

## A geszt és a szijács korai és késői pásztaja fotodegradációjának vizsgálata

Tolvaj László, Mitsui Katsuya\*

Az egyes fafajok pásztainak fotodegradációjában mutatkozó különbségeket vizsgáltuk vörösfenyő (*Larix decidua* L.), erdeifenyő (*Pinus sylvestris* L.), japán ciprus (*Cryptomeria japonica* D. Don), kóris (*Fraxinus excelsior* L.), mézgás éger (*Alnus glutinosa* L.) és gyertyánszil (*Zelkova serrata*) esetében. Megállapítottuk, hogy a késői pászta ellenálló-képessége a fotodegradációval szemben lényegesen jobb, mint a korai pásztaé. Néhány fafajnál a geszt késői pásztaja csak kismértékű károsodást szenved. A korai pászta közül a szijácsban lévő az érzékenyebb a fénybesugárzásra. Az infravörös színképek azt mutatják, hogy a pászta közötti lényeges eltérések az  $1510\text{ cm}^{-1}$  körüli sáv csökkenésénél és az  $1710\text{ cm}^{-1}$  körüli sáv növekedésénél figyelhetők meg. A vörösfenyő gesztje késői pásztajának az ellenálló képessége annyira jónak mutatkozott, hogy az infravörös színképnél a degradáció mértéke alig látszott.

**Kulcsszavak:** Geszt, Szijács, Korai pászta, Késői pászta, Napsugárzás, Színváltozás, Fotodegradáció

### The photodegradation of earlywood and latewood in heartwood and in sapwood

The differences in photodegradation of different tissues of the following wood species were investigated: larch (*Larix decidua* L.), Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), Japanese cypress (*Cryptomeria japonica* D. Don), ash, (*Fraxinus excelsior* L.), common alder (*Alnus glutinosa* L.) and zelkova (*Zelkova serrata*). It was found that the resistivity of latewood to the photodegradation is much better than the resistivity of earlywood. The latewood part of heartwood was hardly degraded in case of some species. The earlywood part of sapwood was the most sensitive to the photodegradation.

The infrared spectra showed that the important differences were in the decrease of the band at  $1510\text{ cm}^{-1}$  and in the increase of the band around  $1710\text{ cm}^{-1}$ . The resistivity of latewood part of heartwood in larch was so good, that it was hardly visible on infrared spectrum.

**Key words:** Heartwood, Sapwood, Earlywood, Latewood, Sunlight, Colour change, Photodegradation

### Bevezetés

A faanyagok fotodegradációja már régóta foglalkoztatja a faanyagtudomány és a faipar szakembereit. A kutatások egy része a mechanizmus feltárására irányul (Hon és Feist 1986, Tolvaj és Faix 1995, Pandey és Theagarajan 1997, Kataoka és Kiguchi 2001, Pastore és tsai. 2004, Pandei 2005, Oltean és tsai. 2008) míg mások a védelem tökéletesítésén szorgoskodnak (Ostmeyer és tsai. 1989, Umemura és tsai. 2008). A felületkezeléskor felhasznált védőanyagok alkalmazása természetesen újabb problémákat vet fel, a védőanyagok degradációját és kimosódását, ami komoly környezetkárosító folyamat. Az erdő és favagyonnal való gazdálkodás szempontjából nem közömbös, hogy a beépített faanyagok élettartamát sikerül-e kellő mértékben meghosszabbítani.

A fotodegradáció jelenségének feltárása, megismerése a több évtizedes kutatómunka ellenére, még mindig komoly kihívás a kutatók számára. Nehézséget jelent, hogy a jelenség nem vizsgálható tisztán, egyedül. Természetes körülmények között a napsugárzás hatása nem választható el a termikus hatástól, és a levegő páratartalmának hatásától sem. Ráadásul ezeket a hatásokat meghatározó paraméterek egy nap folyamán állandóan változnak a napsugárzás intenzitásával együtt, és akkor az éjszakát és a borús napokat meg az évszakok változását még nem is említettük. Ezért a fotodegradáció vizsgálatánál a napsugárzást elsősorban mesterséges, reprodukálható körülmények között, laboratóriumban imitálják.

\* **Dr. Tolvaj László DSc.** egyetemi tanár, NYME Fizika Intézet, **Dr. Mitsui Katsuya PhD.** egyetemi tanár, Gifu Prefectural Human Life Technology Research Institute, Takayama, Japan

A faanyag bonyolult kémiai összetétele miatt sem egyszerű dolog a fotodegradáció során lejátszódó kémiai folyamatok megértése. Ezért a modellvegyületek alkalmazása a folyamatok egy-egy részének feltárásakor jó szolgálatot tesz. A fotodegradációnak nevezett változás önmagában is összetett, hiszen a széles hullámhossztartományt átfogó napsugárzás fotonjainak jelentősen eltérő energiája sokféle kémiai változás generálására alkalmas. Ezért a hullámhosszfüggés vizsgálata sok kutatót foglalkoztat. Napjainkban a lézerek fényforráskénti alkalmazásával ez a terület eredményesen kutatható (Papp és tsai. 2004, Pandey és Vuorinen 2008). Az optikai vizsgálatok szempontjából külön nehézség, hogy a faanyag a fény számára nem átjárható. Ezért a felületi reflexiós mérések előnyt élveznek. Annál is inkább, mert éppen abból a felületi rétegből hoznak információkat, melyeket a fotodegradáció érintett. Nagy hátrány, hogy a reflexiós vizsgálatok nagyon érzékenyek a felületi érdesség-változásokra. A faanyag felületi érdessége pedig rendkívül változatos.

A fentiekben leírt sokrétű és összetett problémára tekintettel ezen munkában a fotodegradáció egy részproblémájának vizsgálatát tűztük ki célul. Megvizsgáljuk a faanyag különböző szöveteinek (geszt és szíjács korai és késői pásztája) a fotodegradációval szembeni ellenálló képességét.

### **Vizsgálati anyagok és módszerek**

A vizsgálatokba a fenyőfélék közül a vörösfenyő (*Larix decidua* L.), az erdeifenyő (*Pinus sylvestris* L.) és a japán ciprus (*Cryptomeria japonica* D. Don), a lombos fajok közül a kőris (*Fraxinus excelsior* L.), a mézgás éger (*Alnus glutinosus* L.) és a gyertyánszil (*Zelkova serrata*) fajokot vontuk be. A próbatestek méretét az infravörös spektrofotométerek mintatartójának befogadó képessége szabta meg. Homogén, a felszínén csak egyféle pásztát tartalmazó, 12 mm átmérőjű és 1,5 mm vastag korongokat vágunk ki a faanyagokból, illetve 50x10x2 mm méretű lapkákat készítettünk.

A próbatestek besugárzásához egy XENOTEST 150S típusú öregítő szekrényt

használtuk, melynél a sugárforrás fényteljesítmény-sűrűsége a behelyezett minták síkjában 1250 W/m<sup>2</sup> volt (szűrő nélkül). A minták egy ultraibolya szűrő mögött foglaltak helyet. Tekintetbe véve a lámpa emissziós színeképét és a szűrő áteresztő képességét, a mintákat 300 nm és 380 nm közötti hullámhosszú ultraibolya fény érte. A minták felszíni hőmérséklete a kezelés során 40°C körüli érték volt, melyet termoelemmel mértünk, közvetlenül a sugárforrás kikapcsolása után.

Direkt napsugárzásnak kitett mintákkal is végeztünk vizsgálatokat. A próbatesteket Takayamában (Japán, földrajzi szélesség: 39° 9,3 perc, tengerszint feletti magasság: 560 méter) helyeztük a szabadba. Az egyik sorozatot a magas páratartalmú kora nyári időszakban (2003. május 5. és augusztus 19. között, max. relatív páratartalom: 80%, és a hőmérséklet 16-41°C között változott) helyeztük ki. A másik sorozat adatai: 2003. szeptember 17-december 5., 71%, 5-38°C voltak. A minták csak napsütéses időben voltak kitéve a tartóállványra, mely dél felé nézett és a vízszintessel 30°-os szöveget zárt be. A besugárzások között a mintákat a laboratóriumban, teljes sötétségben tároltuk.

Fénybesugárzásra a faanyagban történt változásokat színméressel és az IR színekép felvételével detektáltuk. A színmerést egy a Nippon Denshoku Industries által gyártott SE-2000 típusú készüléket végeztük. Az eredményeket a CIE L\*a\*b\* színkoordináta rendszerben adtuk meg. Az IR színeképek felvételére az alábbi spektrofotométereket alkalmaztuk: Perkin-Elmer 1710 és a két-sugaras JASCO: DR-81 FTIR. A színeképeket 64 mérés átlagából, 4 cm<sup>-1</sup> felbontással készítette el a készülék számítógépe. A háttér színeképet egy alumínium lapka segítségével vettük fel. A színeképeket az összehasonlítás érdekében az 1380 cm<sup>-1</sup> körüli maximumnál egységnyire normáltuk. Ezt a cellulóz C-H csoportjához tartozó sávot gyakran használják, mint belső vonatkoztatási sáv, mert centrális helyzetű, kellően intenzív és a tapasztalatok szerint stabil a fénybesugárzással szemben.

A változások demonstrálására különbségi színeképeket képeztünk úgy, hogy a kezelt minta színekéből kivontuk a kezeletlen minta színekét. Mivel a diffúz reflexiós technika nagyon érzékeny a mérendő felület érdességére, ezért a mintákat mindig úgy helyeztük el a mintatartóban, hogy az IR sugár haladási iránya párhuzamos legyen a minta rostirányával.

### *A vizsgálati eredmények értékelése*

Régi épületek időjárásnak kitett fa szerkezetein tanulmányozhatjuk, hogy a faanyag különböző szövetei milyen mértékben állnak ellen az időjárás viszontagságainak. Ilyen károsodott faanyagokat mutat az **1. és 2. ábra** „kemény és puha” faanyag esetében. A felvételek egy 1587-ben épült japán templom tető alatt (de nyitott térben, a napsugárzásnak és szeles időben az esőnek kitéve) lévő szerkezeti elemeit mutatják. Jól látható, hogy a késői pászta ellenálló képessége sokkal nagyobb, mint a korai pásztáé. A korai pásztától a késői pászta felé az átmeneti réteg ellenálló képessége fokozatosan növekszik. A késői pászta és az utána a következő tavaszon növekvő korai pászta közötti határ viszont élesen elkülönül. Ennek oka, hogy ezen határ két oldalán lévő sejtek szerkezete alapvetően eltér egymástól.

Az egyes pászták fénybesugárzással szembeni ellenálló képességének feltárásához olyan tangenciális felszínű mintasorozatokat készítettünk, melyek csak egyféle pásztát tartalmaztak a felszínükön. A színváltozás nem mutatja meg egyértelműen a pászták eltérő viselkedését, hiszen a késői pászta rendszerint sötétebb, mint a korai pászta, és némelyik fafajnál a geszt lényegesen sötétebb, mint a szijács. A sötét pászták színváltozásai abszolút értékben mindig lényegesen kisebbek, mint a világos pásztáké. Erre a típusra jó példa a japán ciprus.

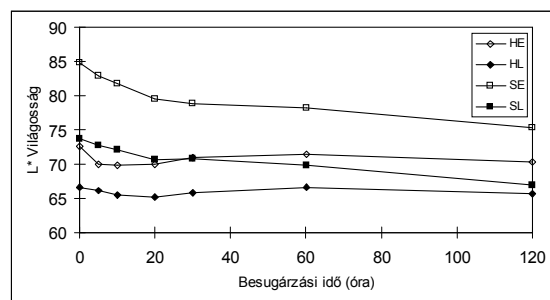
A színváltozások viselkedését a napsugárzásnak kitett japán ciprus adataival mutatjuk be. A **3-5. ábrák** a négyféle pászta világosságának, vörös és sárga színezetének változását szemléltetik. A világosság változásánál nem találunk lényeges eltérést a pászták viselkedése között (**3. ábra**).



**1. ábra** – Egy japán templom időjárás viszontagságainak kitett egyik tartóoszlopának fényképe (valószínűleg gyertyánszil)



**2. ábra** – A szabadban lévő bütüfelület erodálódása (Japán ciprus)

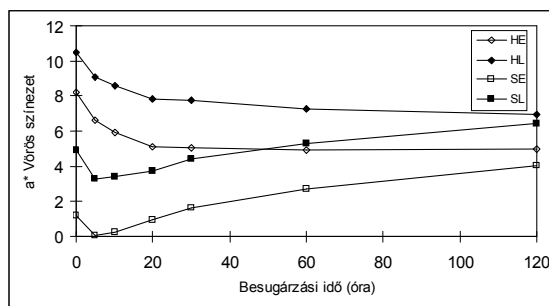


**3. ábra** – A japán ciprus pásztái világosságának változása napsugárzás hatására (Jelölések: H; geszt, S; szijács, E; korai pászta, L; késői pászta)

A korai pászták a kezelés első néhány órájában gyorsabban sötétednek, mint a késői pászták. A geszt korai pásztájánál kismértékű világosodás is bekövetkezett. Ez a világosodás a mesterséges fényforrások esetében sohasem volt megfigyelhető, a napsugárzás esetében viszont néhány sötét, késői pásztánál előfordult (pl.: tölgy és gyertyán-szil). Azt is megfigyeltük, hogy a nedves időszakban kitett mintáknál a világosodás erősebb volt, mint a száraz időszakban kitettekénél. Ebből arra következtetünk, hogy a világosodásban a vízpárának van szerepe, mert a sötét degradációs termékek egy részét kioldja a faanyagból.

A **4. ábra** tanúsága szerint a vörös színezet alapján a japán ciprus négyféle pásztája jelentősen elkülönül egymástól. A fotodegradáció során viszont ezek a különbségek nagymértékben csökkennek. Hasonló viselkedést tapasztaltunk az erdei fenyő esetében is. Valamennyi vizsgált fafaj esetében az első öt órában csökkent (vagy változatlan maradt) a vörös színezet függetlenül attól, hogy milyen volt a kiindulási állapot. A megismételt vizsgálatok is ugyanezt az eredményt mutatták. (Egyéb vizsgálatainknál akác esetében viszont ennek mindig az ellenkezőjét tapasztaltuk.) A jelenség magyarázata további vizsgálatokat igényel.

A rövid idejű csökkenés után viszont a vörös színezet mérőszáma a minták döntő többségénél folyamatosan növekedett a vizsgált időintervallumban. Csupán néhány eredendően vörös színezetű pászta esetében volt folyamatos csökkenés (pl.: japán ciprus).



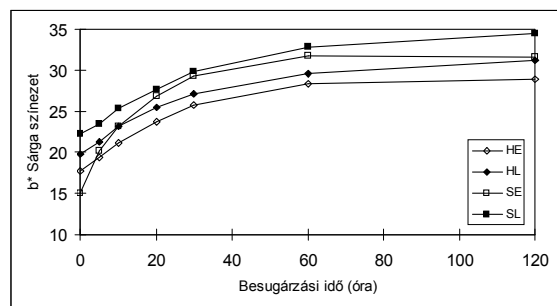
**4. ábra** – A japán ciprus pásztái vörös színezetének változása napsugárzás hatására (Jelölések: H; geszt, S; szijács, E; korai pászta, L; késői pászta)

A fafajok között a sárga színezetben nagy az eltérés. Amíg ez a lucfenyőnél 15 körüli érték, addig az akácnál ennek a duplája is előfordul. Egy fafajon belül viszont az eltérések a pászták között relatíve kicsik. A szabad szemmel érzékelhető nagy színbeli eltérések a pászták között a színmérésnél inkább a vörös színkoordinátánál jelentkeznek. A sárga színezet változását szemlélteti az **5. ábra**. Ez a színkoordináta valamennyi fafaj esetében és mindegyik fajta besugárzásnál növekedést mutatott. A faanyag sárgulása a lignin bomlásának következményeként történik (Müller és tsai 2003).

A szijács korai pásztájának viselkedése tért el leginkább a többi pásztától. A japán ciprus esetében például a kitétség első 30 órájában ennél a pásztánál lényegesen nagyobb sárgulást figyeltünk meg, mint a többi pásztánál.

A színkoordináták változásának mérésével nem állapítható meg egyértelműen az egyes pászták fotodegradációval szembeni érzékenységének sorrendje. Ennek ellenére elmondhatjuk, hogy a szijács valamivel érzékenyebbnek tűnt, mint a geszt. A szijácson belül viszont a korai pászta nagyobb változásokat szenvedett, mint a késői pászta.

Az infravörös színek segítségével több információt kapunk a pászták fotodegradációval szembeni érzékenységéről, mint a színméréssel. A lényeges eltérések a nem konjugált karbonilcsoportok ( $1670-1830\text{ cm}^{-1}$ ) és a lignin aromás gyűrűjének abszorpciós sávjában ( $1510\text{ cm}^{-1}$  környékén) találhatóak. Ezt szemlélteti a **6-8. ábra** japán ciprus, éger és kőris faanyag esetében.

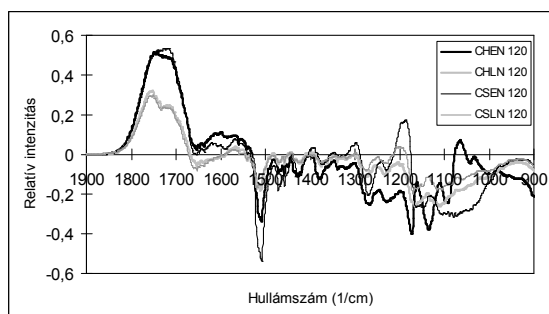


**5. ábra** – A japán ciprus pásztái sárga színezetének változása napsugárzás hatására (Jelölések: H; geszt, S; szijács, E; korai pászta, L; késői pászta)

Megállapíthatjuk, hogy a korai pászták esetében az abszorpció csökkenése az 1510  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám környékén nagyobb, mint a késői pásztáknál. Ugyanez mondható el a karbonilsáv növekedéséről is. A geszt és a szijács késői pásztája közel azonos módon viselkedik a fenyőfélék esetében (6. ábra). A korai pászták között viszont találunk különbségeket.

A vörösfenyőnél például jelentős eltérést tapasztaltunk a geszt késői pásztája esetében. Ez a pászta olyan kismértékű változást mutat, hogy a változás alig emelkedik ki a zajszintből. A vörösfenyő ezen tulajdonsága lehet a magyarázata a különlegesen jó időjárás-állóságának. Ez a tulajdonsága hengeresfa formában lehet jelentős a szabadtéri konstrukcióknál.

A korai pászták közül a szijácsban lévő degradálódása a nagyobb mértékű. Ezt jól mutatja az 1510  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám környéki sáv csökkenése, ami a fenyőféléknél különösen jelentős. Ennek a sávnak a csökkenését a lignin aromás gyűrűjének a degradációja okozza. A karbonilsávban az 1710  $\text{cm}^{-1}$  környéki abszorpció is valamivel jobban növekszik a szijács korai pásztájánál, mint a geszténél. Az 1770  $\text{cm}^{-1}$  körüli abszorpció növekedése kevésbé függ a pászta milyenségétől, az 1710  $\text{cm}^{-1}$  környékén lévő viszont mutat eltéréseket. Ez a jelenség a lombhullató fajoknál nagyon jól látszik, hiszen a keménylombos fajoknál a karbonilsávban megjelenő két csúcs jól elkülönül egymástól (7-8. ábra).



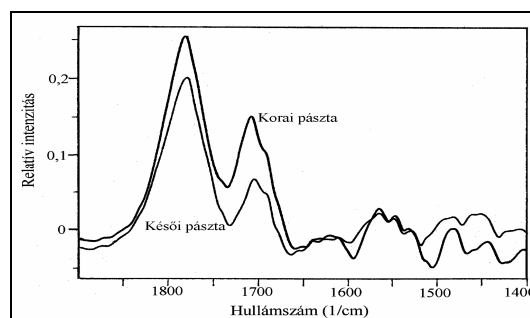
6. ábra – A japán ciprus pásztáinak infravörös, különbségi szinképe 120 órás napsugárzás (N) hatására. (Jelölések: C; japán ciprus, H; geszt, S; szijács, E; korai pászta, L; késői pászta)

A késői pásztánál az 1710  $\text{cm}^{-1}$  környéki sáv csak kis mértékben növekszik a másik karbonilsávhoz képest. A geszt késői pásztájánál ez a változás néhány tartós faj esetében alig érzékelhető. Ilyen faj például a kőris (8. ábra), a tölgy, a gyertyánszil és az akác.

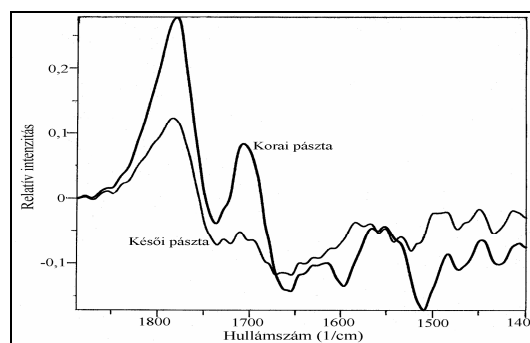
Eltérések az 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban is láthatók, de ezek az eltérések inkább abból fakadnak, hogy az infravörös szinképek meghatározásához használt Kubelka-Munk elmélet alkalmazhatósága itt kétséges.

### Összefoglalás

A késői pászták ellenállóképessége a fotodegradációval szemben lényegesen jobb, mint a korai pásztáké. Néhány fajnál a geszt késői pásztája csak kismértékű károsodást szenved. A korai pászták közül a szijácsban lévő az érzékenyebb a fénybesugárzásra. A pászták közötti lényeges eltérések az infravörös abszorpciós tartományban az 1510  $\text{cm}^{-1}$  körüli sáv csökkenésénél és az 1710  $\text{cm}^{-1}$  körüli sáv növekedésénél figyelhetők meg.



7. ábra – Az éger szijácsa korai és késői pásztájának infravörös, különbségi szinképe 30 órás xenonlámpás besugárzás esetén



8. ábra – A kőris gesztje korai és késői pásztájának infravörös, különbségi szinképe 30 órás xenonlámpás besugárzás esetén

### ***Irodalomjegyzék***

1. Hon, D. N. S., W. C. Feist. 1986. *Weathering characteristics of hardwood surfaces*. Wood Sci. Technol. 20:169–183
2. Kataoka, Y., M. Kiguchi 2001. *Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy*. J. Wood Sci. 47: 325–327
3. Müller, U., M. Rätzsch, M. Schwanninger, M. Steiner, H. Zöbl 2003. *Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation*. J. Photochem. Photobiol., B: Biology 69:97–105.
4. Oltean, L., A. Teischinger, C. Hansmann 2008. *Wood surface discolouration due to simulated indoor sunlight exposure*. Holz Roh-Werkst. 66(1):51–56
5. Ostmeyer, J.G., T.J. Elder, J.E. Winandy 1989. *Spectroscopic analysis of southern pine treated with chromated copper arsenate. II. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy*. J. Wood Chem. Technol. 9(1):105–122
6. Pandey, K.K., K.S. Theagarajan 1997. *Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques*. Holz Roh-Werkst. 55:383–390
7. Pandey, K.K. 2005. *Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood*. Polymer Degradation and Stability 90(1):9–20
8. Pandey, K.K., T. Vuorinen 2008. *Comparative study of photodegradation of wood by a UV laser and a xenon light source*. Polymer Degradation and Stability 93(12):2138–2146
9. Papp, G., E. Preklet, B. Košíková, E. Barta, L. Tolvaj, J. Bohus, S. Szatmári, O. Berkesi 2004. *Effect of UV laser radiation with different wavelengths on the spectrum of lignin extracted from hard wood materials*. J. Photochem-Photobiol., A: Chemistry, 163:187–192
10. Pastore, T.C.M., K.O. Santos, J.C. Rubim 2004. *A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods*. Bioresource Technol. 93(1):37–42
11. Tolvaj, L., O. Faix 1995. *Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L\*a\*b\* Color Measurements. I. Effect of UV Light*. Holzforschung 49(5):397–404
12. Umemura, K., H. Yamauchi, T. Ito 2008. *Durability of isocyanate resin adhesives for wood. V. Changes of color and chemical structure in photodegradation*. J. Wood Sci. 54:289–293