

Razgradnja lesa zaradi delovanja svetlobe in gama žarkov

Wood degradation causing by light and gamma-rays

avtorja: David HRASTNIK, Vesna TIŠLER, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana

izvleček/Abstract

V prispevku je opisan vpliv svetlobe in gama žarkov na razgradnjo lesa. Svetloba z nižjo energijo od gama žarkov v lesu povzroči različne kemijske reakcije. Pojavijo se strukturne in barvne spremembe lesa, ki so odvisne tudi od drugih dejavnikov, kot so temperatura, klimatski pogoji itd. Gama žarki zaradi velike energije prodrejo globlje pod površino lesa in sprožijo različne kemijske reakcije.

The paper presents the influence of light and gamma-rays on the degradation of wood. The light with lower energy than gamma-rays causes different chemical reactions in wood. The appearance of structural and colored changes of wood depend also on other factors like temperature, climatic conditions etc. Because of large energy, gamma-rays penetrate deeper under the surface of wood and cause different chemical reaction.

Ključne besede: razgradnja lesa, rumenenje lesa, celuloza, lignin, svetloba.

Key words: wood degradation, wood yellowing, cellulose, lignin, light.

1. Vpliv svetlobe na razgradnjo lesa

Kot svetlobo obravnavamo tista elektromagnetna valovanja, ki jih človeško oko zazna kot različne barve. Običajno predpostavljamo, da je človeško oko občutljivo za elektromagnetne valove z valovnimi dolžinami med 0,4 μm in 0,8 μm . Od vseh spektralnih barv imajo najdaljše valovne dolžine rdeče barve, ki z večanjem valovne dolžine prehajajo v infrardeče (IR) žarke, najkrajše pa vijolične, ki z manjšanjem valovne dolžine prehajajo v ultravijolične (UV) žarke (Kladnik, 2003a). Svetloba je posebna vrsta potujoče energije, ki v lesu povzroči različne kemijske spremembe. Posledica so tudi barvne spremembe. Površina lesa lahko postane svetlejša ali temnejša, porumeni, se obarva rdeče oranžno ali rjavo. Barvna sprememba je odvisna od drevesne vrste, pri čemer imajo velik vpliv ekstraktivne snovi. V nekaterih primerih so te barvne spremembe zaželeni in izboljšajo estetski videz, v večini primerov pa so nezaželeni.

Na spremembo barve imajo velik vpliv tudi klimatske razmere v okolju. Les jelke in macesna se zaradi vpliva svetlobe obarva temnordeče oziroma rjavo, če pa je izpostavljen še dežju, površina postane siva. Brezovina, izpostavljena UV svetlobi v različni atmosferi, raz-

lično odreagira. Po prvih nekaj urah potemni, potem pa v atmosferi zraka oziroma kisika postaja vse svetlejša, medtem ko v dušikovi in argonovi atmosferi postaja še temnejša. Kemično obdelan les pod vplivom UV svetlobe porumeni, vidni spekter svetlobe pa ga ponovno posvetli (Claesson s sod., 1968).

Globina prodora svetlobe je odvisna od valovne dolžine svetlobe, medtem ko sama drevesna vrsta nima pomembnejšega vpliva. Pri lesu iglavcev UV svetloba prodre do globine 75 μm , medtem ko vidni spekter svetlobe prodre tudi do globine 200 μm . Najgloblje prodre IR svetloba, kjer so barvne spremembe opazne tudi do globine 1,5 mm.

1.1. Spremembe v strukturi lesa

Poleg barvnih sprememb se pod vplivom svetlobe pojavijo tudi spremembe v strukturi lesa. Površina postane bolj hrapava in vidno spremenjena. Do tega pojava pride pri daljši izpostavitvi lesa svetlobi, potrebni pa so tudi drugi klimatski dejavniki, kot sta dež in povišana temperatura. Na submikroskopskem nivoju pride do razpada zunanjih slojev celične stene lesnih vlaken. V vzorcih več kot 100 let starega lesa sta bili primarna stena in S_1 sloj sekundarne celične stene vlaken pogosto

razcepljeni, v nekaterih primerih pa sta tudi manjkali. S_3 sloj z zelo kristalinično mikrofibrilno zgradbo je ostal nespremenjen. Strukturne spremembe so segale v globino največ 2 do 3 mm. Pri kratkotrajni izpostavitvi svetlobi so strukturne spremembe opazne samo v srednji lameli. Pojavijo se mikrorazpoke, ki lahko ob daljši izpostavitvi svetlobi ter ostrih klimatskih razmerah segajo tudi v S_2 sloj, kjer potekajo v smeri mikrofibril. V kasnem lesu so najpogostejše na meji med S_1 in S_2 slojem celične stene.

1.2. Kemijske spremembe lignina

Po dolgotrajni izpostavitvi svetlobi se delež ekstraktivnih snovi v lesu poveča. Zato je Futo (1976) meril izgubo mase lesa po izpostavitvi UV svetlobi. Vzorce je izpostavil umetni svetlobi valovne dolžine od 240 nm do 310 nm. Odkril je, da je izguba mase močno odvisna od valovne dolžine svetlobe in klimatskih razmer. Pri višji temperaturi je bila izguba mase večja. Prav tako se je izguba mase povečala, če je vzorce potopil v vodo. Ta eksperiment je pokazal, da lignin zavira razpad celuloze, saj absorbira od 80 % do 95 % UV svetlobe. Razlog temu so kromoforne skupine v ligninu. Zaradi prejete energije se pričnejo procesi razgradnje, ki so opazni že po 1 do 3 urah in dosežejo različne stopnje. Leary (1968) je odkril, da je za razcep metoksilnih skupin potreben kisik. Popolnoma razgrajen lignin so odkrili v 50 do 120 let starem lesu, ki je bil soncu izpostavljen na nadmorski višini od 1200 m do 1600 m. Ker je bil zaščiten pred dežjem, je bil delež ekstraktivov v vzorcu zelo visok. Kar 55 % do 75 % vzorca je bilo topnega v vroči 1 % vodni raztopini NaOH.

1.3. Kemijske spremembe celuloze

Razgradnja celuloze je opazna kot

izguba mase na račun zmanjševanja deleža α celuloze ter stopnje polimerizacije. Izguba mase se spreminja linearno in znaša po 16 urah izpostavitve tudi do 5,6 % (Desai s sod., 1969). Stopnja polimerizacije v prvih urah pade z vrednosti 2000 na 600 in se v nadaljevanju počasi znižuje do vrednosti 300. Temperatura na razgradnjo celuloze nima bistvenega vpliva. Le Nest in Silvy (1970, cit. po Fengel s sod., 1989) sta svetlobi krajše valovne dolžine od 300 nm izpostavila čisto celulozo in prišla do podobnih ugotovitev. Izguba mase je bila prav tako linearna. Povečevala se je z naraščajočo temperaturo. Aktivacijska energija je znašala 15,5 kJ/mol. Po 300 urah izpostavitve so plinasti produkti razgradnje vsebovali 9,3 % ogljikovodikov, masa pa se je zmanjšala za 15 %. Hon (1979, cit. po Fengel s sod., 1989) je po 10 urah izpostavitve opazil zmanjšanje deleža α celuloze. Pri izpostavitvi v vakuumu je delež α celuloze iz 88 % padel na 50 %, pri izpostavitvi v kisiku pa na 40 %. V istem času se je stopnja polimerizacije zmanjšala iz 850 na 380 oziroma 260. Vpliv temperature je podrobneje raziskal Hernadi (1975), ki je raziskave opravljal s tehnično celulozo. Po 4 urah izpostavitve pri temperaturi 50 °C je stopnja polimerizacije znašala 800, pri temperaturi 100 °C pa 550. Prišel je do ugotovitve, da pri razgradnji tehnične celuloze glavno vlogo igrajo glikozidne vezi, medtem ko oksidacija ni tako pomembna. Stopnja polimerizacije je bila odvisna tudi od globine, na kateri se je izvajala meritev. Pri vzorcih, ki so bili vzeti iz 120 let starega lesa koč v Alpah, je stopnja polimerizacije na površini znašala 100, na globini 28 mm pa 1600.

Kujirai (1966, cit. po Fengel s sod., 1989) je vzorce izpostavil UV svetlobi valovne dolžine od 185 nm do 253 nm. Ugotovil je, da valovna dolžina vpliva

na mehanizem razgradnje. UV svetloba krajše valovne dolžine povzroči cepitev verig in nastanek aldehidnih skupin, medtem ko UV svetloba daljše valovne dolžine ob kisiku povzroči nastanek peroksidnih skupin. Med hlapnimi produkti razgradnje celuloze je odkril acetaldehid, propionaldehid, aceton, metanol, etanol, metan in etan.

Za cepitev vezi med ogljikom in kisikom ter dvema ogljikoma je potrebnih od 340 kJ/mol do 390 kJ/mol energije. To energijo zagotovi UV svetloba valovne dolžine 340 nm in manj. Pri celulozi absorpcija UV svetlobe ni tako jasna kot pri ligninu. Kromoforne skupine v celulozi bi naj bile hidroksilne, karbonylne in karboksilne skupine ter acetalne skupine na prvem ogljikovem atomu nereducirane glukozne enote.

1.4. Nastanek prostih radikalov

Svetloba z določeno energijo sproži različne reakcije in nastanek radikalov. Njihov nastanek ter nadaljnje reakcije so odvisne od valovne dolžine svetlobe in klimatskih razmer, ki vladajo v času izpostavitve. Različne študije kažejo, da svež les ali les, skladiščen v temnih prostorih, vsebuje zelo malo radikalov. V vzorcih, izpostavljenih sončni svetlobi, je radikalov dosti več, vendar so zelo nestabilni. Nastanek relativno stabilnih radikalov pri sobni temperaturi povzroči umetna fluorescentna svetloba, vendar je količina radikalov dosti manjša, če vzorce UV svetlobi izpostavimo v vakuumu, so ti radikali prav tako bolj stabilni, kot pa če vzorce osvetlimo v zraku. Delež kisika sicer poveča število radikalov, ki so manj stabilni.

Radikali se tvorijo tako v celulozi kot ligninu, pri čemer igra lignin pomembno vlogo. Hon (1979, cit. po Fengel s sod., 1989) je opravil obsežne raziskave in odkril, da je za nastanek prostih radikalov v celulozi potrebna svetloba

s krajšo valovno dolžino od 340 nm. Tudi vlažnost vzorcev je imela pomembno vlogo. Najmanj radikalov se je tvorilo v vzorcih celuloze z lesno vlažnostjo med 5 % in 7 %, medtem ko se je v vzorcih celuloze z višjo ali nižjo vlažnostjo tvorilo več radikalov. Pri UV svetlobi daljše valovne dolžine so na nastanek radikalov vplivale substance, občutljive na svetlobo. To so bili predvsem Fe^{3+} ioni.

Nastanek radikalov v celulozi je odvisen tudi od stopnje kristaliničnosti, tipa mreže in razporeditve celuloznih molekul. Medtem ko v čisti celulozi izpostavljeni UV svetlobi valovne dolžine 340 nm radikali nastajajo samo v zraku, v vzorcih, ki vsebujejo tudi lignin, radikali nastajajo tudi v vakuumu ali dušiku (Hon, 1975, cit. po Fengel s sod., 1989). Lignin z absorbirano UV svetlobo lokalizira prejeto energijo, ki je potrebna za nastanek radikalov. Ker je delež lignina v ranem lesu večji od deleža lignina v kasnem lesu, je tudi nastanek radikalov v ranem lesu večji. Tudi drevesne vrste z različnim deležem lignina igrajo pomembno vlogo.

1.5. Mehanizem razgradnje

Les z absorbirano svetlobo prejme energijo, ki je potrebna za potek določenih reakcij. To so predvsem reakcije depolimeriziranja, dehidrogeniranja in dehidroksimetiliranja. Hon (1976, cit. po Fengel s sod., 1989) je opazil dva načina razgradnje celuloze. Zaradi prejete energije pride do cepitve verige in nastanka alkoksi radikalov na prvem in četrtem ogljikovem atomu. Razcep vezi med petim in šestim ogljikovim atomom povzroči nastanek hidroksimetil radikala. Pri ligninu prejeta energija aktivira α karbonilne skupine, od katerih se odcepi vodik in reagira s fenolnimi skupinami.

Radikali, ki se tvorijo pri razgradnji lesa, takoj reagirajo s kisikom iz

okolice, ki pa v stanju, v kakršnem ga najdemo v zraku, ni reaktiven. Pri tem imajo pomembno vlogo substance, občutljive na svetlobo, ki kisiku iz okolice dovedejo energijo in ga aktivirajo. V ligninu so to α karbonilne skupine in kovinski ioni.

1.6. Rumenenje lesa

Problem rumenenja lesa je tesno povezan s papirno industrijo, kjer so opravljali tudi prve raziskave. Svetloba z določeno energijo v celulozi povzroči nastanek karbonilnih, karboksilnih in hidroperoksidnih skupin, ki jim je skupen kisik (Hon, 1979, cit. po Fengel s sod., 1989). Delež teh skupin se s časom izpostavitve povečuje. Ker so hidroperoksidne skupine nestabilne, je njihov delež v primerjavi s karbonilnimi in karboksilnimi skupinami zelo majhen.

V ligninu se obarvanje tvori z reakcijami med nastalimi fenoksi radikali in kisikom. S kontroliranjem nastanka fenoksi radikalov in zmanjšanjem njihovega deleža lahko zmanjšamo efekt rumenenja lesa. Kemijske modifikacije molekule lignina, kot so redukcija ali epoksidacija α karbonilnih skupin in hidrogeniranje α , α - dvojnih vezi, zmanjšajo nastanek snovi, občutljivih na svetlobo. Drugi način je dodatek antioksidantov in UV absorberjev.

2. Vpliv gama žarkov na razgradnjo lesa

Žarki gama so fotoni z energijo nekaj MeV, ki podobno kot rentgenski žarki prehajajo skozi snov (Kladnik, 2003b). Najbolj učinkovito jih zaustavijo goste kovine. Pri obdelavi lesa se gama žarki uporabljajo za njegovo plastifikacijo. Zaradi velike energije lahko prodrejo globoko pod površino in sprožijo reakcije polimerizacije. Uporabljajo se lahko v papirni industriji za obdelavo surovine ter pri čiščenju odpadnih vo-

da. Gama žarki s spremembo strukturalnih in kemičnih lastnosti lesa spreminijo tudi njegove fizikalne in mehanske lastnosti. Spremembe so odvisne od energije gama žarkov, drevesne vrste in časa izpostavitve. Po kratkotrajni izpostavitvi se spremembe kažejo v povečanju trdnosti in zvišanju ravnovesne vlažnosti lesa (Burmester, 1966). Če je čas izpostavitve daljši, postajajo trdnostne lastnosti lesa vedno slabše, ravnovesna vlažnost pa se postopoma znižuje. Poveča se zmožnost absorpcije vodne pare, kar privede do večje dimenzijske nestabilnosti lesa in hitrejše okužbe z glivami.

2.1. Spremembe v strukturi lesa

Če les izpostavimo gama žarkom energije 1 MJ/kg, s prostim očesom ne opazimo vidnih sprememb. Pa naj bo to les jelke, bora, bukve ali topola. Napake v strukturi lesa opazimo po dezintegraciji lesa z mletjem ali ultrasonično obdelavo. Fibrile v celični steni se zlomijo pravokotno na njihovo os. Gama žarki energije 19 MJ/kg povzročijo večje spremembe. Tabirih s sod. (1978) je pri vzorcih hrasta opazil spremembe v dimenziji celic. Tangencialni premer trahej, dolžina trakovnih celic in širina pikenj so se povečali, medtem ko so se tangencialne debeline sten trahej, debeline sten trakovnih celic in vlaken kasnega lesa zmanjšale. Goto s sod. (1974, cit. po Fengel s sod., 1989) je raziskave opravljal na vzorcih jelovine, ki so bili izpostavljeni gama žarkom energije 6,55 MJ/kg. Ker so bili dodatno potopljeni še v vodo, je bila struktura zelo razrahljana, saj so se odstranile velike količine vodotopnih produktov. Po nekaj minutni ultrasonični obdelavi je prišlo do večkratnih zlomov mikrofibril, ki so popolnoma razpadle. Pri kontrolnih vzorcih po ultrasonični obdelavi do tega pojava ni prišlo.

2.2. Kemijske spremembe lignina

Kot pri izpostavitvi vzorcev navadni svetlobi je tudi pri izpostavitvi gama žarkom opazna izguba mase vzorcev. Seifert (1964) je raziskoval izgubo mase jelovine, borovine in bukovine. Vzorce je izpostavil gama žarkom energije od 0,1 MJ/kg pa do 1,8 MJ/kg. Opazil je relativno majhno izgubo mase, ki je znašala od 2,3 % pa do 2,7 % pri 1,8 MJ/kg. Verjeten razlog za omenjeno izgubo mase je dekarboksiliranje in demetoksiliranje. S povečanjem energije gama žarkov se je razpad celuloze konstantno nadaljeval, medtem ko je v povprečju razpadlo 15 % lignina. Močno se je zmanjšal delež metoksilnih skupin, medtem ko se je delež pentozanov nekoliko povečal. Gama žarki energije 0,5 MJ/kg niso razcepili vezi med ligninom in polisaharidi. Meshitsuka in Nakano (1976) sta ugotovila, da je kisik nujen za razgradnjo lignina, ki se prične z nastankom radikalov. Pri tem imajo pomembno vlogo fenolne hidroksilne skupine in mesta, kjer nastopajo konjugirane dvojne vezi.

2.3. Kemijske spremembe celuloze

Celuloza je bolj občutljiva na gama žarke kot lignin. Po izpostavitvi gama žarkom energije 6,55 MJ/kg je popolnoma topna v alkalijah. Polčin in Karhanek (1963) sta odkrila, da so gama žarki energije 10^4 J/kg oziroma 10^5 J/kg meja, pri kateri se opazijo prve spremembe v celulozi lesa. Gama žarki energije 10^3 J/kg povzročijo rahlo znižanje stopnje polimerizacije ter nekoliko povečajo delež karboksilnih skupin. Razgradnja celuloze je zelo odvisna od stopnje polimerizacije, medtem ko stopnja kristaliničnosti na depolimerizacijo nima posebnega vpliva. Simionescu s sod. (1973, cit. po Fengel

s sod., 1989) ni opazil vpliva stopnje kristaliničnosti celuloze I, ko je vzorce izpostavil gama žarkom energije 0,5 MJ/kg, medtem ko so žarki energije 1 MJ/kg stopnjo kristaliničnosti povečali. Pri celulozi II je bilo ravno obratno, saj se je stopnja kristaliničnosti zmanjšala. Gama žarki z večjo energijo povzročijo spremembe tako v amorf-nih kot kristaliničnih področjih celuloznih fibril, ki pa ohranijo prvotno obliko. Napake se opazijo po ultrasonični obdelavi, ko fibrile prečno razpadajo. Razgradnjo celuloze in napake v kristaliničnosti dokazuje tudi olajšana hidroliza celuloze, saj se poveča delež hidrolizirajočih in nenasičenih substanc. Cutter s sod. (1980) je popolno dekristalizacijo celuloze opazil pri vzorcih hrasta, ki jih je izpostavil gama žarkom energije 19 MJ/kg.

Razgradni procesi v celulozi se nadaljujejo tudi po izpostavitvi gama žarkom. Po nekaterih raziskavah se lahko nadaljujejo tudi do 100 dni. Radikali, ki se tvorijo v času izpostavitve, niso stabilni in njihovo število na začetku hitro upade. V celulozi I se tvorijo drugačni tipi radikalov kot v celulozi II (Simionescu s sod., 1973, cit. po Fengel s sod., 1989). V celulozi I se tvorijo radikali na prvem, četrtem in petem ogljikovem atomu, medtem ko se v celulozi II radikali tvorijo z odcepom vodika ali OH skupine na šestem ogljikovem atomu. Radikali, ki nastanejo pri izpostavitvi lesa, ki je impregniran s sintetičnimi monomeri ali formaldehidom, sodelujejo pri vezavi lesa in umetnih snovi. □

literatura

- Burmester A. 1966.** Einfluß von Gamma-Strahlung auf chemische, morphologische, physikalische und mechanische Eigenschaften von Kiefern- und Buchenholz. *Materialprüfung*, 8, 6: 205-211
- Claesson S., Olson E., Wennerblom A. 1968.** The yellowing and bleaching by light of lignin-rich papers and the re-yellowing in darkness. *Svensk papperstidning och Svensk Pappersförädlingskrift*, 71:335-340
- Cutter B. E., McGinnes Jr. E.A., Schmidt P. W. 1980.** X-ray scattering and X-ray diffraction techniques in studies of gamma-irradiated wood. *Wood Fiber*, 11: 228-232
- Dasai R. L., Shields J. A. 1969.** Photochemical degradation of cellulose material. *Die makromolekulare chemie*, 122: 134-144
- Fengel D., Wegener G. 1989.** Wood : chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 613 str.
- Futo L. P. 1976.** Einfluß der Temperatur auf den photochemischen Holzabbau 1. Mitteilung: Experimentelle Darstellung. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 34:31-36
- George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X. 2005.** Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. *Polymer Degradation and Stability*, 88:268-274
- Hernadi S. 1975.** Die Wirkung der photodegradation auf die physikalischen und chemischen markmale des Zellstoffes. *Cellulose chemistry and technology*, 9:31-39
- Kladnik R. 2003a.** Fizika za srednješolce. 2. Energija. Ljubljana, DZS: 240 str.
- Kladnik R. 2003b.** Fizika za srednješolce. 3. Svet elektronov in atomov. Ljubljana, DZS: 212 str.
- Leary G. J. 1968.** The yellowing of wood by light Part II. *Tappi*, 51: 257-260
- Meshitsuka G., Nakano J. 1976.** Radiation-initiated oxidative degradation of lignin model compounds. *Tappi*, 59, 11: 123-125
- Polčin J., Karhanek M. 1963.** Einfluß der ionisierenden Strahlung auf die Eigenschaften der Cellulose. *Faserforschung und textiltechnik*, 14: 357-363
- Seifert K. 1964.** Zur Chemie Gammabestrahlten Holzes. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 22: 267-275
- Tabirih P. K., McGinnes E.A., Kay M. A., Harlow C. A. 1977.** A note on anatomical changes of white oak wood upon exposure to gamma radiation. *Wood and fiber*, 9: 211-215