuLock, S D
The biosynthesis of natural products.
McGraw Hill, New York 1965.
19. Butcher, S A, Drysdale, J
Effect of nitrogen source and carbon/nitrogene ratio on cellulase
activity and decay capability of certain soft rot fungi.

20. Clark, J W, Scheffer, T C
Natural decay resistance of the heartwood of coast redwood *Sequoia Senyenvirens*.
F P J 3315 1983, pp 15-20.
21. Dörfling, K
Hormonsysteme der Pflanzen, Kap 6 Äthylen.
Thieme Stuttgart 1982.
22. Ebermann, R, Stich, K
Peroxidases and amylaseisoenzymes in the sapwood and heartwood of trees.
Phytochemistry Vol 21 No 9 (1982), pp 2401-2402.
23. Eckstein, D, Liese, W
Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung einiger Moderfäulepilze.
Material und Organismen 5/2 1970, pp 81-93.
24. Edlund, M L, Henningson, B
Undersökning av blånadsskyddsmedel.
STFI Meddelanden Serie A nr 668.
25. Eliasson, V, Strid, Å
Wood inhabiting fungi of older forests in North Central Scandinavia.
Bot. Notiser 129, Stockholm, pp 207-272.
26. Emtsevan, T V
Effect of carbon and nitrogen source and complex B vitamins on the synthesis of alkaline protease by different strains of bacillus nesentericus and bacillus subtilis.
Prikl Biokhim Mikrobio 11/3 1975, pp 391-396.
27. Ender, M
Auch die Pilzsporen verursachen Allergien.
Tiroler Landeszeitung 1985/296, p 13.
28. Demagos, G D, Baltus, W, Höfle, G
New anthrachinones and anthrachinonglycosides from *Morinda*.
Lucida Z Naturforsch 86 b (1981), pp 1180-1184.

29. Fengel, D, Wegner, G
Wood.
De Gruyter 1984.
30. Ferm, R, Cowling, E B
A new procedure for analysis of phenol-oxidizing enzymes on
wood destroying fungi.
Svensk papperstidning 1972 75/19, pp 762-772.
31. Fitzpatrick, S P, Steelinck, C
Phenoxy radical intermediates II, The oxidative detoxification
of phenols in cedar heartwood.
Ann Chem Soc 32 1967, pp 625-628.
32. Flodin, K, Fries, N
Studies in volatile compounds of pinus silvestris, their effect
on wood decomposing fungi, I Identifications, II Effects.
Journal of Forestpathology 7 1977, pp 282-287, and 8 1977, pp
300-310.
33. Fries, N
The growth promoting activity of terpenoids on wood decomposing
fungi.
Eur Journal Forst Pathology 3 1973 H3, pp 169-180.
34. Garg, S K, Neelakantan, S
Production of fungal protein on cellulose substrate.
Journ. Food Sci and Techn 18/2 1981, pp 64-65.
35. Gersonde, M, Kerner-Garg, W
A review of information available to development of a methods
for testing wood preservatives with soft rot fungi.
Int Biodtr Bull 12 (9) 1976, pp 5-13.
36. Griffin, M
Water potential and wood decay fungi.
Ann Rev Phytopathology 1977 15, pp 319-329.
37. Grosser, D
Die wichtigsten Zerstörer des verbauten Holzes.
Pflanzliche Schädlinge B + B (2) 1973 3, pp 74-81 and 4, p 102.

38. Grzywacz, A, Wasny, B
The impact of industrial air pollutants on the occurrence of several important pathogenic fungi of forest trees in Poland.
Eur Journ For Path 31 (1973), pp 129-141.
39. Guevara, R M, Johns, W E
Geographical and within tree variation in heartwood pH.
Wood and Science 13/4 1981, pp 210-224.
40. Gum, M L
E-patent application 0031 284
Composition and method for inhibiting the formation of nitrosamines in organic amines by addition of 1,4 naphthochinones, 1,4 naphto-hydrochinons and alkyl-derivates thereof.
1979.
41. Hallenberg, N, Gilert, E
Svamp- och mögellukt - ett byggnadstekniskt problem sett ur biologisk synvinkel.
Statens provningsanstalt, Borås 1983, SP Info 1983:03.
42. Halsall, T G, Troke, S A
The structure of three new meliacins isolated from khaya anthotheca heartwood.
J C S Perkin I 1975, pp 1758-1764.
43. Hannu, K
Lipophilic extractives in technical foliage of pine.
Applied Polymer Symposium No 28 1976, pp 485-501.
44. Hart, C A
Effective surface moisture content of wood during sorption.
Wood Sci 9-4 1977, pp 194-200.
45. Hata, K, Baba, K, Kozawa
Chemical studies on the heartwood of cassia garettiana,
I Anthrachinonic constituents, II Nonathrachinonic constituents.
Chem Pharm Bull 26/4 1978, p 3792-3797, and 27/4, pp 984-990.

46. Haupt, W
Bewegungsphysiologie der Pflanzen.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
47. Hayashi, K, Fukushima, D, Mogi K
Conformational changes of aspergillus sojae alkaline proteinaes
with denaturering agents.
Agr Biol Chem 35/1 1977, pp 38-46.
48. Henningson, B
Interactions between microorganism found in birch and aspen
pulpwood.
Studia Forestalia Suecia 53 1967, p 31.
49. Henningson, B
Methods for determining fungal biodeterioration in wood and
wood products.
Biodeterioration investigation techniques, Applied Sciences
Publishers Ltd. London 1977. Uppsats NRV 65.
50. Henningson, B, Käärik, A, Lundström, H, Nilsson, T
Current Swedish research on biodeterioration and preservation
of wood.
Inst för virkeslära, SLU, Ultuna, Research Note 123.
(Biodeterioration 5 1983, J Wiley & Sons Ltd)
51. Highley, T
Can wood rot fungi degrade cellulosa without other wood consti-
tuents?
Forest Products Journal 25 19 (1975), pp 38-39.
52. Highley, T
Inhibition of cellulases of wood decaying fungi.
USDA Forest Service Research paper, 1975, pp 1-8.
53. Hillis, W E, Inone, T
The formation of polyphenols in trees III, The effects of enzyme
inhibitors.
Phytochem Bd 5 1966, pp 483-490.

54. Hirsch, D J, Hirsch S R, Kalbfleisch, S H
Effect of conventional airconditioning and meteorological factors
on indoor spore counts.
J Allergy Clin Immunology vol 62 1 1970, pp 22-26.
55. Holmberg, K
Hälsoeffekter av mögelkontaminering av svenska bostäder.
Byggeforskningsrådet, R 36:1985.
56. Huang, Z et al
Study on the prevention of mildew of soy sauce using vitamin K.
Tiaowei Fushippin Keji 1981 No 2, pp 5-7.
57. Hyppel, A, Lindgren, H
Sanering av mögelskador i byggnader.
Byggeforskningsrådet, slutrapport 811386-1.
58. Iler, R K
The chemistry of silica. Chapter 7, Silica in biology.
John Wiley and Sons, New York.
59. Isler, O
Über die Vitamine K1 und K2.
Angew Chemie (71) 1959 1, pp 7-15.
60. Ismailowa, P Y, Longinova, L G
Effect of some substances on the cellulase synthesis of the
thermotolerant fungus aspergillus terreus.
IV Soil Fertilizer and Plant Nutrition 1975, pp 677-680.
61. James, S C, Loeffler, R S T, Woodcock, D
Fungicidal activity and chemical constitution, Part XXI The
activity of substituted 1,4 Naphtochinones and Quinoline 5,8
diones against apple powdery Mildew.
Pestic Sci 1981 12, pp 1-6.
62. Janmejay Singh, Parnkutty Barmah
Nitrogen fixation by wood rotting fungus.
Journal Univ of Gahnhati XVIII-XIX, pp 111-119.

63. Janmejaj Singh, Kuclos Barnah, Parnkutty, B
Free aminoacids in wood rotting fungus Irpex.
Journal Univ of Gahnhati XVIII - XIX, pp 121-128.
64. Karlson, P
Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissen-
schaftler.
Thieme 1980.
65. Kaskowski, W, Pohlit, W
Biophysik Bd 1 och 2.
DTV Stuttgart, 1974.
66. King, B, Oxley, T A, Long, K P
Soluble nitrogen in wood and its redistribution on drying.
Material and Organism 9/14, pp 243-254.
67. Koch, P
New technique for harvesting southern pines with taprot.
Applied Polymer Symposium No 28, 1975, p 416.
68. Keays, J L
Foliage Part I Practical utilizations of foliage.
Applied Polymer Symposium No 28, 1976, p 447.
69. Keays, J L
Production of hydrogene peroxidase by wood rotting fungi and
its correlation with weight loss, depolymerisation and pH changes.
Arch Microbiol 99 (1974), pp 129-145.
70. Kirk, K T
Polysaccharide integrity as related to the degradation of lignin
in wood by white rot fungi.
Phytophatology 63 1973, pp 1504-1507.
71. Kuhn, R, Jerchel, D, Bielig, H J, Westphal, O
Über Invertseifen, 2 Die Einwirkung von Invertseifen auf Ei-
weisstoffe.
(73, 74) 1940, 1941.

72. Lindberg, B, Nilsson, E
Ytbehandling av trä, del I Träunderlaget.
Scandinavian Paint and Printing Ink Research Institute, 1976,
BFR 750106-9.
73. Long, K D
Redistribution of sugars during drying of wood.
Wood Science vol II 7 1978, pp 10-12.
74. Lundgren, S A
Möglets mekanik.
Byggforskningsrådet, R 138:1983.
75. Lundström, H
Många nya hus stinker av mögel.
Hem och Fritid 4 1981, pp 110-112.
76. Lundström, H, Henningson, B
The effect on ten lichens on the growth of wood destroying fungi.
Pp 233-246.
77. Makes, F
Enzymatic consolidation of paintings.
University of Göteborg, Department of History of Art and Architecture 1979.
78. Makes, F
Damages of old bookbindings in the Skokloster library.
Nordisk tidskrift för bok- och biblioteksväsen 1984.
79. Makes, F, Pühringer, J
Antimikrobielles Mittel zur Behandlung von Bauwerken, Baustoffen, Textilien, Leder, Agrarprodukten und/oder Nahrungsmitteln.
E pat.appl. 85101155-1.
80. Mandels, M, Howlett, W, Reese, E T
Natural inhibitors of cellulase.
Can J Microbiol 1961 vol 7, pp 957-959.

81. Des Marchellier, J M, Fu Kuto, T R
Toxicological effects produced by some 1,3 benzodioxoles, catechols and quinones in culex mosquito larvae.
Journ Economic Entomology vol 67 2 1974, pp 153-157.
82. Mark, S W, Scheffer, T C
Natural decay resistance of the heart wood of coast redwood.
Forest Products Journl 33/5 1983, pp 15-20.
83. Markaskaya, V M, Pokrovskii, E J, Makarskii, V V, Voronkov, M G
Changes of the structure of cellulosa materials during treatment with reactive organosilicon monomers.
Zhurnal Drikladnoi Khimii Vol 5 11, 1977.
84. Markaskaya, V M, Voronkov, M G
Influence of the nature of the reactive substituent (X) of the silicon atoms in modification of cellulosiic fabrics by organosilic monomers.
Zh Prikl Khim 1977 (50), pp 2322-2426.
85. Markaskaya, V M, Voronkov, M G, Khudobin, I Y, Kharkharov, A T
Surface modification of cellulosic textile materials by treatment with 2 triorgansilyl etyltrietoxisilanes.
Zh Prikl Khim 1978 (51), pp 221-226.
86. Mexal, J, Reid, C P P
The growth of selected mycorrhycal fungi in respons to induced water stress.
Can J Bot vol 51 (1973), pp 1579-1580.
87. Morton, R A
Quinones as biological catalysts.
Endeavour 92, 81 (1965), pp 81-86.
88. Morton, L H G, Eggins, H O W
The effect of moisture content in wood on the surface growth and penetration of fungi.
Material und Organism 19 11/4, p 279.

89. Morton, L H G, Eggins, H O W
The effect of constant alternating and fluctuating temperature on the growth of some wood inhabiting fungi.
Int Biodeterior Bull 13 (4) 1977, pp 116-122.
90. Müller, E, Löffler, E
Mykologie.
Thieme, Stuttgart, 1982.
91. Nakadai, T, Nasuno, S
The action of acid proteinase from aspergillus oryzae on soybean protein.
Agric Biol Chem 4/2 1977, pp 409-410.
92. Nakazawa, Y
Antimicrobial action of food additives against bacteria.
Kiyō-Kyoritsu Joshi Tanki Daigaku 1984. pp 25-38.
93. Narayanamuri, D et al
Note on resistance of dethiaminised wood to decay.
Holzforschung (21) 1969 2, pp 34-35.
94. Nelson, N
Xylem ethylen phenoloxidizing enzymes and nitrogen heartwood formation in walnut and cherry.
Can J Bot (56) 1978, pp 628-634.
95. North, M J
Cysteine proteinases of cellulosa slime moulds.
Trans. Biochem. Soc., p 287.
96. Ohta, Y, Tsukade, Y, Sugimori, T
Production, purification and characterization of an anti yeast substance produced by *Hansenula saturnus*.
Agric Biol Chem 47/4 1984, pp 903-908.
97. Oshima, S et al
Study of replacements for the bactericidal preservative 2-(-furyl)-3-(-5-nitro-2-furyl)acrylamide (AF-2) for dog food.
Nippon Nosan Kogyo Kenkyu Nempo, 1975, band 6, pp 81-86.

98. Packman, D F
The acidity of wood.
Holzforschung, pp 178-183.
99. Palin, M A, Patty, S A
Permeability of water of the cell wall material of spruce heartwood.
Wood Science Technology 15 1981, pp 161-169.
100. Phelps, J E, Mc Ginnes, E A
Growth quality evaluation of black walnut veneer, III An ana-
tomic study of colour characteristics of black walnut veneer.
Wood and Fiber Science 15/3 1983, pp 212-218.
101. Phelps, S E, Nelson, N D
Rates of ethylene production by parenchyme cells in black walnut
sapwood.
Wood and Fiber Science 5/1 1983, pp 23-27.
102. Pühringer, J
Hydrofobering av byggnadsmaterial.
Byggforskningsrådet, rapport 770532-0.
103. Reps, A, Poznanski, S, Kowalska, W
Characteristics of milk coagulating proteases.
Milchwissenschaft 25/3 1970, pp 146-150.
104. Richter, G
Stoffwechselphysiologie der Pflanzen.
Thieme, Stuttgart, 1982.
105. Roger, M, Vezinhet, F, Galzy, P, Petit, A
Etude comparative de quelques souches de la campignons amylo-
tiques en vue de la production de proteines.
Revue des Fermentations 1976, pp 125-134
106. Rokosova, V, Tichy, V
The influence of some growth substances and vitamins on wood
decomposition by the fungus *Fomes Marginatus*.
Drevarsky Vyskum 1978, Ronic XXIII, pp 65-73.

107. Rypacek, V
Chemical composition of hemicellulosa as a factor participating
in the substrat specificity of wood destroying fungi.
Wood Sci Technol 11:59 1977, pp 59-67.
108. Röhler, R
Biologische Kybernetik.
Teubner, Stuttgart, 1973.
109. Sacherer, F A
Bauholzerstörung durch Pilze.
DBS 1979 (11), pp 1891-1892.
110. Salamon, M
The effect of oxidation and hydrolytic degradation upon species
of two soft wood species.
Information Report VP x 50, National Technical Information Service,
Springfield, VA, USA.
111. Scheffer, T C
Decay resistance of Alaska cedar.
F P J 3319 1983, pp 25-26.
112. Scheffer, T H
Natural resistance of wood to microbial deterioration.
Annual Review of Phytophatology 1966, 4, p 147.
113. Scherbanowskii, L R
Study of the antimicrobial activity of higher plants with respect
to yeasts and lactic acid bacteria.
Plant Biochem 97 (1982) 890625.
114. Schmidt, O
Einflüsse auf die Hemmstofftoleranz von Pilzen.
Holz 1977 35, pp 109-192.
115. Schmidt, O T, Mayer, W
Natürliche Gerbstoffe.
Angew Chemie 69/3 1956, pp 103-115.

116. Schultheiss, J, Spicher, G
Die Beeinflussung des Schimmelwachstums auf Brot und Backwaren durch verfahrenstechnische Massnahmen und stoffliche Massnahmen. Über die Wasseraktivität A_w des Brotes.
Getreide Mehl und Brot 75/6 1975, pp 157-166.
117. Seifert, K
Zur Systematik der Holzfäulen, ihre chemischen und physikalischen Kennzeichen.
Holz (26) 1960, pp 208-215.
118. Selin, J F, Sundman, V, Rähä, M
Utilisation and polymerisation of lignosulfonates by wood rotting fungi.
Arch Microbiol 103 (1975), pp 63-70.
119. Shain, L, Mackay, J F
Phenoloxidizing enzymes in the heartwood of pinus radiata.
Forest Science 19 2 1973, pp 153-155.
120. Sharp R F
The interaction of fungi, wood preservatives and wood.
Wood Science and Technology Vol 9 1975, pp 99-111.
121. Shcherbanowskii, L R
Study of the antimicrobial activity of higher plants with respect to yeasts and lactic acid bacteria.
Fitontsidy: Rol Biogeotsenozakh, Znach. Med., Mater. Soveshch., 1979 8, pp 121-126.
122. Sopko, R
Weissfäulepilze and Phenoloxidasen.
Holz (20) 1968, pp 293-295.
123. Steelinck, C
Stable phenoxy radicals derived from phenols related to lignin.
Journ Am Chem Soc 17/9 1965, pp 2056-2057.

124. Steffen, K, Peschel, H
Chemische Konstitution and antifungale Wirkung von 1,4 Naphto-
chinonen, deren biosynthetischer Zwischenprodukte und hiermit
verwandter Stoffe.
Institut für pharmazeutische Biologie der TU Braunschweig, Hyppo-
crates, Stuttgart, 1975.
125. Stich, K, Ebermann, R
Peroxidase und Polyphenoloxidaseisoenzym im Splint und Kernholz
der Eiche.
Holzforschung 38 1984, pp 239-242.
126. Swan, E P
Higher terpenes in the heartwood of the extractives of several
Candian firs.
Can Journ Chem 45 1967, pp 1588-1590.
127. Szegi, J
Der Einfluss der Wasserstoffjonenkonzentration auf das Wachstum
einzelner cellulosezersetzender Mikroorganismen.
Agrokemia es Talaytan Tom 13 (1964), p 78.
128. Szegi, J, Timar, E
The synthesis of stimulating and inhibition substances by some
cellulose-decomposing microorganisms.
Agrokemia es Talaytan Tom 13 (1964), pp 75-85.
129. Takahashi, K
Heartwood phenols and the significance to colour in cryptomeria
japonica.
Mokuzai Gakkaishi 27/8, 1981, pp 25-26.
130. Theander, O
Leaf litter of some forest trees, chemical composition and micro-
biological activity.
Tappi 61 nr 4 1978, pp 69-72.

131. Thörnquist, T H, Lundström, H
Factors affecting the occurrence of fungi in fuel chips for domestic consumption.
The Swedish University of Agricultural Science, Report R 117, Uppsala 1980.
132. Toole, E R
Oxygen utilisation by decay fungi for the evaluation of wood preservatives.
F P J Technical Note 1975, pp 46-48.
133. Tolstogusow, W B, Wajnermann, E S
Untersuchung der Wechselwirkung einiger Eiweisstoffe mit sauren Polysaccariden in wässrigen Medien.
Die Nahrung 19/1 1975, pp 45-60.
134. Tripathi, R D, Srivastava, H S, Dixit, S N
A fungitoxic principle from the leaves of *Lawsonia inermis* Lam.
Experientia Vol 34 1 1978, pp 51-52.
135. Ungligil, H H, Chafe, S C
Perforation hyphae of soft rot fungi in the wood of white spruce.
Wood Science and Technology 19 vol 18 1974, pp 27-32.
136. Van Vliet, W F
The enzymic oxidation of lignin.
Biochemica et Biophysica Acta vol 14 1954, pp 211-217.
137. Väisälä, L
Effects of terpene compounds on the growth of wood decomposing fungi.
Ann Bot Fennici 11 1984, pp 275-278.
138. Wang, S, Hart, S H
Heartwood extractives of *Machura Pomifera* and their role in decay resistance.
Wood and Fiber Science 15/4 1983, pp 280-301.
139. Wardrop, A B, Cronshaw, J
Formation of phenolic substances in the ray parenchyme of angiosperms.
Nature 193 1962, pp 90-92.

140. Willeitner, H
Was bedeuten natürlicher, biologischen und alternativen Holzschutz?
Holzzentralblatt Stuttgart 110 1984 No 46, pp 698-699.
141. Wolf, F, Liese, W
Zur Bedeutung von Schimmelpilzen für die Holzqualität.
Holz als Roh- und Werkstoff 35 1977, pp 53-57.
142. Wratten, J, Meinwald, J
Antimicrobial metabolites of the marine sponge *Axinella Polycapella*.
Experimentia 37 1981, pp 13-14.
143. Wynn, C H
Struktur und Funktion von Enzymen.
Teuber, Stuttgart, 1978.
144. Wälchli, O
Widerstandsfähigkeit von Holzarten gegen Angriffe durch *Coniophora*
Gloeophyllum.
Holz als Roh- und Werkstoff 34 1976, pp 335-338.
145. Wälchli, O
Temperatureinfluss auf die Holzzerstörung durch Pilze.
Holz vol 3 1977, p 32, und Vol 8 1984, pp 45-51.
146. Yagashite, K
Physiological activities of vitamins, I antimicrobial activity.
147. Zainal, A S
A new explanation for soft rot cavity formation in the S₂ layer
wood cell walls.
Wood Sci Technol 12 (1978), pp 105-110.
148. Zenk, M H, Leistner, E
On the mode of incorporation of shikimic acid into the 2-hydroxy-
1,4-naphthoquinone (lansone).
Z f Naturforschung 1967 (225), pp 460-461.

149. Zenk, M H, Leistner, E
Zur Biogenese von 5-Hydroxi-1.4-Naphtochinonen (Juglon) in Juglans
regie L.
Z f Naturforschung 1968 (226), pp 259-268.
150. Ziegler, H
Biologische Aspekte der Kernholzbildung.
Holz als Roh- und Werkstoff 26/2 1968, pp 61-68.
151. Zouchowa, S, Kocourek, J, Musilek, V
Alfamannosidase and Mannase of some wood rotting fungi.
Folia Microbiol 1977 22, pp 61-65.

