

A LIGNIN SZEREPE A FA FOTODEGRADÁCIÓJÁBAN

NÉMETH KÁROLY, STIPTA JÓZSEF *

A faanyag fotooxidációja színméréssel és IR spektrofotometriás méréssel nyomon követhető. A polifenol tartalmú fák színváltozása jelentősebb, a lignindegradáció viszont kisebb mértékű, amit a degradálódott fragmentumok csekélyebb mértékű vizes oldódásával, illetve az IR spektrumokban a ligninhez kapcsolható elnyelési maximumok kisebb mértékű csökkenésével lehetett bizonyítani.

A vizsgált két faj, a nyár és az akác IR spektruma egyértelműen bizonyítja, hogy fény hatására a lignin, ha eltérő mértékben is, de jelentősen degradálódik, mely a faanyag felületi rétegeinek szerkezetében jelentős változásokat eredményez.

Kulcsszavak: Faanyag fotodegradációja, IR spektrofotometria, Lignin

THE ROLE OF LIGNIN IN THE PHOTODEGRADATION OF WOOD

The photodegradation of wood was studied by colour measurement and IR spectrometry. The polyphenol content of woods caused higher colour changes, but the lignin degradation was detected in lower degree, which was documented by the decreased water solubility of degraded fragments and the lower decreasing of lignin bands in the IR spectra.

The IR spectra of the investigated woods, poplar and robinia, verified that the degradation of lignin was different but significant, and it caused important changes in the surface structure of woods.

Key words: Photodegradation of wood, IR spectrophotometry, Lignin

Bevezetés

A faanyagot klimatikus igénybevétele során igen összetett hatások érik. Az abiotikus tényezők közül ki kell emelni a látható és ultraibolya fény, a hőmérséklet, a víz és néhány környezeti kémiai tényező hatását, a mechanikai károsodás mellett. A felsoroltak közül közvetlenül és közvetve a fénysugárzás fejt ki a legjelentősebb hatást a faanyag kémiai összetevőire.

A fény ugyan csak kismértékben hatol be a fába, és így elsősorban a felületi réteg tulajdonságait változtatja meg, ami azonban további abiotikus degradációnak, de főként biológiai károsodásnak a kiindulópontja lehet. A fotodegradáció ugyanis a faanyag kémiai összetételének megváltoztatásán keresztül befolyással van számos fizikai és mechanikai tulajdonságra, így elsősorban a vízfelvételre – és ezen keresztül a dagadásra és zsugorodásra –, az egyes kémiai összetevők oldhatóságára. (Németh 1989)

A faanyag fotokémiai reakcióinak vizsgálatát megnehezíti, hogy a folyamatok egy szilárd fázisú, kémiaiilag és szerkezetileg rendkívül bonyolult rendszerben játszódnak le. Modellanyagokkal végzett vizsgálatokkal számos részreakciót tisztázni lehetett, de éppen a komplex rendszerben lejátszódó folyamatokra, az egyes komponenseknek a reakciókat

befolyásoló szerepére ilyen módon nem lehetett választ kapni. A műszeres mérés technika fejlődése, új vizsgálati eljárások kialakulása, melyekkel a felületi rétegben lejátszódó kémiai változások is jól követhetők, lehetővé tették, hogy ezen a területen is lényeges előrelépést lehessen tenni. (Faix 1987)

A faanyag fényabszorpciója

Ismert, hogy fotokémiai reakció lejátszódásához a kémiai kötések energiájának megfelelő fényabszorpció szükséges. A fa kémiai anyagaiban meglévő kötések alapján ennek 350 kJ/mol-nál nagyobbak, a fény hullámhosszának 400 nm-nél rövidebbnek kell lennie. (Hon és Ifju 1978)

A látható fény a faanyagba mintegy 200 µm, az ultraibolya 70-74 µm mélységig hatol be annak fizikai tulajdonságaitól, de elsősorban kémiai összetételétől függően. A fa kémiai összetevőinek fényabszorpcióját vizsgálva megállapítható, hogy a cellulóz a fényt 200-220 nm felett minimális mértékben, a lignin és a polifenolok 200-300 nm között jelentősen, 300-400 nm között csak kismértékben abszorbeálják. (Hon és Ifju 1978)

A fényabszorpciót, valamint a fotodegradációt tovább elemezve röviden át kell tekintenünk a faanyag kémiai összetevőinek eloszlását a felületen. A fa kémiai

* Dr. Németh Károly Prof. emeritus DSc., Stipta József, NyME Kémiai Intézet

összetevőinek eloszlása makroszkópikus közelítésben homogénnek mondható. Így azon az eljárások eredményei, melyek makroszkópos mérőmódszerrel vizsgálják a felületet, annak kémiai összetételét, a teljes faanyag kémiai változását tükrözik. A fa kémiai összetétele azonban éppen az egyes komponenseknek a struktúrában betöltött sajátosságos szerepe miatt közel sem egyenletes. Így a lignin a középlamellákban lényegesen magasabb koncentrációban van jelen, mint a sejtfal különböző rétegeiben. A cellulóz éppen ellenkező értelmű eloszlást mutat. Mikromódszerekkel történő vizsgálatnál ezt a körülményt is figyelembe kell venni. Az egyes fakomponensekben bekövetkező változások mindkét megközelítésben utalnak a faanyagban bekövetkező fizikai-mechanikai szerkezeti változásokra is.

Utaltunk arra, hogy fotokémiai folyamatokhoz megfelelő energiájú fényabszorpció szükséges. A napfény sugárzás spektrumához tartozó UV-tartomány döntő hányada 220 nm feletti, így elsősorban a lignin és polifenolok ill. az azokban jelenlévő kromoforok képesek elektronszerkezetüknél fogva a gerjesztő energiát elnyelni. Ilyen potenciális fényabszorbeáló csoportok és szerkezetek a következők:

- kromofor csoportok mint a fenolok az -OH, a karbonil- és a karboxil-csoportok, a kettős kötések;
- kromofor szerkezetek mint a kinonok, a kinonmetidek, a bifenolok és az intermedierek, például a szabadgyökök.

Az UV-sugárzás első lépésben gyököket hoz létre, melyek ESR-rel jól mérhetők. Kimutatható, hogy gyökök döntő mértékben a ligninben jönnek létre. A gyökképződést több tényező jelentősen befolyásolja, melyek közül a víz szerepe igen érdekes és fontos. A kimosztott víz 0-6,3 %-ig növeli a gyökképződést, míg az e feletti víztartalom a bomlás sebességét növeli, feltehetően fenoxi-víz komplex keletkezése közben (Hon és Feist 1981). A keletkező, elsősorban fenoxigyökök közvetlen depolimerizálódáshoz – elsősorban az α - és β -aril-éter kötés felbomlásához – kinoidális szerkezet kialakulásához, valamint kromofor polimerek képződéséhez vezetnek.

Oxigén jelenlétében a bomlás hidroperoxidok képződésén keresztül játszódik le. A keletkezett peroxidok bomlása kinoidális közti termékeken, szerkezeteken keresztül a gyűrű szakadását, mono- és dikarbonsavak képződését eredményezi. A folyamatban az oldalláncok is lehasadnak és oxidálódnak, savak, alkoholok, karbonil-tartalmú vegyületek képződése közben.

Mérési eredmények, értékelés

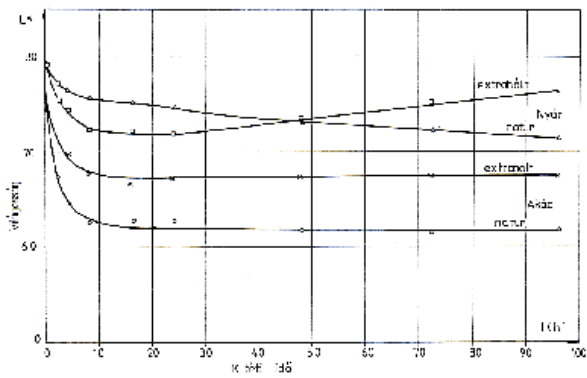
A fotokémiai degradáció kezdeti szakaszában tehát jelentős mennyiségű új kromofor csoport, elsősorban kinoidális szerkezetű rész keletkezik. Mivel a kinoidális szerkezet IR spektrofotometrián nehezen detektálható, a folyamat követésére színmerést alkalmaztunk, ami egyúttal a faanyag egyik fontos esztétikai tulajdonságának megítélésére is alkalmas eljárásnak bizonyult. (Vanó és Németh 1996)

A két kiválasztott fafaja nyár és akác polifenolokban, tehát további potenciális kromoforokban szegény, ill. gazdag faanyag volt. Viszonylag rövid idejű besugárzás (kis dózis) a színjellemzők közül a világosságot mindkét fafajnál jelentősen csökkentette, a színdúságot viszont megnövelte, ami egyértelműen a kromofor csoportok számbeli növekedésének a következménye. Ezt a tényt a két faanyag spektruma is egyértelműen alátámasztja.

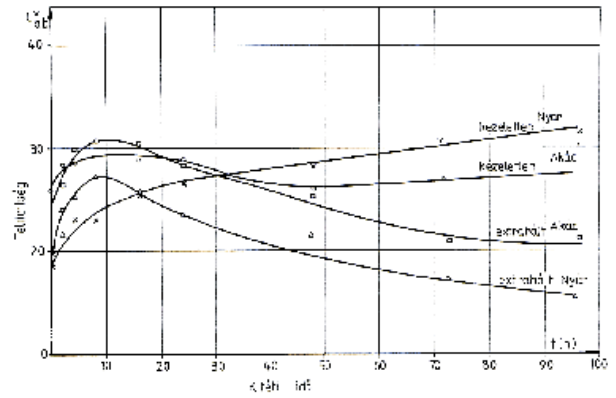
Érdekes, hogy ciklikus vizes kezelés (oldás) mindkét fafajnál jelentősen csökkenti a világosságot, (növeli a színdúságot). A víz az adott feltételek mellett tehát elősegíti a fotoxidációt. (Hon és Feist 1981)

A besugárzási idő növelése nyár fafaj esetében jelentősebben, akácnál kisebb mértékben csökkenti a világosságot (növeli a színdúságot). A ciklikus, vizes kimosásnak is alávetett próbatestek színmerések eredményeinek összevetése azt mutatja, hogy először a könnyen oxidálható polifenolok alakulnak át színes termékké s degradálódnak oldható vegyületekké. A lignin lassabban oxidálódik és degradálódik. A nyár esetében viszont a folyamat lényegesen gyorsabb, mint az inhibeáló hatású polifenol tartalmú akácnál. Erre a nyár esetében a hamar bekövetkező és nagymértékű kioldódás is utal. (1-4. ábra)

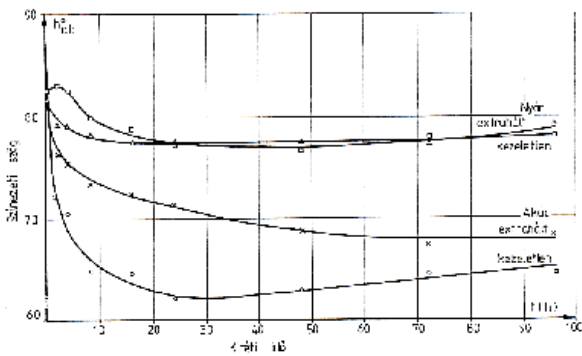
Színmérési eredményeinket jól alátámasztja a kioldott rész UV spektrofotometriás elemzése. A 280 nm-nél meghatározott abszorbancia alapján megállapítható, hogy a besugárzással a nyár fafajból kioldott lignin mennyisége lényegesen gyorsabban nő, mint az akác fafajánál ezen hullámhossznál meghatározott anyagoké. Ez utóbbinál ui. a kioldott polifenolok abszorpciója döntő szerepet játszik, mint ezt a 330 nm-nél meghatározott abszorpciós érték jól mutatja. (5. ábra)



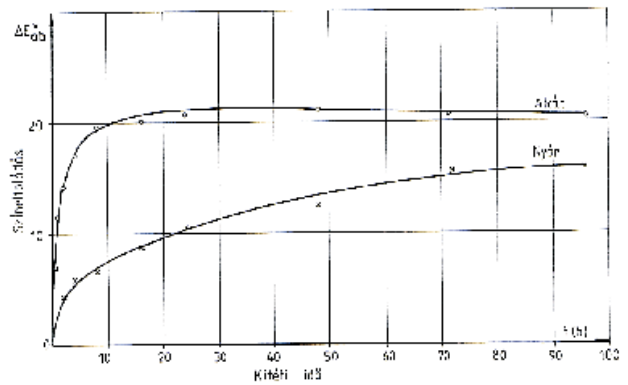
1. ábra. A fotodegradáció hatása az akác és nyár világsűrűségváltozására



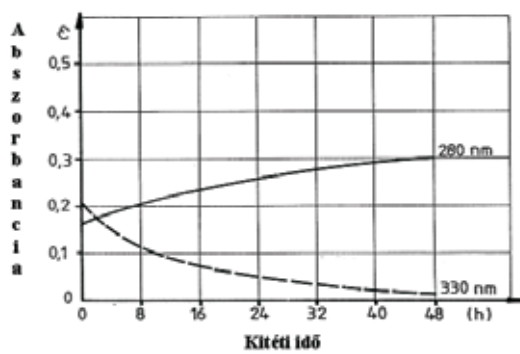
3. ábra. A fotodegradáció hatása az akác és nyár színdúságára



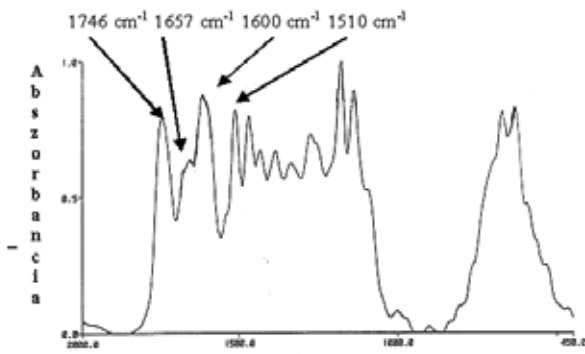
2. ábra. A fotodegradáció hatása az akác és nyár színezetére



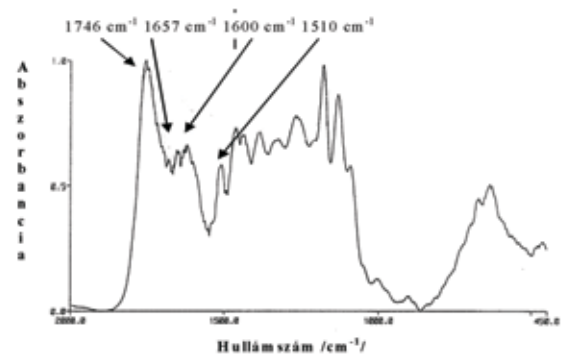
4. ábra. A fotodegradáció hatása az akác és nyár színeltolódására



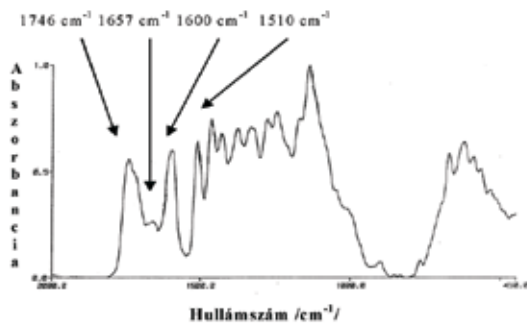
5. ábra. A fotodegradált akác vizes extraktumának abszorbanciája



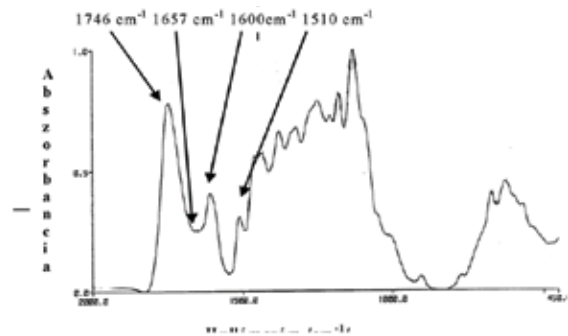
6. ábra. Az akác faanyagának DRIFT spektruma



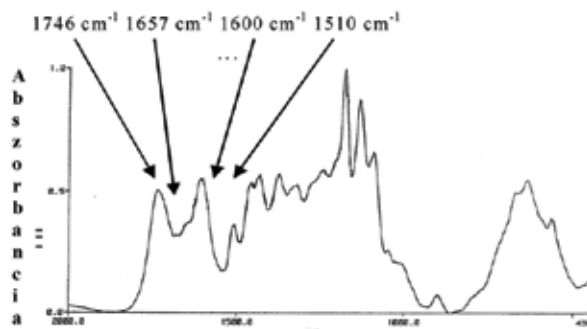
7. ábra. A fotodegradált akác faanyagának DRIFT spektruma



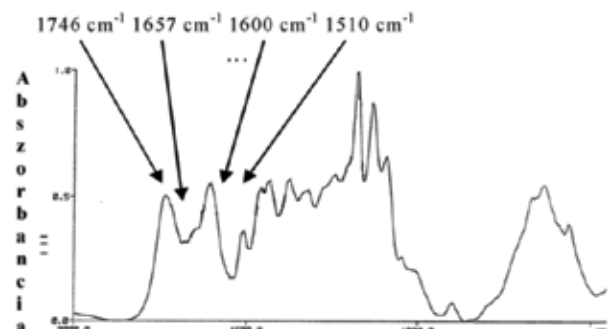
8. ábra. A nyár faanyagának DRIFT spektruma



9. ábra. A fotodegradált nyár faanyagának DRIFT spektruma



10. ábra. A fény hatásának és ciklusos vizes extrakciónak alávetett akác DRIFT spektrumav



11. ábra. A fény hatásának és ciklusos vizes extrakciónak alávetett nyár DRIFT spektruma

A faanyagban bekövetkező változásokra a legtöbb felvilágosítást az IR felvételek adják. (Németh, Faix 1985) Az UV sugárzás hatására az infravörös spektrumokon az alábbi hullámszámoknál észlelhető a legnagyobb eltérés a kezeletlen fához képest:

- 1746 cm^{-1} -nél, a nem konjugált karbonil- és karboxil csoportokhoz tartozó csúcs jelentősen erősödik.
- Az 1657 cm^{-1} -es konjugált karbonil-csoportokhoz tartozó vegyértékrezgés elnyelése szintén nő.
- Az 1600 cm^{-1} -nél jelentkező, az aromás vázrezgéshez tartozó elnyelés, melyre a karboxil vegyértékrezgés is hat, csökken.
- Az 1510 cm^{-1} -es aromás vázrezgéshez tartozó csúcs erősen csökken. További, a ligninszerkezethez is kapcsolható csúcsok (1464, 1429, 1275) szintén gyengülnek, kisebb mértékben.

A spektrumban bekövetkezett változások alapján megállapítható, hogy a fotodegradáció során a lignin aromás szerkezete megváltozott, kinoidális szerkezetté alakult, illetve gyűrűhasadás következett be, savak, karbonil-csoport létrejöttével együtt. Ezt az 1510 és 1600-as aromás csúcsok erős csökkenése illetve az 1746 és 1620-as karbonil csúcs erős növekedése támasztja alá. (6-9. ábra)

A fotodegradált próbatestek vizes extrakciója után felvett spektrumban mind az akác, mind a nyár esetében jelentősen csökkennek a karbonil-sávokhoz tartozó abszorbanciák, de gyengülnek az aromás vázrezgéshez tartozó csúcsok is. Ez a degradálódott termékek jelentős kioldódását bizonyítja, alátámasztva az UV spektrofotometriás mérések eredményeit. Eszerint a lignin részben depolimerizálódik és így kerül oldható állapotba, részben fotooxidatív degradáció következtében alakul át oldható termékké. (10-11. ábra) A vizsgálatok eredményei arra utalnak, hogy azonos idejű sugárzás a nyár esetében jelentősen nagyobb degradációt eredményezett, mint az akác esetében, jól egyezően az UV fotometriás eredményekkel.

A cellulóz frakción belül jelentős változás a rendelkezésre álló vizsgálatokkal nem volt kimutatható. Nehezíti az ilyen vizsgálatok végrehajtását, hogy az oldás, de a mechanikai hatások, mint az aprítás is jelentősebb változást eredményezhet a cellulózban, mint a fotodegradáció a kezdeti időszakban.

Következtetések

A lignin fény hatására bekövetkező degradációja mélyreható változásokat eredményez a fa felületi rétegének szerkezetében. A középlamellában elhelyezkedő lignin bomlásának eredményeképpen az egyes edények elválnak egymástól. Az udvaros gödörkék membránja degradálódik, a nyílások megnagyobbodnak. A degradálódott vegyületek kioldása tovább lazítja, érdesíti a felületet. Megnő a felületi energia, a nedvesíthetőséget a vízadszorpció növekedését az érdesség növekedése is fokozza.

A bomlásfolyamatokban keletkező savak, elsősorban az ecetsav hidrolitikus folyamatokat indítanak meg. Ez további degradációs lépéseket eredményezhet. A sötétebb fa napfény hatására történő felmelegedése is megnő, ami a lejátszódó kémiai folyamatok sebességét tovább fokozza. A legfontosabb a vízadszorpció és nedvesedés fokozódása, mely a gombakárosodás feltételeit növeli meg jelentősen.

Megállapítható, hogy a faanyagban a napfény hatására bekövetkező degradáció – bár csak a felület vékony rétegében játszódik le – következményeit tekintve igen jelentős folyamat. A degradáció mechanizmusának, a lejátszódó folyamatoknak ismeretében javaslatot lehet tenni a károsodás gyengítésére, esetleges teljes kiküszöbölésére.

Felhasznált irodalom

1. Faix, O. 1987: *Quantitative FTIR-Spektroskopische Untersuchungen an Ligninen und Ligninmodell-substanzen*. Dissertation Inst für Holzchemie. Hamburg.
2. Hon, D.N.S. – Ifju, G. 1978: *Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals*. Wood Sci. 11. (2) 118-127.
3. Hon, D.N.S. – W.C. Feist. 1981: *Free radical formation in wood: the role of water*. Wood Sci. 14. (1) 41-48.
4. Németh, K., Faix, O. 1995: *Beobachtung der Photo-degradation des Holzes durch quantitative DRIFT-Spektroskopie*. Holz als Roh. 52, 261-266.
5. Németh, K. 1989: *A faanyag abiotikus degradációja*. Doktori értekezés. Sopron.
6. Vanó, V., Németh, K. 1996: *The application of spectrophotometry of hardwood flavonoids for the interpretation of colour changes of wood*. Proc. 4th. EWLP; Stresa (Italy), 157-161.