

Preklet Edina

A FAANYAG FOTODEGRADÁCIÓJÁNAK
VIZSGÁLATA KÜLÖNBÖZŐ HULLÁMHOSSZÚSÁGÚ
ULTRAIBOLYA ÉS LÁTHATÓ LÉZERFÉNNYEL
TÖRTÉNŐ BESUGÁRZÁS ESETÉN

Doktori (Ph.D.) értekezés

Témavezető:

Dr. Papp György

intézetigazgató egyetemi tanár

Nyugat-Magyarországi Egyetem
Faipari Mérnöki Kar
Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola

2006

**A FAANYAG FOTODEGRADÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA KÜLÖNBÖZŐ
HULLÁMHOSSZÚSÁGÚ ULTRAIBOLYA ÉS LÁTHATÓ LÉZERFÉNNYEL
TÖRTÉNŐ BESUGÁRZÁS ESETÉN**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Preklet Edina

Készült a Nyugat-Magyarországi Egyetem Cziráki József Faanyagtudomány és
Technológiák Doktori Iskola
Faanyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Papp György

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton 96 % -ot ért el,

Sopron

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Első bíráló (Dr.) igen /nem

(aláírás)

Második bíráló (Dr.) igen /nem

(aláírás)

(Esetleg harmadik bíráló (Dr.) igen /nem

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el.

Sopron,

.....
a Bírálóbizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

Tartalom

1. Bevezetés	5
2. Tudományos előzmények	
2.1. Elméleti összefoglaló	
2.1.1. Az UV sugárzásról	6
2.1.2. Az infravörös spektroszkópiáról	8
2.1.2.1. Az infravörös spektroszkópia elméleti alapjai	8
2.1.2.2. A gyakorlati IR spektroszkópia	12
2.1.2.3. A Fourier-transzformációs spektrométerek	13
2.2. A faanyag ultraibolya fotodegradációjának vizsgálata	
2.2.1. A faanyag besugárzása UV fényel, a különböző hullámhosszúságú ultraibolya sugárzások hatásainak vizsgálata	16
2.2.2. Vizsgálati módszerek, faanyag infravörös színeképe	17
2.2.2.1. Az infravörös színekép felvételének módszerei (transzmissziós, reflexiós és fotoakusztikus módszerek)	17
2.2.2.2. A színekép értelmezése, hozzárendelés	21
3. A kutatás módszerei	
3.1. Mintaválasztás, mintakészítés	24
3.2. A besugárzás módszere	25
3.3. Az IR színekép felvétele	29
3.4. A színekép értelmezése	29
4. Elemzések	
4.1. A faanyagok vizsgálatára vonatkozó általános elemzések hullámszám- tartományonként	41
4.2. Faanyagokra vonatkozó összehasonlító elemzések a sáv roncsolódási mutató (BDI) felhasználásával	60
4.3. Az álgesztes bükk faanyag vizsgálata	65
4.4. A lignin vizsgálata	72
5. Az új tudományos eredmények összefoglalása	82
6. Javaslatok további kutatásokra	85
Irodalomjegyzék	86
Köszönetnyilvánítás	93

1. Bevezetés

Az emberiség történetében fontos szerepet tölt be a fa felhasználása, megmunkálása. A sokoldalú felhasználáshoz elengedhetetlenül szükséges a faanyag tulajdonságainak minél szélesebb körű megismerése, kutatása. A vizsgálatok egyik része a faanyag fizikai, hőtechnikai, elektromos, optikai, mechanikai, akusztikai tulajdonságainak megismerésére, illetve mérésére irányul. Ugyanakkor fontos foglalkoznia a fa kémiájával: a faanyag kémiai összetevőivel, a benne lejátszódó kémiai reakciókkal, a rendszer azon kémiai átalakulásaival, melyek különböző külső hatások eredményeként jönnek létre.

Kutatásaim során a faanyag fotodegradációját tanulmányoztam, ha azt ultraibolya és látható fény okozta. A napsugárzás káros hatásainak megismeréséhez, illetve ellene favédő szerek előállításához elengedhetetlen feltétel, hogy a lejátszódó folyamatokat minél pontosabban ismerjük meg. A megismeréshez fontos hogy rövid idő alatt, reprodukálható vizsgálatokat tudjunk megvalósítani. Ez kitettségi vizsgálatoknál nem lehetséges egyrészt időigényességük, másrészt kontrollálhatatlan tényezők óhatatlan jelenléte miatt. Csak a sugárzás okozta változás tanulmányozására ezért mesterséges sugárzókat célszerű alkalmazni. Besugárzáshoz különböző hullámhosszúságú impulzuslézereket használtunk. Fontos előnyük a hagyományos (Higany-gőz lámpa, Xenon lámpa) sugárzókkal szemben, hogy a besugárzás során olyan paraméterek is változtathatóvá válnak, mint pl. a besugárzás hullámhossza, energiája. Az ultraibolya lézerek mellett látható tartományban sugárzókat is használtunk, így megvalósíthatóvá vált az UV és látható sugárzások hatásainak azonos körülmények között történő vizsgálata, összehasonlítása. Ezekkel a mérésekkel azonban nem valósítható meg a napsugárzás modellezése, tisztán a fotodegradáció részletesebb megismerésére, jellegzetességeinek vizsgálatára nyílik tágabb lehetőség. A vizsgálati módszerek közül a napjainkban egyre inkább elterjedt roncsolásmentes anyagvizsgálati módszert, az infravörös spektroszkópiát alkalmaztuk. Ez már régóta az egyik leghatásosabb módszer szerves és szervetlen anyagok számos tulajdonságának vizsgálatára, számos szerző bizonyította alkalmazhatóságát faanyagok esetében is. A színek felvétele, elemzése lényeges része a vizsgálatnak. A mérési eredmények összehasonlítására – a már meglévő módszerek alkalmazása mellett – új módszert dolgoztam ki. Ez a számszerű összehasonlításokra való igény és a sok minta vizsgálata miatt volt elengedhetetlenül szükséges. Lombos és fenyő faanyagok mellett foglalkoztam még speciális, álgesztes bükk faanyag vizsgálatával és a lignin fotodegradációjának részletes elemzésével.

2. Tudományos előzmények

2.1. Elméleti összefoglaló

2.1.1. Az UV sugárzásról

Földünk légkörének kémiai és termodinamikai folyamatait közvetlenül, vagy közvetve a Nap sugárzási energiája indukálja és tartja fenn. A sugárzás főbb hullámhossz-tartományait és elnevezésüket tartalmazza a 2.1. táblázat.

A napsugárzáson belül az UV sugárzás kérdése – a levegőszennyezettséggel összekapcsolva – csak az 50-es években kezdett kiéleződni. A 60-as években a tudományos figyelem még teljes egészében a troposzféra szennyeződésére és ennek következményeire – köztük a szennyeződés látható fényt és UV sugárzást csökkentő hatására – valamint a troposzférabeli levegő tisztaságának védelmére koncentrált. A 70-es évektől az UV-B sugárzás kedvezőtlen biológiai következményeire tevődött át a figyelem. A sztratoszférikus ózonréteg ember okozta csökkenésének egyik legfontosabb következménye ugyanis a talajfelszín érő, biológiailag aktív UV-B sugárzás energiájának megnövekedése.

Hullámhossz [nm]	Sugárzási tartomány
<130	Ionizáló UV és X
130-190	O ₂ -t fotodisszociáló, azaz O ₃ képzésben hatékony UV
190-210	Légköri ablak UV
210-290	O ₃ -t fotodisszociáló UV
290-315	O ₃ -t fotodisszociáló UV, UV-B
315-380	UV-A
380-720	A fotoszintézisben aktív radiáció (FAR) hullámhossztartománya≈ látható sugárzás
720-30000	IR, RR sugárzás

2.1. táblázat: A napsugárzás főbb hullámhossztartományai (Pataki 1981)

A sugárzás során a Planck-féle egyenlet értelmében a fotonenergiára a következő összefüggés írható fel

$$E_f = \frac{hc}{\lambda},$$

amiből a besugárzás energiájára $E = \frac{hcN_A}{\lambda}$ áll fenn,

ahol $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$ az Avogadro-állandó, $h = 6,26 \cdot 10^{-34} Js$ a Planck-féle állandó,

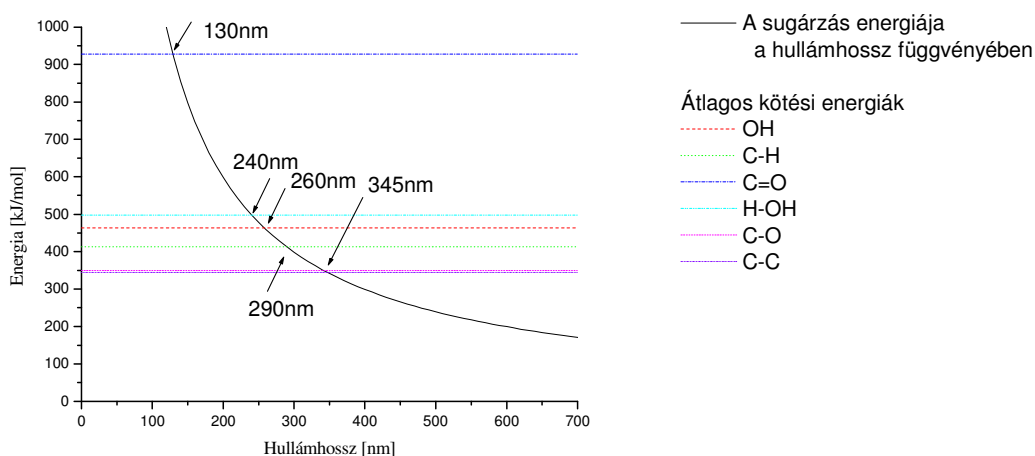
$c = 2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$ a fénysebesség, és λ a hullámhossz nm-ben megadva ($1nm=10^{-9} m$).

Az értékeket behelyettesítve összefüggést kapunk az energia hullámhosszfüggésére:

$$E = \frac{119625,5}{\lambda[nm]} \left[\frac{kJ}{mol} \right].$$

Ez azt adja, hogy a napsugárzás földre jutó spektrumában a legnagyobb fotonenergiája, valamint ebből következően a legnagyobb fotokémiai aktivitása az ultraibolya tartományba eső hullámhosszaknak van. A 2.1. ábra a nyert összefüggés alapján számolt E- λ görbe mellett néhány releváns molekula átlagos kötési energiáját is mutatja.

A teljes UV tartományon belül a 315 nm-nél kisebb hullámhosszúságú résztartomány aktivitása elsődleges. Napsugárzásnak kitett élő szervezetek UV tartományban abszorbeáló molekulái az elnyelt UV fotonok hatására magasabb energiaállapotba kerülnek, illetve a gerjesztés olyan mértékűvé is válhat, hogy hatására bennük kémiai kötések is módosulhatnak.



2.1. ábra: A napsugárzás energiájának és néhány kémiai kötés átlagos kötési energiájának összehasonlítása (Németh K. 1998, Tóth G. 1998)

Ebből kiindulva gondolnunk kell arra is, hogy az UV tartományt célszerű különböző hullámhosszúságú sugárzások összetett rendszerének tekinteni, és kutatásainkban az egyes sugárzási tartományok hatását külön-külön is vizsgálni.

Évtizedek során számos kutató, különféle módszerrel foglalkozott a faanyag ultraibolya fotodegradációjával (2.2. fejezet)

2.1.2. Az infravörös spektroszkópiáról

Kutatásaim során infravörös spektroszkópiával dolgoztam, így a vizsgálati módszerek közül erről szólok részletesen.

Az infravörös spektroszkópia már régóta az egyik leghatásosabb módszer szerves és szervetlen anyagok számos tulajdonságának vizsgálatára. Így alkalmas fémoxid vékonyrétegek, üveg típusú vékonyrétegek, stb. szerkezeti, kötési paramétereinek, félvezetők tilos sáv, adalékkoncentráció, összetétel, stb. meghatározására (Perkowitz 1993).

Az infravörös spektroszkópia faanyagvizsgálatra alkalmazva, a napjainkban elterjedő és előnyben részesített roncsolásmentes anyagvizsgálati módszerek közé tartozik.

2.1.2.1. Az infravörös spektroszkópia elméleti alapjai

Az elektromágneses sugárzási térnek jellemző tulajdonsága, hogy benne az egyik testről a másikra energia jut át észrevehető nyugalmi tömegváltozás nélkül. Az áramló energia egy részét az útjába eső testek olykor elnyelik, másik része a felületről visszaverődik. A befogott energia egy részét a befogás után néha nyomban le is adják. Ez az energiacsere az esetek jelentős részében fényelnyelés vagy fénykibocsátás. Fénykibocsátás hullámhosszfüggése az emissziós spektrumot, a fényelnyelés mértékének hullámhosszfüggése pedig az abszorpciós spektrumot adja. A Bohr-féle posztulátum alapján a sugárzás emissziója vagy abszorpciója csak két stacionárius állapot közti átmenetkor jöhet létre, amikor a kibocsátott vagy elnyelt sugárzás frekvenciáját a két stacionárius állapot $E_1 - E_2$ energiakülönbsége szabja meg, $\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}$, ahol h a Planck-féle állandó. Abszorpció esetén tehát az elnyelt foton energiája révén az anyagi rendszer

alacsonyabb energiaállapotból magasabb, gerjesztett állapotba kerül. A beeső sugárzásnak azon komponense nyelődik el, melyeknek $h\nu$ energiája az átmenet energiájával egyezik meg. A spektrumvonal hullámszámára ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) a $\bar{\nu} = \frac{E_1}{hc} - \frac{E_2}{hc}$ összefüggés teljesül, ahol c a fénysebesség.

A sugárzás abszorpciójára a hullámszám mellett az abszorbeált sugárzás mennyisége, az abszorpció intenzitása jellemző. Ha egy abszorbeáló közegre I_0 intenzitású sugárzás esik,

akkor a közegen átjutó I intenzitásra ($I_0 > I$) $A = \sum_i c_i \epsilon_i d = -\lg \frac{I}{I_0}$ összefüggés áll fenn,

ahol A az abszorbancia, c_i a koncentráció [c_i]=mol⁻¹, d a rétegvastagság, ϵ_i a moláris abszorpciós koefficiens [ϵ_i]=m²/mol. Azaz a homogén izotrop közeg által párhuzamos, monokromatikus sugárzásból abszorbeált hányad független a beeső sugárzás intenzitásától, az abszorpció mértéke csupán az abszorpciós útban eső és abszorbeáló molekulák számától függ (Bouguer-Lambert-Beer törvény).

A gerjesztett állapot értelmezése

Egy molekula teljes energiáját – elhanyagolva a spineket és a mágneses kölcsönhatásokat – az elektronok és az atommag potenciális és kinetikus energiái alkotják. Born-Oppenheimer közelítést alkalmazva, azaz ha feltesszük, hogy a molekulabeli elektronok rögzített atommagok potenciálterében mozognak, akkor egy szabad molekula összenergiája az E_t translációs, az E_e elektron-, az E_r rotációs és az E_v vibrációs energiából tehető össze.

A translációs energia a kinetikai energia azon része, amellyel a molekula mindaddig rendelkezik, amíg a térben haladó mozgást végez. Ez az energia a sebesség négyzetével arányos, nem kvantáltan változik, tehát spektroszkópiai szempontból nem kell vele foglalkozni.

A spektroszkópiához használható energiatagokra a következő érvényes: $E_e \gg E_v > E_r$. Ebből az következik, hogy a többatomos molekulákban minden egyes elektronállapothoz nagy számú rezgési állapot tartozik, amelyek mindegyike rotációs szintekre bomlik. Ha a molekulát folytonos elektromágneses sugárzás éri, ezek az energiatagok megváltoznak, azaz a mintán átjutó sugárzást felbontva és összetételét összehasonlítva a beeső sugárzásával megkapjuk a molekula színképét.

Az elektronenergia tag a molekulákban lévő elektronok lehetséges állapotaihoz tartozó energiák összegét jelenti. Az alapállapotú elektronkonfiguráció megváltoztatásához igen

nagy energiájú kvantumok abszorpciója szükséges, az elektronátmenetek az UV és látható spektrumtartományban bekövetkező abszorpciók eredményeként gerjesztődnek.

Az infravörös tartományba eső elektromágneses sugárzás energiaátadása a molekulákat felépítő atomok rezgéseit változtatja meg. A tiszta rotációs mozgások a távoli IR és mikrohullámok tartományában gerjesztődnek, ezen spektrumokból a molekulák geometriai adataira kaphatunk információkat.

Az infravörös színekép értelmezéséhez elegendő az analitikai IR tartományban ($\lambda=3-30\mu$) bekövetkező abszorpciókkal, a rezgési színeképekkel foglalkozni. Ezekből a színeképekből elsősorban a molekula kötésrendszereinek sajátosságaira következtethetünk. A molekulák rezgése a kétatomos rendszertől eltekintve nagyon bonyolult.

A kis amplitúdójú harmonikus rezgéseket azonban leírhatjuk a klasszikus mechanika eszközeivel is. Olyan koordinátarendszert érdemes választani, amely lehetővé teszi, hogy a molekula rezgő mozgását a forgó mozgástól szeparáljuk. Ez a koordinátarendszer nem inerciarendszer, origója a molekula tömegközéppontja. A molekulák rezgőmozgását az Eckart-feltételekkel definiált belső koordináták ($3N-5$) vagy ($3N-6$) dimenziós térben (S-tér) vizsgáljuk. (Az Eckart-feltétel azt célozza, hogy a magok rezgőmozgásából eredő impulzusmomentuma a molekulával együtt mozgó koordináta rendszerben minimálissá váljék.) A molekula jellegzetes geometriájának megváltozásai alapján az S térben a következő koordináták kerülnek bevezetésre:

vegyértéknyújtási, szögdeformációs, síkdeformációs, diédes szögdeformációs koordináták.

A bevezetett S térben a kis amplitúdójú harmonikus rezgések mozgásegyenlete a következőképpen adható meg. Felírjuk a rendszer kinetikus energiáját (T), majd harmonikus közelítésben a potenciális energiát (V). Az $L=T-V$ összefüggéssel definiált Lagrange függvényre vonatkozó Lagrange-féle mozgásegyenletek vezetnek a keresett mozgásegyenlet-rendszerre. Ebben az S-térbeli koordinátákon kívül azok idő szerinti második differenciálhányadosa, a kinetikus energia tagban szereplő együtthatók, illetve a potenciális energiából származó együtthatók szerepelnek. Az egyenletrendszer mátrixírásomban

$$\mathbf{G}^{-1} \ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{F}\mathbf{S} = \mathbf{0}$$

alakban adható meg, ahol \mathbf{G}^{-1} a már említett kinetikus energiában szereplő együtthatókból alkotott mátrix (kinetikus energia mátrix), míg \mathbf{F} a potenciális energia együtthatóiból alkotott mátrix (erőállandó mátrix).

Ennek a másodrendű homogén lineáris differenciálegyenletnek a megoldását

$$S=S_0\exp(i\sqrt{\lambda} t)$$

alakban keressük, ahol i az imaginárius egység, S_0 az amplitúdóvektor. Ezt behelyettesítve a fent leírt egyenletrendszerbe, az alábbi karakterisztikus egyenletet kapjuk:

$$(\mathbf{G}^{-1}\lambda-\mathbf{F})\mathbf{S}_0=0.$$

Ennek a homogén lineáris egyenletrendszernek akkor van a triviálistól eltérő megoldása, ha az együttható mátrix determinánsa zérus, azaz

$$\det(\mathbf{G}^{-1}\lambda-\mathbf{F})=0.$$

Átrendezve (mátrixalakban):

$$\mathbf{GF}-\lambda\mathbf{E}=0,$$

Ahol \mathbf{G}^{-1} : a kinetikus energia mátrix, \mathbf{F} : az erőállandó mátrix az S térben, $\lambda=(2\pi\nu)^2$: adja a normálrezgések frekvenciáját, \mathbf{E} : az egységmátrix.

A fenti szekuláris egyenletben \mathbf{G} mátrix a geometriai adatok és az atomtömegek ismeretében meghatározható. Az egyenlet megoldásának a fő problémája az, hogy az \mathbf{F} erőállandó mátrixokat általában nem ismerjük. Ezért közelítéseket szokás alkalmazni, a mátrix elemeinek a kiszámítása kísérleti adatok segítségével vagy klasszikus mechanikai módszerekkel történhet. Vagy közelítőleg kiszámolható független, kvantumkémiai úton. Az egyes erőállandók értéke többé – kevésbé függ attól, hogy milyen a molekula szerkezete, a belső koordináták környezete. Az egyes erőállandók átvihetősége, transzferabilitása más molekulákra csak közelítőleg áll fenn. A \mathbf{G} és az \mathbf{F} mátrix ismeretében azonban a λ , azaz a normálrezgések frekvenciája meghatározható.

A rezgési módok jellegét az határozza meg, hogy az adott rezgési módban a belső koordináták milyen súllyal vesznek részt. Ez a belső koordinátákra jutó energiával jellemezhető. Ha valamely normálrezgésben egyetlen belső koordinátahalmaz energiája a túlnyomó, akkor csoportrezgésről beszélünk.

A gyakorlatban azonban a bonyolult molekulák elemzése az erőállandók invarianciájának az elvével is megvalósítható, amely azt mondja ki, hogy két atom között, vagy egy jellemző atomcsoporton belül működő erők – tehát erőállandók – azonos kötésmódok és atomcsoportok esetén minden molekulában közel azonosak, függetlenül a molekula többi részétől, vagy a molekula típusától. Így tehát igen nagyszámú, különböző infravörös spektrumok empirikus vizsgálata során bizonyos szerkezeti jellemzőkhöz karakterisztikus IR spektrális sajátosságokat állapítottak meg. Ha ezek a szerkezeti jellemzők egy „ismeretlen” molekulában jelen vannak, azok IR spektrumában többé vagy kevésbé

szembetűnően, de megnyilvánulnak. Az ismert és az ismeretlen spektrumok összehasonlítása révén vonhatók le az ismeretlen szerkezetre vonatkozó megállapítások. A fent említett tényezők miatt azonban a hozzárendelést nagyon körültekintően kell végezni. A számított frekvenciáktól való eltérések ugyanakkor információt szolgáltathatnak a molekuláris környezetre vonatkozólag.

2.1.2.2. A gyakorlati IR spektroszkópia

A gyakorlati IR spektroszkópiában a sávok, azaz az abszorpció helyének a jelölésére a hullámszámérték ($\bar{\nu}$) az elfogadott. ($\bar{\nu} = 1/\lambda$, ahol λ a hullámhossz, $[\bar{\nu}] = 1/[\lambda] = 1/\text{cm} = \text{cm}^{-1}$) Az infravörös színek tartomány a $\bar{\nu} = 12800\text{-}33\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 0,78\text{-}1000\mu\text{m}$) közötti tartományt jelenti. ($[\lambda] = \mu\text{m}$, $1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{cm} = 10^{-6}\text{m}$)

Ezt a tartományt tovább szokás osztani az alábbi három tartományra:

közele IR tartomány: $12800\text{-}3333\text{cm}^{-1}$ ($0,78\text{-}3\mu\text{m}$)

analitikai vagy közép IR tartomány: $3333\text{-}333\text{cm}^{-1}$ ($3\text{-}30\mu\text{m}$)

távoli IR tartomány: $333\text{-}33\text{cm}^{-1}$ ($30\text{-}1000\mu\text{m}$)

A szerves molekuláknak az alapsávjai az analitikai tartományban vannak. A vizsgálatok szempontjából a legfontosabb tehát durván a $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ közötti hullámszámú, $5\text{-}50\text{kJ/mol}$ nagyságrendű energiájú tartomány.

A $3800\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ tartományban könnyen kimutathatók a karakterisztikus abszorpciók. A faanyagot alkotó legtöbb vegyületnek ebben a tartományban erős sávja van.

$3800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ között található a hidroxilcsoportok elnyelési sávjai. Ebben a tartományban jelentkeznek a nedvességtartalomtól is függő csúcsok, melyekre a vizsgálatok során különösen figyelniük kell.

A $2500\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ közötti tartományban az abszorpció minimális, a tartomány üres.

A vegyértékrezgések gerjesztése nagyobb energiát igényel, mint a deformációs rezgéseké, az 1600cm^{-1} és 600cm^{-1} közötti tartományban mindkét rezgéstípus előfordul. Ebben a tartományban sok olyan sáv is megjelenik, amelyek nem rendelhetők meghatározott atomcsoportokhoz, hanem együttesen jellemzők az egész molekulára. Egyetlen atom lecserélése vagy a molekula geometriai viszonyainak megváltoztatása is szembeötlő változást eredményez a spektrumnak ebben a szakaszában. Ezt a tartományt ujjenyomat-tartománynak nevezik.

Az $1500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ tartományban a spektrum sokkal bonyolultabb és nehezebben értelmezhető. Az összes sáv azonosítása lehetetlen, mindössze jól használható, karakterisztikus sávokat találhatunk.

Az IR abszorpciós színeképeket vizsgálva a sugárzás hullámszáma mellett hasznos információkat nyújthat a megjelenő sávok intenzitása is. Az irodalmak az „intenzitás-spektroszkópiával” kevesebbet foglalkoznak, mert ezeket az értékeket jelentősen befolyásolhatja a vizsgálatban használt spektrofotométer típusa, beállítása, állapota is. Kvantitatív jellegű vizsgálatoknál azonban használnunk kell az intenzitásadatokat, gondosan ügyelve a méréssorozat során a beállítás paramétereinek állandó értéken tartására.

A különböző típusú anyagok infravörös spektrumának meghatározására sokféle módszer áll rendelkezésre. Ezek a módszerek a hagyományos transzmissziós kísérletektől a bonyolultabb reflexiós kísérletekig terjedhetnek. A mérési technika kiválasztása a minta típusától és a megszerzendő információtól függ. Mérhetünk többek között infravörös abszorpciót, transzmissziót, külső és belső reflexiót.

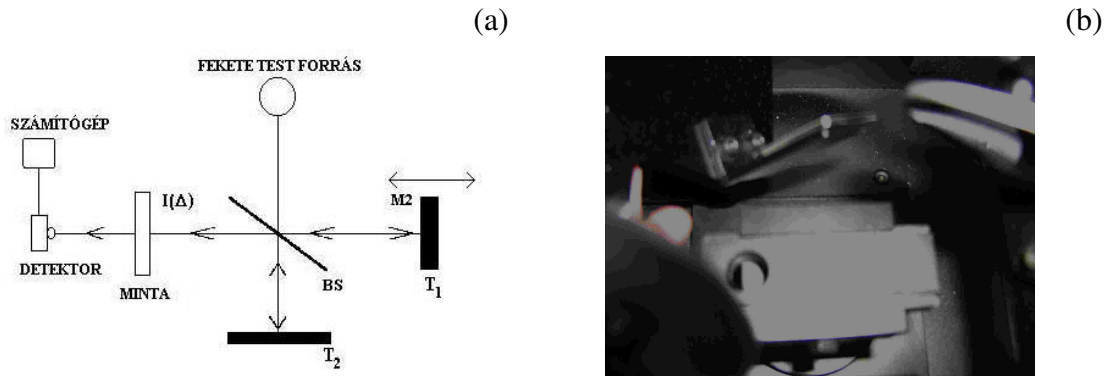
Eleinte monokromátorral működő távoli infravörös és infravörös spektrométereket használtak. A látható fény tartományában rácisos spektrométer a szokásos megoldás, de az infravörös tartományban ma már leginkább a Fourier-transzformációs infravörös spektrométereket használják.

2.1.2.3. A Fourier-transzformációs spektrométerek

A színekép felvételéhez két alapvető eljárás, két alapvető spektrométertípus áll rendelkezésünkre. Az egyik a diszperziós módszer, melynek során a hagyományos spektrométereket használják, illetve az interferometrikus mérési módszer, amelyhez Fourier-transzformációs (FT) spektrométereket használhatunk. A hagyományos spektrométerek a sugárforrás és a minta mellett egy diszperziós egységet tartalmaznak, amely a minta által átengedett sugárzást komponenseire bontja. Az így felbontott fényből egy rés segítségével kivágunk egy tartományt, amit a detektorra juttatunk, és mérjük az intenzitását. A felbontott fény minden tartományával végigsöpörve kapjuk a spektrumot (Griffith 1978). A Fourier-transzformációs spektrométerekben a rácst Michelson interferométerrel helyettesítik. Ez a kívánt spektrum Fourier transzformáltját adja meg (interferogram). Minden mérési pont a spektrum minden hullámszámáról tartalmaz

információt, szemben a monokromátoros berendezéssel, amellyel egyszerre csak egy hullámszámnál mérünk.

A 2.2.a ábrán (Back 1991) az infravörös Fourier-spektrométer Michelson interferométerre látható, a fénykép (2.2.b ábra) a gyakorlati megvalósítást mutatja.



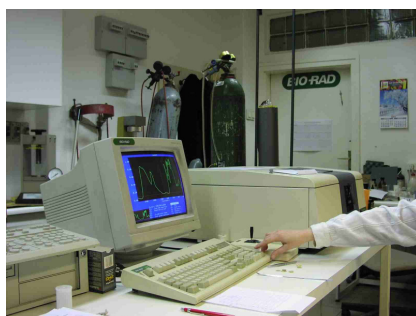
2.2. ábra: A Michelson-féle interferométer elvi rajza (a), és a gyakorlati megvalósítás (b)

A feketetestet megvilágítja a (BS) fényosztót (féligáteresztő tükör). A két tükörről (T_1 és T_2) visszavert sugár a fényosztó hátlapján egyesül és úgy kerül a detektorra. Az egyesülő fénysugarak között interferencia lép fel, ezért a detektorral mért fény intenzitása függ a két sugár optikai útkülönbségétől (Δ). A mintát közvetlenül a fényforrás után vagy a detektor elé helyezzük, a jel a mintán keresztül a detektorra jut. A Fourier transzformációs spektrométerrel az interferogramot mérjük, azaz a T_1 tükört mozgatjuk, és a T_1 tükör pozíciójának függvényében mérjük a detektorra kerülő fény intenzitását. Ideális interferométerről beszélünk, ha az interferogramot folytonosan mérjük, a mozgó tükör úthossza végtelen, a fényforrás pontszerű, a fénysugarak tökéletesen párhuzamosak és a fényosztó a ráeső fény felét átereszt, felét visszaveri a hullámszámtól függetlenül. Ezen feltételek teljesülése esetén az interferogram szimmetrikus függvény.

Az, hogy az interferogram a spektrum egészéről tartalmazza az információkat, a következő módon értelmezhető (Griffith 1978). Ha egy monokromatikus, azaz csak egy hullámhosszat tartalmazó fénynyaláb lép be az interferométerbe, a sugárostás után 0 útkülönbség esetén a két sugárág erősítő interferenciában találkozik. Ez azt jelenti, hogy a detektorra érkező intenzitás illetve jel maximális lesz. A mozgó tükör elmozdításával változtatva az útkülönbséget, fáziskülönbség lép fel. Az eredő intenzitása fokozatosan csökken, amíg az útkülönbség el nem éri a hullámhossz felét, ugyanis akkor kioltás van. Tovább növelve az útkülönbséget az intenzitás újra növekszik, míg a hullámhossznak megfelelő értéknél újra maximális lesz, azaz a periódus kezdődik előlről. A detektorjel egy

a bemenő monokromatikus fény hullámhosszának megfelelő koszinuszfüggvény lesz az elmozdulás függvényében.

Ha a fényforrás folytonos sugárzását visszük az interferométerre, akkor az előbbiek minden hullámhosszra igazak, azaz a detektorjel olyan koszinuszfüggvényeknek az összege, amely függvények periódusa a bemenő fény komponenseinek hullámhosszával azonos, míg amplitúdójuk a komponensek intenzitásával arányos. Ezen adatok együttes megjelenítése céljából van szükség az adatok Fourier transzformációs feldolgozására.



A kiértékelés komoly számítógépes tevékenységet igényel, de a módszer sokkal jobb jel/zaj viszonyt biztosít, mintha diszperziós készüléket alkalmaznánk. Levezethető, hogy a Fourier-transzformációs készülékkel elérhető jel/zaj viszony \sqrt{N} -szer nagyobb, mint azé a diszperziós készüléké, amellyel ugyanannyi idő alatt N különböző frekvencián mérjük a spektrumot. A nagy jel/zaj viszony miatt a Fourier-transzformációs spektrométerekkel másodpercek törtrésze alatt lehet színeképet felvenni.

Másik előnye a jobb optikai felbontás, azaz, hogy milyen közel van az a két megfelelően keskeny sáv, amelyet még külön sávként látunk. A diszperziós készülékekben rács vagy prizma után egy réssel választjuk ki a kívánt frekvenciájú fényt, így a felbontást a rés szélessége szabja meg. Minél nagyobb a készülék felbontása, annál szűkebb rést használnak, és annál kisebb intenzitású fénysugár éri a detektort. A Fourier-transzformációs berendezésekben az optikai felbontást az szabja meg, hogy milyen messzire vittük el a mozgótükröt a nulla útkülönbségű pozícióból a mérés során. Gyakorlatban a maximális útkülönbség reciproka az optikai felbontás (Griffith 1978, Gronholz 1984).

2.2. A faanyag ultraibolya fotodegradációjának vizsgálata

2.2.1. A faanyag besugárzása UV fényel, a különböző hullámhosszúságú ultraibolya sugárzások hatásainak vizsgálata

A faanyag és alkotóelemeinek UV sugárzás hatására bekövetkező változásaival számos kutató foglalkozott. Természetbe kitett faanyag tanulmányozásakor már tisztán az UV sugárzás hatását is lehetetlen tanulmányozni, hiszen a többi időjárási tényező hatását nem lehet ettől elkülöníteni. Nehezíti a vizsgálatokat az is, hogy hosszú ideig tartó kezelés szükséges ahhoz, hogy a degradációs folyamatok megfigyelhetővé váljanak. A különböző hullámhosszúságú sugárzások hatásainak az összehasonlítására csak úgy volt lehetőség, hogy szűrők segítségével biztosították, hogy a teljes spektrumnak csak egy meghatározott hullámhosszúságú résztartománya jusson a minták felületére (Derbyshire és Miller 1981, MacLeod és munkatársai 1995). Arra azonban nem nyílt lehetőség, hogy azonos körülmények között (azonos felületre jutó energia, a kitétségi vizsgálatokkal együtt járó csapadék, hőmérsékletingadozás egyezése) vizsgálják a különböző hullámhosszúságú sugárzások hatását. Folytak kutatások a természetes és mesterséges besugárzások hatásainak összehasonlítására (Derbyshire és munkatársai 1995, 1996, 1997, Podgorski és munkatársai 1996), ilyen vizsgálatoknál többféle tartományban sugárzó lámpákat alkalmaztak a napsugárzás pontosabb modellezésére. Mesterséges besugárzásnál a környezeti hatások jelentős része kizárható. Habár a hagyományos UV sugárzók alkalmazásával, xenon ill. nagynyomású higanygőz lámpák használatával (Dirckx és munkatársai 1987a és b, Tylli és munkatársai 1993, Kimura és munkatársai 1995, Tolvaj és Faix 1995) már jelentősen felgyorsul a besugárzás ideje, de a mérés paraméterei nem határozhatók meg pontosan. Nem adható meg egyértelműen a sugárzás hullámhossza, a mintára jutó energia nagysága. Szűrők alkalmazásával (Derbyshire és Miller 1995, 1996, 1997) itt is van lehetőség a sugárzási tartomány szűkítésére, de az UV tartomány részekre bontására nincs lehetőség. Különböző hullámhosszúságú sugárzások hatásainak vizsgálatával olyan formában találkozhatunk a szakirodalomban, hogy szűrők alkalmazásával egyre nagyobb tartományokat zártak ki a napsugárzás teljes spektrumából. MacLeod és munkatársai (1995) a felületkezelés hatékonyságát vizsgálva 320, 360, 390, 490, majd 620 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fényt engedtek a mintákra.

Lézert alkalmazva sugárforrásként egyértelműen megadható a besugárzás hullámhossza, a felületre jutó energia (Barta és munkatársai 1998, Papp és munkatársai 1999), így

megvalósítható kutatássorozatok eredményeinek összehasonlítása is. A jelentősen lerövidült kezelési időnek köszönhetően pedig alkalom kínálkozik sok mintával dolgozni, minek eredményeképp kizárhatók a fafajon belül az egyes minták közötti eltérésekből eredő téves következtetések. Folytak olyan kutatások, melyek során egy adott hullámhosszúságú UV lézersugárzás IR színeképre gyakorolt hatásait vizsgálták különböző fenyő és lombos fajok esetén (Barta 2002). Készült tanulmány adott hullámhosszúságú lézer által (248,5 nm) különböző energiákkal történő besugárzások hatásainak összehasonlítására (Barta és munkatársai 2005).

A különböző hullámhosszúságú lézersugárzások faanyagokra, illetve a ligninre gyakorolt hatásainak összehasonlításával elsőként foglalkoztunk (Papp és munkatársai 2004).

2.2.2. Vizsgálati módszerek, faanyag infravörös színeképe

Az UV sugárzásnak alávetett minták vizsgálatához számos módszert alkalmaztak az évek során. Többnyire a látványos, felületen megjelenő változások pontos leírását próbálták megvalósítani. A kitett minták esetén a felület minőségének változása, érdessé válása jelentkezett, ebből kiindulva érdekessé vált a faanyag felületi kopásának mérése (Feist és Marz 1978), a szilárdságtani jellemzőinek a vizsgálata (Derbyshire és Miller 1981), a felület színváltozásának a mérése (Derbyshire és Miller 1981, Hon 1983, Hon és Feist 1986, Tolvaj és Faix 1995). Folytak mérések a degradációs termékek mennyiségének (Kalnins 1966), a minta súlycsökkenésének (Evans és munkatársai 1992) meghatározására. Az 1980-as évek közepétől kapott egyre nagyobb szerepet a fotodegradációs vizsgálatokban az infravörös spektroszkópia.

2.2.2.1. Az infravörös színekép felvételének módszerei

Az infravörös spektrum meghatározásához faanyag esetén is körültekintően kell kiválasztanunk a megfelelő technikát. Faanyag esetén transzmissziós, különböző reflexiós (ATR, FMIR, DRIFT) és fotoakusztikus (FTIR-PAS) módszerekkel találkozhatunk.

Transzmissziós módszerek

A hagyományos transzmissziós technika alatt azt értjük, amikor ismert spektrumú IR fényel megvilágítjuk a mintát, majd összehasonlítva a másik oldalán kilépő sugárzás

spektrumával, következtetünk arra, hogy mely hullámhosszakon történt elnyelés. Sorjában, minden frekvencián meghatározva az abszorpció mértékét kapjuk az abszorpciós infravörös spektrumot. Faminták esetén számolni kell azzal, hogy a faanyag nem átvilágítható, így a hagyományos értelemben vett transzmissziós technika nem alkalmazható. Speciálisan, megfelelő mintakészítési eljárással azonban használható.

A hagyományos transzmissziós technika alkalmazhatóságát számos szerző bemutatja, majd rámutat az alkalmazhatóság előnyeire és az általa szabott korlátokra is. Kezdetben vékony, 5-30 μm -es fametszeteket vágtak mintának, ezeken az infravörös fény képes volt áthatolni. Ezek után a transzmittanciát, vagy az ebből számolható abszorbanciát ábrázolták a hullámszám függvényében. A másik lehetőség a transzmissziós technika alkalmazására az, hogy a porított famintát nagy mennyiségű alkáli halogeniddel, általában kálium- bromiddal (KBr) összekeverik, pasztillává préselik és azt világítják át az infravörös sugárral (Kratzl és Tshamler 1952). A KBr az egyik legelterjedtebb infravörös-áteresztő optikai anyag az infravörös spektroszkópiában, nagy hullámszámtartományban használható, nagy az áteresztőképessége.

Később a nagyobb energiájú fényforrások, a jobb felbontású műszerek megjelenésének következtében lehetőség nyílt vastagabb metszetek átvilágítására is. A kapott IR színeképek tanulmányozása és aszignációk elvégzése után megkülönböztethetővé váltak a lombos fák és a fenyőfélék (Kratzl és Tshamler 1952). Folytak transzmissziós vizsgálatok a faanyag természetes öregedésének vizsgálatára is, ugyanazon fafaj esetén a juvenilis fa, geszt, szíjács, korai-és késői pászta IR színeképeinek összehasonlítása révén (Chow 1972). A transzmissziós technika használatakor a vékony metszetekről készített színeképek jobbnak bizonyultak az örölt fából készült pasztillásokénál (Harrington és munkatársai 1964, Taniguchi és munkatársai 1965).

Reflexiós módszerek

A transzmissziós technikákkal felvett színeképek a faanyag teljes térfogatáról – azaz ahonnan az örlemény származik – nyújtanak információt. A minta felületén bekövetkező változások vizsgálatára bonyolultabb, reflexiós technikákra van szükség.

A 60-as évektől kezdődően használatos a gyengített totálreflexió, az ATR és a kényszerített sokszoros belső reflexió, FMIR technika (Michell 1988/a). Ezen totálreflexiós technikák során egy magas törésmutatójú kristály két szemben lévő oldalára 1-1 mintát préselnek. A kristályt IR fényvel megvilágítva, a sugár behatol a kristályba, majd amikor a minta és a kristály határfelületéhez a totál reflexió határszögénél nagyobb

beesési szöggel érkezik, arról mint tükörről visszaverődik. A sugárzás ilyenkor behatol a minta felületi rétegébe, 2,8-9,4 μm mélységig (Harrick 1962) és ott részben elnyelődik. Egyszeres visszaverődés esetén (ez az eredeti ATR-technika) a mérés érzékenysége túl kicsi, többszörös visszaverődéssel (FMIR) azonban a gyenge abszorbeálódás megsokszorozható. Jó minőségű spektrum csak úgy nyerhető, ha a minta optikailag folytonos bevonatot képez a kristály felszínén, ezért van szükség a préselésre, illetve megfelelően választott immerziós anyagra.

Faanyagra alkalmazva a totálreflexió módszerét, a kapott színek függ a vizsgált felület rostirányhoz képesti vágási irányától (O'Brian és Hartman 1969). A másik probléma, a kristály és a felület közötti tökéletes érintkezés megvalósítása javítható a FMIR technikával, melynek során ragasztóanyagot alkalmaznak a minta és a kristály felülete között.

A totálreflexió technikák mellett egy másik lehetőség, hogy a vizsgálandó felületről diffúzan visszaverődő fényt gyűjtjük össze és elemezzük. Az elemzést megnehezíti, hogy a felületről minden irányban szóródó, visszavert fény teljes mértékben nem gyűjthető össze, így a reflexió színek mellett a szórás mértékét is tartalmazza. Az abszorpciós együttható (k) és a szórási együttható (s) csak együtt határozható meg a reflexió színekéből ($R(\lambda)$). E három mennyiség között fennáll a következő összefüggés:

$$\frac{k}{s}(\lambda) = \frac{(1 - R(\lambda))^2}{2R(\lambda)},$$

abban az esetben, ha a fény nem jut át a minta másik oldalára, azaz a fény számára a minta végtelen vastagnak tekintető.

Ha a szórási együttható független vagy kis mértékben függ a hullámhossztól, akkor a $\frac{k}{s}(\lambda)$ függvény alakja jól egyezik az abszorpciós színekkel. Ezt az elméletet, Kubelka és Munk fejlesztették ki 1931-ben, a $\frac{k}{s}(\lambda)$ mennyiség a Kubelka-Munk függvény. Eredetileg festékbevonatok fényvisszaverő képességének tanulmányozására használták, majd megmutatták (Kubelka 1948), hogy az elmélet gyengén abszorbeáló, poralakú anyagok optikai tulajdonságainak a vizsgálatára is alkalmas. Bár az elméletet már 1931-ben ismerték, faanyagra csak később, a műszerek fényérzékenységének növelésével és a jel-zaj arány javítása után alkalmazhatták (Michell 1988 a,b,c, Faix és Németh 1988, Ostmeier és munkatársai 1989, Zavarin és munkatársai 1990). Bizonyítottá vált, hogy fa minták esetén teljesül a minta vastagságára vonatkozó feltétel. Zavarin és munkatársai (1990) mérték,

hogy a 2242 cm^{-1} hullámszámú infravörös fény intenzitása több mint 90 %-kal csökken, ha $138\text{ }\mu\text{m}$ vastag farétegen halad át. Tehát ha mintának nem választunk 1 mm -nél vékonyabb mintát, semmilyen hullámhosszúságú fény sem jut át a próbatesten. Az elvégzett kísérletek is alátámasztják a Kubelka-Munk összefüggés érvényességét, tehát a diffúz reflexiós infravörös Fourier transzformációs (DRIFT) technika alkalmazása hatékony eszköz a faanyagkutatásban, használatához minták az eddigi technikákhoz használtaknál egyszerűbben készíthetők és rövid idő alatt, pontos információk nyerhetők a spektrum értelmezéséhez (Tolvaj 1991a). A mintakészítési eljárások közül a tablettázóanyag használata is lehetséges a vizsgálatoknál. Előnye, hogy így nem kell számolni a faanyag felületének esetleges egyenetlenségével. Ugyanakkor viszont nehéz azt megvalósítani, hogy csak olyan vékony réteget vegyünk a fa felületéről, amelyben a változás végbement. Emellett számolni kell azzal is, hogy a minta porrá őrlésének következtében olyan változások is jelentkeznek, melyek adott esetben nagyobbak lehetnek, mint az általunk okozottak (Tolvaj 1991a). Tablettázóanyagot, KBr-ot használva bonyolítja a kiértékelést annak nedvességtartalma is. Ilyen esetekben 3440 cm^{-1} körüli maximummal széles, a víztartalomtól függő intenzitású abszorpciós sáv jelentkezik. Mivel a fa szerkezeti OH csoportot is tartalmaz, annak vOH sávja (vegyértékrezgés) összeolvad a nedvességtől eredő elnyelési sávval, ezáltal teljesen bizonytalanná teheti az OH vegyértékrezgési sáv azonosítását. (Segítség az nyújthat, hogy általában a szerkezeti vOH sáv élesebb, mint a víztől eredő.)

A DRIFT technika alkalmazásával ismét igény volt a különböző mintakészítési eljárások által kapott eredmények összehasonlítására. KBr pasztillás eljárással készült mintákról DRIFT és transzmissziós módszerrel felvett színeképeket hasonlítottak össze, a vékony metszetekről transzmissziós, illetve a vastag metszetekről reflexiós technikával készítettékkel (Zavarin és munkatársai 1990).

Fotoakusztikus módszer

A fotoakusztikus módszer egyrészt optikai, másrészt akusztikai részből tevődik össze. Az elve a következő: ha egy mintát akusztikus frekvencián modulált fénnel világítunk meg, akkor a minta akusztikus hullámokat, azaz a fénymodulációs frekvenciával megegyező hangot sugároz ki. A periodikusan modulált fényt ugyanis elnyeli a megvilágított anyag, amelyben az elnyelt energia hatására hőmérsékletemelkedés történik. Ez a jelenség

hőtágulást okoz mind az anyagban mind az őt körülvevő gázban, majd a gerjesztés megszűnte után lehül és visszaáll az eredeti állapot egy perióduson belül. Ez periodikus nyomásváltozást idéz elő a gázban, hanghullám keletkezik. Ezt a megfigyelést először Bell írta le 1880-ban közölt dolgozatában (Bell 1880). Ő spektrafonnak nevezte el az általa megalkotott kísérleti összeállítást, mert „telekommunikációs” célokra szeretne volna felhasználni. Később Röntgen és Tyndall kezdte behatóbban vizsgálni a jelenséget, kiterjesztve folyadékokra és gázokra is (Tyndall 1881). Fényforrásnak a 19. század végén még napfényt használtak, ami ahhoz volt elegendő, hogy demonstrálják a jelenséget. Jelentős előrehaladás nem történt egészen a múlt század második feléig, amikor a fényforrások, a mikrofonok, az elektronika fejlődése versenyképesé tette a fotoakusztikus mérés technikát más módszerekkel. A fotoakusztikus jel tehát egy mikrofon által érzékelt hanghullám, melynek frekvenciája megegyezik a gerjesztés frekvenciájával (a lézer modulációs frekvenciájával) és arányos az elnyelt fényvel. Mivel a keletkező hang nagyon kicsi intenzitású, a jel/zaj viszonyt növelni lehet azzal, hogy a gerjesztési frekvenciától eltérő frekvenciájú zajokat kiszűrjük a jelből és csak a gerjesztés frekvenciáján keletkező komponens mérjük. A detektálás során Fourier-transzformációt használunk. Ezt a technikát, azaz a fotoakusztikus Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát (FTIR-PAS) faanyag vizsgálatára is alkalmazták (St-Germain és Gray 1987).

2.2.2.2. A színek értelmezése, hozzárendelés

Mint általában az IR spektroszkópiában, a faanyag esetében is úgy végezhetjük el az elnyelési sávok kémiai csoportokhoz, kötésekhez rendelését, hogy figyelembe vesszük a már elvégzett, nagy számú empirikus vizsgálat eredményét, melyek során bizonyos szerkezeti jellemzőkhöz karakterisztikus IR spektrális sajátosságokat állapítottak meg. Az ismert és az ismeretlen spektrumok összehasonlítása révén vonhatók le az ismeretlen szerkezetre vonatkozó megállapítások. Faanyag esetén 1962 (Marchessault) óta folynak vizsgálatok az abszorpciós sávok azonosítására.

Mivel a fa kémiai szempontból egy meglehetősen összetett rendszer, az IR színek értelmezését jelentősen megnehezíti az egymást átfedő komplex sávok azonosítása. Faanyag esetében számos szerző - néha szubjektív módon - következtet a sáv összetevőire. Felmerül azonban az igény egzakt módszerek használatára. Az egyik lehetőség a spektrum második deriváltját meghatározva szétválasztani a csúcsokat (Michell 1988a). Ennél

bonyolultabb matematikai művelet az ún. dekonvolúciós eljárás alkalmazása. Ezzel a módszerrel mesterségesen keskenyíteni tudjuk a tényleges sáv szélességet, így a komplex sávot összetevőire bonthatjuk. Dekonvolúciós módszerrel faanyag esetében Faix és Beinhoff (1988) az 1800-700 cm^{-1} tartományban 54 önálló abszorpciós csúcsot tudott elkülöníteni. Ez az eljárás rendkívül hatékony a sávok különválasztásában, azonban az előzőeknél lényegesen jelentősebb számítógépes technikát igényel.

A faanyag spektrumában a legintenzívebb sávok azonosításával számos kutató foglalkozott. Az általuk (Tolvaj és Faix 1995, Kimura és munkatársai 1995, Pandey és Theagarjan 1997, Németh 1997) azonosított sávok maximumai a következők (2.2. táblázat):

Hullámszám (cm^{-1})	Kémiai csoport
3470	OH-csoportok
3460-3412	a hidroxilcsoport vegyértékrezgése ligninben
3000-2842	Metil és metilén csoportok a ligninben
2930	CH és CH_2 csoportok vegyértékrezgése (aszim.)
2905	CH és CH_2 csoportok (szim.)
1740, 1730	C=O kötések a keton, acetil és karboxil csoportokban (nem konjugált)
1675-1660	C=O kötések a ligninben (konjugált)
1650, 1635	Víz
1605-1595	aromás vázrezgés a ligninben
1600	COO^- ionok vegyértékrezgése (aszim.)
1595	aromás vázrezgés a ligninben
1510	aromás vázrezgés a ligninben
1460	CH_3 a ligninben és a hemicellulózban, CH_2 a hemicellulózban
1430	CH_2 a cellulózban
1425	COO^- ionok vegyértékrezgése (szim.)
1370-1365	Metil és metilén csoportok a ligninben
1370	CH a hemicellulózban és a cellulózban
1336-1317	CH_2 a cellulózban és a hemicellulózban, sziringil gyűrűk CH, CH_2 , C-OH csoportjai

1270	guajacil gyűrűhöz kapcsolódó C _{aromás} -O kötés
1240	C=O az acetil csoportokban
1230	guajacil gyűrűhöz kapcsolódó C _{aromás} -O kötés C=O vegyértékrezgéssel
1160	C-O-C vegyértékrezgés a cellulózban és a hemicellulózban (aszim.)
1130	C-O-C vegyértékrezgés a cellulózban és a hemicellulózban (szim.) aromás gyűrűhöz kapcsolódó CH csoportok
1110	glükóz vegyértékrezgése OH csoportok
1055, 1032	C=O a cellulózban és a hemicellulózban
897	cellulózban a glükózegység C ₁ -H kötése

2.2. táblázat: A faanyag DRIFT színekében megjelenő sávok a hozzájuk rendelt kémiai csoportokkal

3. A kutatás módszerei

3.1. Mintaválasztás, mintakészítés

Mintákat a Magyarországon leggyakrabban előforduló fafajokból választottunk, fenyőfélékből, lombos fajokból, valamint a belőlük kivont cellulózból és ligninből, hogy a faanyagban bekövetkező változások mellett az alkotóelemekben létrejött változásokat is vizsgálni tudjuk. A kiválasztott fajok gesztjének késői és a korai pásztaájából vágunk mintát. Körfűrészsel a tangenciális metszetekből 1mm vastagságú (2.2.2.1. Reflexiós módszerek) lemezeket vágunk, majd ezekből bőrlukasztóval 12 mm átmérőjű korongokat.

A minták nedvességtartalmából adódó különbségeket úgy igyekeztünk kiküszöbölni, hogy légszáraz állapotú fatömbből vágunk a mintákat, majd szobahőmérsékleten, azonos körülmények között tároltuk őket.

Annak érdekében, hogy a minták felületén ne kezdődjön vizsgálataink előtt fotodegradáció, fekete dobozban tároltuk őket.

A kutatás során az összehasonlító elemzésekhez a

bükk (*Fagus silvatica*),
bükk álgeszt
magas kóris (*Fraxinus excelsior*),
erdeifenyő (*Pinus silvestris*) és a
lucfenyő (*Picea abies*)
lignin

mintákat választottuk.

A választást az indokolta, hogy ezeknél a fajoknál közel azonos minőségű mintákat lehetett készíteni (felület érdessége egyes fajoknál jelentős mértékben különbözhet), illetve az évekkel később vágott minták infravörös színeképében sem voltak lényeges különbségek. Emellett a faanatómiai tulajdonságok szerint is törekedtem a különböző tulajdonságú minták választására. Választottam a lombosok közül egy gyűrűs- (magas kóris) és egy szórtlikacsú (bükk) fajt, fenyők köréből pedig egyet, ahol határozottan elválnak a pásztaák (erdeifenyő), és egy fajt, ahol a pásztaák között fokozatos az átmenet (lucfenyő). Ez esetben a mintakészítési eljárás során különös figyelmet igényelt a pásztaák szétválasztása. Ezt úgy valósítottam meg, hogy az évgyűrűhatár két oldaláról vágtam mintát (Molnár 1999).

A bükk álgesztjéből készített minták kiválasztását megkönnyítette, hogy a bükk színes geszttel nem rendelkező faj, így az álgeszt felismerése egyszerű. Mintáinkat a késői pásztából vágtuk.

A lignin vizsgálatához a minták bükk faanyagból származtak. A lignint Prof. Bozena Kosikova izolálta, és impregnálta cellulóz lapokra. (Szlovák Tud. Akadémia, Kémiai Intézet) Ezekből a lapokból vágtam 12 mm átmérőjű, közel 0,1 mm vastagságú korongokat. (Az infravörös spektroszkópos méréseknél ezekhez a mintákhoz speciális mintatartót készítettünk.)

3.2. A besugárzás módszere

A besugárzáshoz lézereket használtunk. Ennek célszerűségét számos tényező indokolja (2.2.1. A faanyag besugárzása UV fényvel).

Arra törekedtünk, hogy a napsugárzás sugárzási tartományainak mindegyikéhez válasszunk megfelelő hullámhosszúságon sugárzó lézert, a konkrét választásban azonban a lézerek elérhetősége volt a meghatározó. A Szegedi Tudományegyetem Kísérleti Fizika Intézete biztosította számunkra ezen lézerek használatát. Az UV tartomány mellett a látható tartományokból is választottunk lézereket, így lehetőség nyílik a látható és UV tartományok-béli sugárzások hatásainak összehasonlítására is.

A faanyagoknál:

SUGÁRZÁSI TARTOMÁNYOK	LÉZEREK	A BESUGÁRZÁS HULLÁMHOSSZA	IMPULZUSOK SZÁMA	IMPULZUS- ENERGIA	AZ ÖSSZES KIBOCSÁTOTT ENERGIA	FELÜLETI ENERGIASÚRÚSÉG
190-210 nm	ArF (argon fluorid)	193 nm	1500	10 mJ	15 J	$1,3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
Légekőri ablak UV	Excimer lézer					
210-290 nm	KrF (kripton-fluorid)	248,5 nm	5000	20 mJ	100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
O ₃ -t fotodisszociáló UV	Excimer lézer					

290-315 nm UV-B	XeCl (xenon-klorid) Excimer lézer	308 nm	5000	20 mJ	100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
315-380 nm UV-A	N (nitrogén) Excimer lézer	337 nm	35714	2,8 mJ	100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
380-720 nm látható sugárzás; (zöld, sárga)	Coumarin Rhodamin6G	500nm 581 nm	50000 25000	2 mJ 4 mJ	100 J 100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$ $8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$

3.1. táblázat: A faanyagoknál alkalmazott besugárzások jellemző adatai

Lignin

esetében (3.2. táblázat) csak a 193 nm, 248,5 nm és 308 nm-es besugárzások hatására bekövetkezett kémiai változásokat vizsgáltuk

I. különböző hullámhosszúágokon

II. a felületre jutó impulzusszám változtatása mellett.

SUGÁRZÁSI TARTOMÁNYOK	LÉZEREK	A BESUGÁRZÁS HULLÁMHOSSZA	IMPULZUSOK SZÁMA	IMPULZUS- ENERGIA	AZ ÖSSZES KIBOCSÁTOTT ENERGIA	FELÜLETI ENERGIASŰRŰSÉG
190-210 nm Légköri ablak UV	ArF (argon fluorid) Excimer lézer	193 nm	1500 3000	10 mJ	15 J 30J	$1,3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$ $2,6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
210-290 nm O ₃ -t fotodisszociáló UV	KrF (kripton- fluorid) Excimer lézer	248,5 nm	5000 10000	20 mJ	100 J 200J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$ $1,76 \cdot 10^6 \text{ J/m}^2$

290-315 nm	XeCl		5000		100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
UV-B	(xenon- klorid)	308 nm	10000	20 mJ	200J	$1,76 \cdot 10^6 \text{ J/m}^2$
	Excimer					
	lézer					

3.2. táblázat: A ligninnél alkalmazott besugárzások jellemző adatai

A minta felületére beérkező fotonok száma körülbelül 10-szer nagyobb volt a XeCl és KrF lézerrel 5000 impulzust kibocsátva, mint az ArF lézerrel 1500 impulzust.

Az álgesztes bükk faanyag

besugárzásakor a faanyagoknál leírt (3.1. táblázat) impulzusszám és kibocsátott energia mellett dolgoztunk, 193 nm, 248,5 nm, 337 nm, 500 nm és 581 nm hullámhosszakon sugárzó lézerekkel.

A megfelelő impulzusenergia és a felületet érő összes energia kiválasztásához felhasználtuk a már elvégzett lézeres kísérletek eredményeit (Barta 2002). Figyelembe kellett venni, hogy az impulzusenergia nagyságrendekkel az ablációs küszöb alatti érték legyen, és ne okozzon a felületen égési nyomokat.

A különböző hullámhosszaknál történő besugárzások közül

az Argon-fluorid Excimer lézeres (193 nm) kezelésnél lényegesen eltértünk az eredetileg kitűzött energiamennyiségtől, ott ugyanis az impulzusszám és az impulzusenergia csökkentésére is szükség volt. A rövidebb hullámhosszaknak megfelelő fotonimpulzus termikus hatása csak így volt elkerülhető.

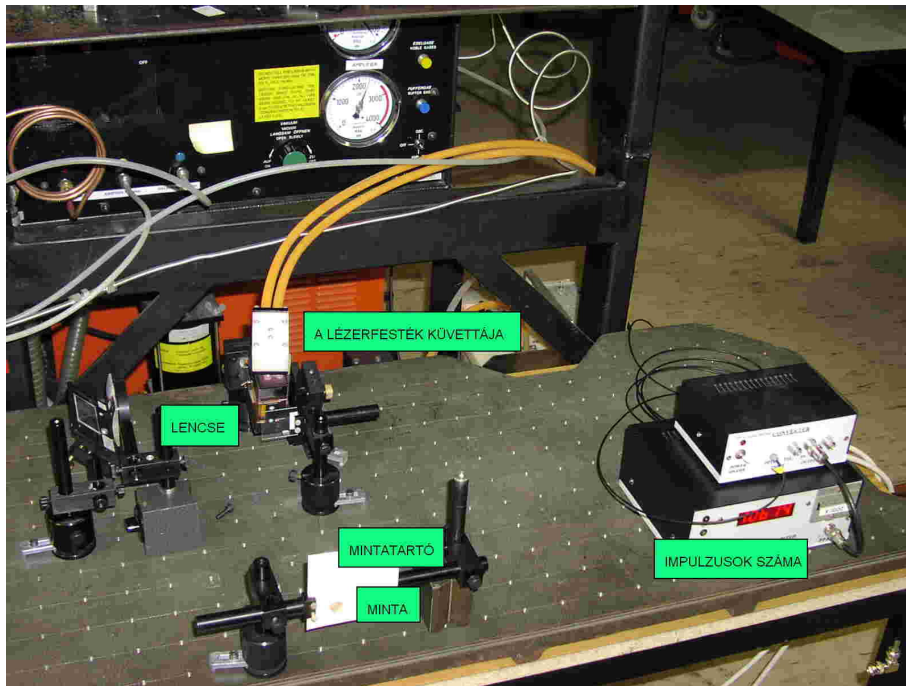
A Nitrogén, Coumarin és RhodaminG6 lézerek esetén a lézerek jellegéből adódóan alacsony impulzusenergia mellett az impulzusok számát növelve értük el a 100 J felületre jutó energia értéket.

Fontos volt, hogy a minták felületét egyenletesen érje a sugárzás, ehhez lencsét alkalmaztunk, amelyek divergenssé tették a lézernyalábot.

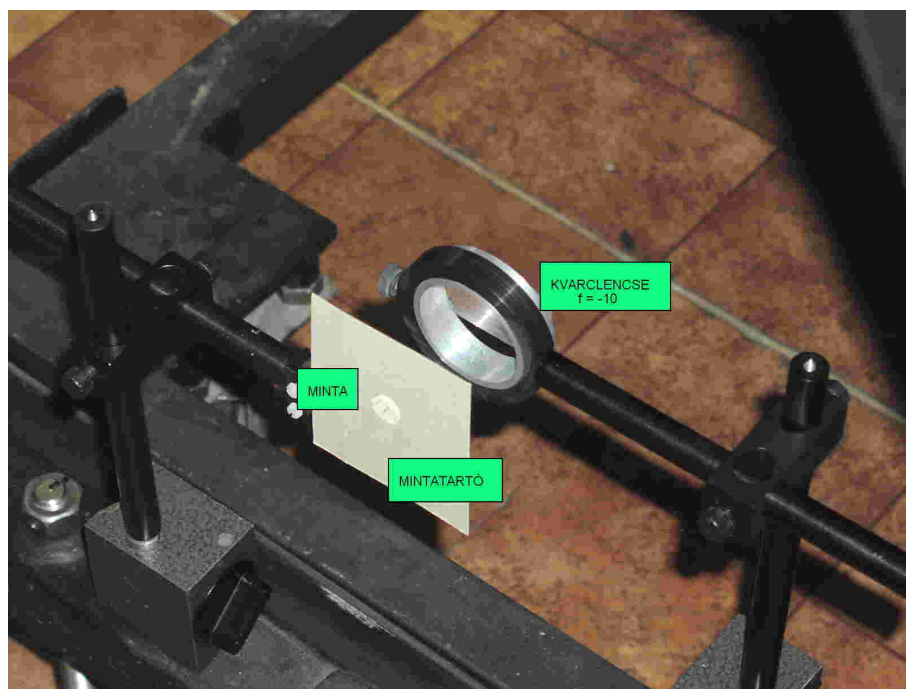
A lézerek által kibocsátott impulzusenergia egyes esetekben túl nagy bizonyult, ilyenkor energiaszűrő segítségével csökkentettük, amit a lézernyaláb útjába helyeztünk.

Fontos volt továbbá, hogy a besugárzások során ellenőrizhető legyen a minta felületére érkező sugárzás energiája. A lézerek nem biztosítanak állandó impulzusenergiát, így

gyakran kell a mintára jutó energiát mérni, ami a mintatartó mögött elhelyezett energiámérővel lehetséges. Az impulzusenergia változása esetén korrigáltuk az összeállítást. Ez legegyszerűbben a lencse – minta távolság változtatásával volt megvalósítható. Így tehát biztosítottuk, hogy a besugárzások során a fent leírt paraméterekkel tudunk dolgozni. Az összeállítást a 3.1. és 3.2. ábra mutatja.



3.1. ábra



3.2. ábra

3.3. Az IR színekép felvétele

Az infravörös színekép felvételéhez diffúz reflexiós infravörös Fourier transzformációs (DRIFT) technikát alkalmaztam (2.2.2.1. Reflexiós módszerek).

A DRIFT színeképeket $3800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban vettem fel 4 cm^{-1} -es felbontással.

Az általam használt eszköz egy a Bio-Rad Digilab Divison által kifejlesztett Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrométer (FTS-65A), MCT detektorral. Használatát a Szegedi Tudományegyetem Kémiai Tanszékcsoportjának Fizikai Kémiai Tanszéke biztosította. A mérések a tanszékcsoport Rezgési Spektroszkópiai Laboratóriumában történtek.

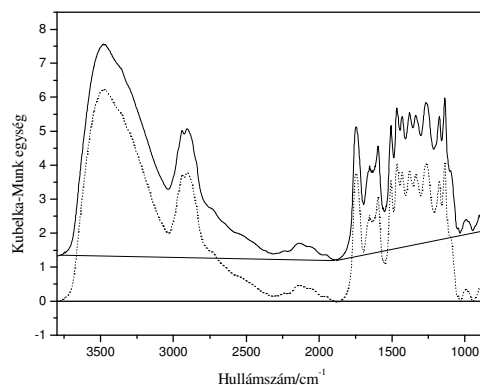
3.4. A színekép értelmezése

Az előzőekben bemutatott DRIFT technika alkalmazásával lehetőség nyílik a faanyag infravörös színeképének felvételére. A további vizsgálatokhoz azonban a felvett színeképeken bizonyos korrekciókat kell végrehajtani, illetve „zavaró” tényezőkkel is számolni kell.

- Alapvonal-probléma

Az alapvonal beállítása, korrekciója az intenzitás-spektroszkópia alkalmazása során rendkívül fontos. Az alapvonal korrekciót az 3.3. ábra szemlélteti, ahol a korrekciót a $3800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományon 3 ponton keresztül (3800 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} , 850 cm^{-1}) végeztem el.

Két-két ponton keresztül egyenest illeszttem a felvett színeképhez, majd hullámszámonként kivontam a színeképből az illesztett egyenes és a 0-vonal közötti eltérés értékét. Azaz a 2 pontra illesztett egyenest tekintettem a továbbiakban alapvonalnak.



3.3. ábra: A spektroszkóp által felvett színekép (–) és az alapvonal-korrigált színekép (···)

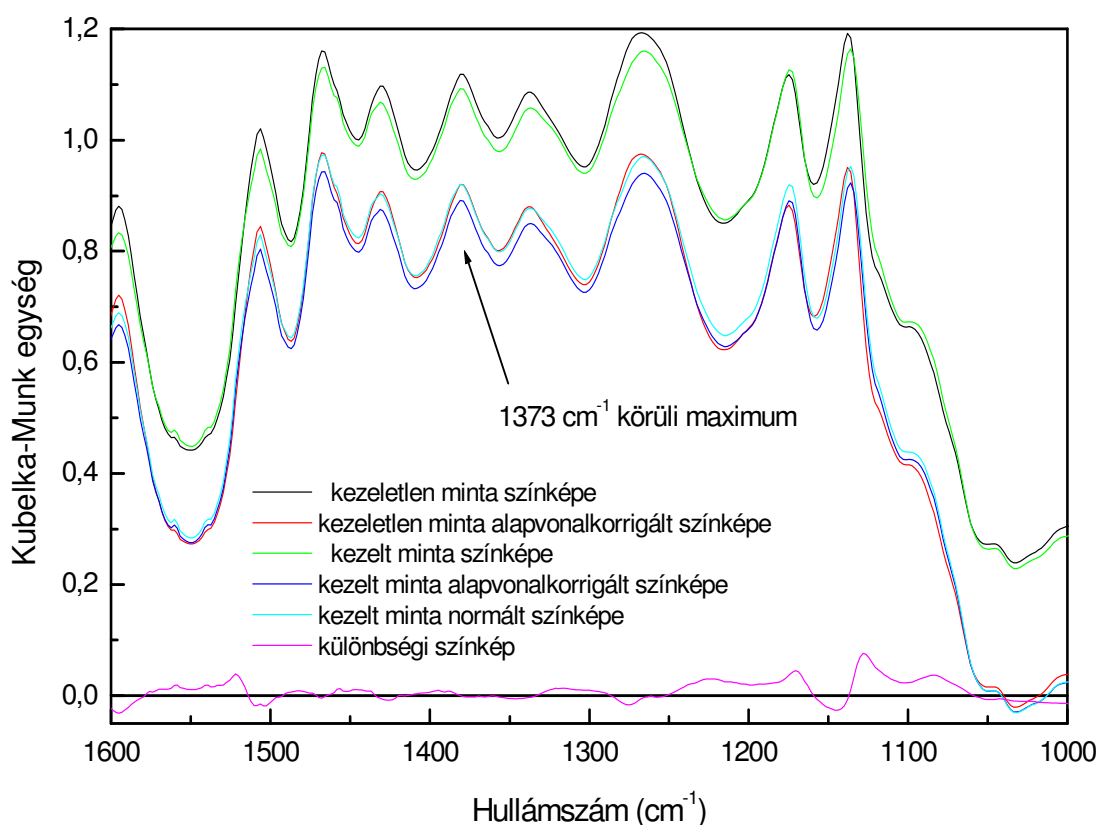
- Kvalitatív és kvantitatív elemzések

Ha a faanyag kémiai szerkezetében létrejövő változást akarjuk vizsgálni, akkor a kezelés előtti és a kezelés utáni színeképeket kell összehasonlítanunk. Az összehasonlítást megnehezíthetik a már fent említett tényezők, főként az alapvonal és az intenzitás problémák.

Az intenzitás-problémák elkerülése érdekében nagyon fontos, hogy az összehasonlítandó színeképeket azonos körülmények között tudjuk felvenni. Azonos skálabeosztást választva, egymás mellett ábrázolva a színeképeket, láthatjuk a változásokat.

Sokkal egyértelműbb és szemléletesebb, ha a kvalitatív elemzésekhez különbségi színeképet állítunk elő, azaz a kezelt minta színeképéből kivonjuk a kezeletlen minta színeképét (Tolvaj 1991.b). Így a pozitív értékek az abszorpció növekedését, a negatív értékek az abszorpció csökkenését mutatják. Különbségi színekép készítésekor fontos, hogy az intenzitás állandó érték legyen azokon a helyeken, ahol az abszorpció mértéke nem változik. Ilyen helyet a kémiai szerkezet alapján lehet kijelölni. Az egyik lehetőség, hogy ezt a pontot belső vonatkoztatási pontnak választjuk, azaz ehhez viszonyítjuk a többi sáv intenzitását (Kalnins 1966, Hon és Chang 1984, Hon és Feist 1986, Tylli és munkatársai 1993, Ostmeier 1989, Forsskähl és Janson 1992).

Másik lehetőség hogy a vonatkoztatási pont intenzitását 1-nek választjuk (Tolvaj és Faix 1995), és ehhez normáljuk a színeképet a kivonás előtt. Ekkor az intenzitás értékét nem Kubelka-Munk, hanem relatív egységekben kapjuk. Ha Kubelka-Munk egységben szeretnénk a különbségi színeképeket kapni, érdemes a színeképeket egymáshoz normálni (Barta és munkatársai 1998). Azaz a referenciasávnál felvett besugárzás előtti és besugárzás utáni érték hányadosával megszorozni a besugárzás utáni színeképet. A különbségi színeképen (3.4. ábra) így az intenzitásértékeket Kubelka-Munk egységekben adjuk meg, a pozitív értékek az abszorpció növekedését, a negatív értékek az abszorpció csökkenését mutatják.



3.4. ábra: A bükk késői pásztájának (337 nm hullámhosszúságú besugárzás) színeképén végrehajtott matematikai korrekciók az ujjlenyomat-tartományban

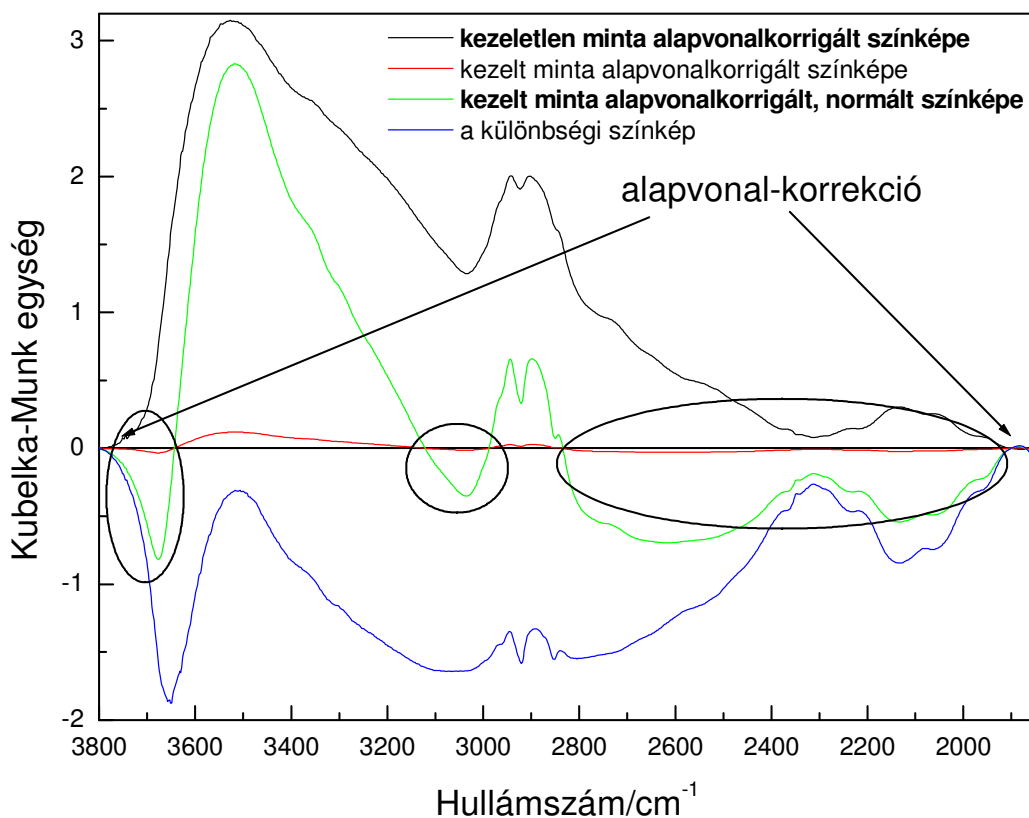
Bár a különbségi színeképek használata nagyon szemléletes, használatuk során számos nehézséggel kell számolni.

Az alapvonal-korrekcióból adódó probléma

Ennek szemléltetéséhez a magas köris, késői pásztájának 500 nm-es besugárzás előtti és utáni színeképéből létrehozott különbségi színeképet választottam.

A szakirodalmak szerint, az alapvonal-korrekciót adott pontokon keresztül szokás elvégezni a kezelt és kezeletlen minták esetén.

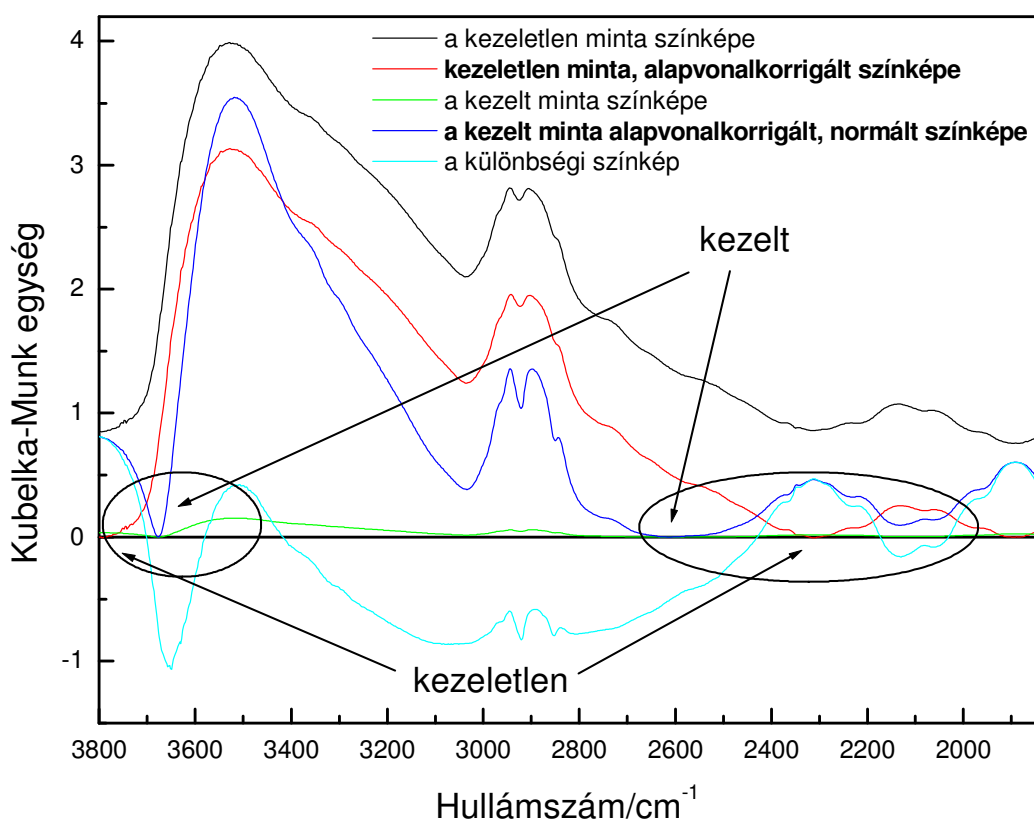
A színeképek jelentős részénél 3800 cm^{-1} -nél jelentkezik a minimum értéke, azonban ez az érték eltolódhat kisebb, illetve nagyobb hullámszámok felé. Ha mindkét színeképnél 3800 cm^{-1} és 1900 cm^{-1} pontokon keresztül fektetjük az alapvonalat, a 3.5. ábrán bemutatott eredményt kapjuk.



3.5. ábra: A magas kőris késői pásztájának kezeletlen (–) és 500 nm-es besugárzás utáni színe (–) végrehajtott matematikai korrekciók a 3800-1850 cm^{-1} hullámszám-tartományban.

Ha tehát az alapvonalat mindkét esetben ugyanoda húzzuk (3.5. ábra) – amivel együtt jár, hogy valamelyiknél nem a minimum értékéhez illesztjük– akkor az abszorpciós színeknél negatív értékek is megjelennek, melyeknek fizikai értelmük nincs. A különbségi színeket vizsgálva a negatív értékek hatására azonban jelentősebb csökkenés állapítható meg.

Adódik egy másik lehetőség, hogy nem „gépiesen” ugyanazokon a pontokon keresztül húzzuk be az új alapvonalat, hanem mindig az azok környezetében a minimum érték helyét választva. Így azonban a kezelt és kezeletlen minták színeknél különböző helyre lesz az új alapvonal illesztve (3.6. ábra).



3.6. ábra: A magas kőrös késői pásztájának kezeletlen (–) és 500 nm-es besugárzás utáni színeképén (–) végrehajtott matematikai korrekciók a 3800-1850 cm⁻¹ hullámszám-tartományban.

Az alapvonal-korrekció 3 alappontja környéki tartományok vizsgálatakor tehát nem célravezető a különbségi színeképek készítése, a kevésbé szemléletes, összehasonlító módszert lehet csak alkalmazni. Gyakorlati szempontból ez azt jelenti, hogy a 3600 cm⁻¹ –nél nagyobb és az 1100 cm⁻¹ –nél kisebb hullámszámoknál történő abszorpció mértékéről nem tudunk a különbségi színeképek segítségével nyilatkozni. Az 1900 cm⁻¹ környéki tartományban nem okoz gondot, mivel ott az abszorpció minimális (2.1.2.2), nem szokás vizsgálni.

A színeképek elemzése során felmerül az igény a különbségi színeképek használatánál részletesebb információt nyújtó módszerek alkalmazására is. Ilyen módszer a Fourier-dekonvolúció alkalmazása.

Első lépésként az általunk használt minták IR színeképeiből előállítottunk egy átlag színeképet. Hullámszámonként összeadtuk a Kubelka-Munk egységekben mért

intenzitásértékeket, majd az átlagukat vettük. Ezt az átlag színeképet aztán Fourier összetevőkre bontottuk, majd a Bessel függvények felhasználásával meghatároztuk a színeképben megjelenő sávok számát és helyzetét (Kauppinen 1981). Az így azonosított sávokhoz Gauss és Lorentz-féle eloszlásokat alkalmazva meghatároztuk a várható sáv szélességet és a Gauss-Lorentz arányt.

Az átlag színeképhez illesztettük ezek után a kezeletlen mintáink színeképeit, mégpedig úgy, hogy a meghatározott csúcsoknál csak az intenzitást engedjük változni. Amennyiben az átlag színekép bizonyos paraméterei pontatlannak bizonyultak, most már korlátozott számú sáv esetén csekély mértékben változtattunk a sávok pozícióján, a sáv szélességén, illetve a Gauss-Lorentz arányon.

A minták esetén a kezelés előtti és a kezelés utáni színeképeket már úgy tudtuk összehasonlítani, hogy az adott csúcsoknál csupán az intenzitás változását vizsgáltuk. Ehhez az összehasonlításhoz azonban a színeképek egymáshoz normálását el kellett végezni, hasonlóan a faanyagoknál már leírtakhoz (30.o.).

A különbségi színeképnek két típusát számítottuk ki és állítottuk elő minden egyes kezelt és kezeletlen minta párhoz úgy, hogy az adott sávok intenzitásának különbségét illetve a csúcs többi paraméterét vettük. Az első típus csupán azokat a sávokat tartalmazta, amelyeknek nőtt az intenzitása, míg a másik csak azokat, amelyek vesztek intenzitásukból a besugárzás következtében.

Nyilvánvaló, hogy az adatok aprólékosabb kezelésére van szükség ennél a módszernél, azonban az ilyen jellegű feldolgozás óriási mértékben lecsökkenti a változások értelmezésében történő hibák számát. Továbbá két szintetizált színeképet kapunk, szétválasztva a színeképekben az intenzitás csökkenését illetve növekedését okozó hatásokat. Ezen csúcsokhoz rendelt kötések, kötéstípusok aztán kikereshetők az adatbázisokból (2.2. táblázat 22.o.). Az illesztett sávok paraméterei felhasználhatóak a színeképbeli változások mennyiségi meghatározásához, illetve a rejtett összefüggések feltárásához.

Mennyiségi összehasonlítások

A különbségi színekép-képzés módszere a különböző hatások okozta változások kvantitatív összehasonlítására nem alkalmas.

Mivel minden minta kezelés utáni színeképét a „saját” eredeti színeképéhez normáljuk, a különbség értékeit is felszorozzuk az eredeti értékhez.

Jelölje a referenciasávot v_{ref} , az eredeti színekben ennek a sávnak az intenzitását e_{ref} . A kezelt minta színekben az itt mért intenzitást k_{ref} . Válasszunk ki egy sávot (v), melynek intenzitása kezdetben a referenciasáv intenzitásának az a -szoros volt, majd a kezelés után a referenciasáv intenzitásának b -szeresére változott. Ekkor v -nél a normálás utáni érték $b \cdot k_{\text{ref}} \cdot (e_{\text{ref}}/k_{\text{ref}})$, illetve v -nél a különbségi színekben $e_{\text{ref}} \cdot (b-a)$. Azaz a referenciasávnál mért intenzitás függvénye a különbségi színekben intenzitása.

Amiből tehát következik, hogy a változások mértékét különbségi színekben összehasonlításával nem tudjuk vizsgálni.

A mennyiségi vizsgálatokhoz az adott sávok intenzitásának változását kell összehasonlítani. Az infravörös spektroszkópiában ismert, hogy egy abszorpciós sáv intenzitása legpontosabban a sáv alatti területtel adható meg. Ezt nevezik integrált intenzitásértéknek, vagy integrált abszorpcióértéknek. A terület kiszámítása természetesen csak alapvonal korrigált spektrumok esetén ad használható eredményt. A kutatások során általában relatív intenzitásokat, illetve intenzitás-változásokat adnak meg például úgy (Faix és Beinhoff 1988), hogy a sávok intenzitását a legintenzívebb sávhoz viszonyítják, melynek értékét 100-nak választják. Annak, hogy integrált intenzitásérték számolásával az irodalmakban csak ritkán találkozunk, az lehet a magyarázata, hogy a határozott integrál számításához többféle módon, többféle elvet követve határozhatjuk meg az integrálási határokat, illetve az alapvonalak különböző módon történő behúzója is különböző eredményekre vezet. Egy kutatási sorozaton belül, különböző hatások összehasonlítására azonban alkalmazható. Faanyag UV fotodegradációjának vizsgálatára Faix és Németh (1988) úgy alkalmazták az integrálás módszerét, hogy az adott sáv két talppontján átfektetett egyenes (alpvonal) felett számolták a területet, majd ennek az értéknek a változásából vontak le következtetéseket a változás mértékére. Horn és munkatársai (1994) ugyancsak fotodegradáció kvantitatív leírására alkalmazták a módszert. Azokhoz az abszorpciós csúcsokhoz, melyeknél a legnagyobb volt az intenzitás változása, külön-külön alapvonalakat húztak be, majd ezek felett számolták az integrálokat. Az integrálással kapott adatokat a belső vonatkoztatási pontnak választott sáv hasonlóan számolt „területéhez” viszonyították, így relatív értékeket adtak meg.

Mivel a kvalitatív elemzéseknél a különbségi színekben képzése használhatónak bizonyult, elemzéseink során erre épülő módszert dolgoztunk ki. Az alapvonal-korrekción és az egymáshoz normálást elvégezzük, majd a változások kvantitatív összehasonlításához

menyiségi mutatót vezettünk be, ami azt mutatja, hogy a bekövetkező változás hányszorosa az eredeti intenzitásnak.

A faanyagok infravörös színekében megjelenő csúcsokhoz tartományokat határoztunk meg. A tartományok meghatározása a besugárzás előtti minták színekéit vizsgálva történt, lehetőség szerint a lokális minimumhelyek a tartományok határai. Természetesen a különböző fajoknál ez 10-20 cm^{-1} eltérést jelenthet, de különböző helyre eshetnek azonos fajból vett minták esetén is. Az összehasonlító elemzések miatt azonban – a kisebb eltérésekkel együtt is – célszerűbb volt ezt az egységesített megoldást választani, mint mintánként, az abszorpciós csúcsokhoz, szigorúan a minimumokhoz behúzni a sávokat.

A kijelölt tartományok a következők:

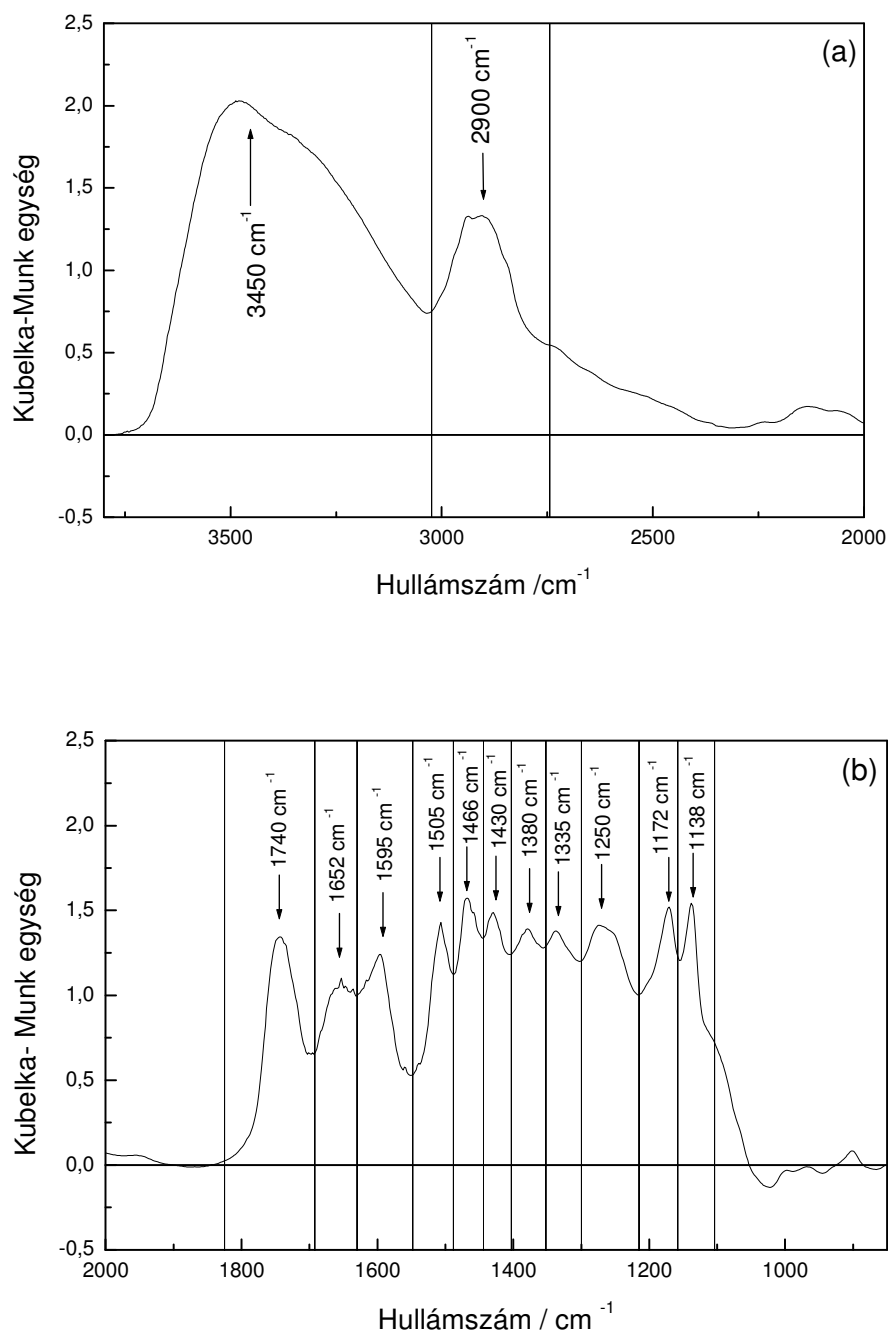
I.	3801-3024 cm^{-1}
II.	3024-2744 cm^{-1}
III.	1825-1692 cm^{-1}
IV.	1692-1630 cm^{-1}
V.	1630-1548 cm^{-1}
VI.	1548-1488 cm^{-1}
VII.	1487-1444 cm^{-1}
VIII.	1444-1404 cm^{-1}
IX.	1404-1352 cm^{-1}
X.	1352-1300 cm^{-1}
XI.	1300-1213 cm^{-1}
XII.	1213-1157 cm^{-1}
XIII.	1157-1103 cm^{-1}

3.3. táblázat: Az infravörös színek vizsgálatához kijelölt hullámszám-tartományok

A XI-XIII. tartományokban lezajló változásokat a fafajok összehasonlításakor nem vizsgáltam, mivel:

- 1300 cm^{-1} alatt nem egyeznek az abszorpciós sávok fenyőknél és lombosaknál
- a különbségi színek használata téves eredményekre vezethet ezekben a tartományokban az alapvonal-korrektúra miatt (31.o.)
- az 1170 cm^{-1} -es csúcs intenzitása változik, ha kicsit is másképpen van a minta a mintatartóban, így a változásának a vizsgálata is bonyolulttá válik (Tolvaj és Mitsui 2004).

A magas kőris késői, kezeletlen pásztyájának alapvonal-korrigált színképe az elnyelési sávokhoz rendelt tartományokkal a 3.7. a és b ábrán látható.



3.7. ábra: A magas kőris késői pásztyájának DRIFT színképe a kijelölt tartományok feltüntetésével a 3800-2000 cm^{-1} (a) és 2000-850 cm^{-1} (b) hullámszám-tartományokban

Ezekre a tartományokra kiszámoltuk a különbségi színeképek, illetve a kezeletlen minták alapvonal-korrigált színeképének határozott integráljait. Fontosnak tartom kiemelni, hogy minden mintát a saját eredeti színeképéhez hasonlítottam.

$$M[\bar{\nu}_1; \bar{\nu}_2] = \frac{\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \Delta I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}$$

$I(\bar{\nu})$: a Kubelka-Munk egységekben adott intenzitásérték a hullámszám függvényében
 $\Delta I(\bar{\nu})$: a különbségi színekép a hullámszám függvényében

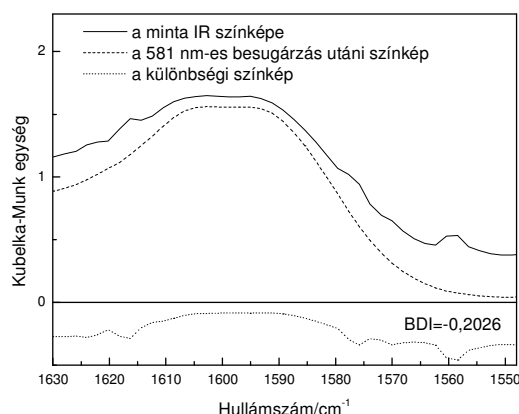
Páronként a hányadosokat képezve kaptuk a *mutatót* (különbségi / az eredeti = mutató, azaz hogy a változás hányszorosa az eredetinek). A mutató abszolút értéke utal a változás nagyságára, előjele pedig az abszorpció növekedését (pozitív), illetve csökkenését (negatív) mutatja. (band damage index; BDI) Ezzel lehetőségünk nyílik a különböző hullámhosszúságú lézerek által okozott változások mennyiségi összehasonlítására.

Fontos azonban hangsúlyozni, hogy a mutató az elemzések során nem a különbségi színekép vizsgálatát helyettesíti. Kiegészítésként szolgál a különbségi színeképekhez, lehetőséget teremt az egyes sávok intenzitásváltozásának mennyiségi jellemzésére, az összehasonlító elemzéseknél rendkívül fontos segítséget jelent. A különböző fajták különböző pásztáit hasonlítjuk össze a különböző besugárzásokra, a besugárzott energia mennyiségét is változtatva.

Használata során ügyelnünk kell a következőkre:

A)

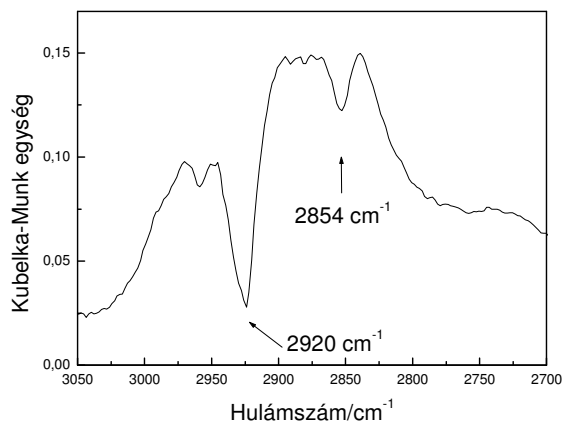
A számszerű adat nem hívja fel a figyelmet fontos változásokra. A következő példa (3.8. ábra) azt mutatja, amikor egy jelentős BDI érték mellett kisimult a színekép. Azaz összetett folyamatok játszódtak le a besugárzás hatására, az eredeti színeképben megjelenő vállak tűntek el.



3.8. ábra: Az erdeifenyő korai pásztájának besugárzás előtti (—), besugárzás utáni (---) színeképe és az ezekből létrehozott különbségi színekép (···)

B)

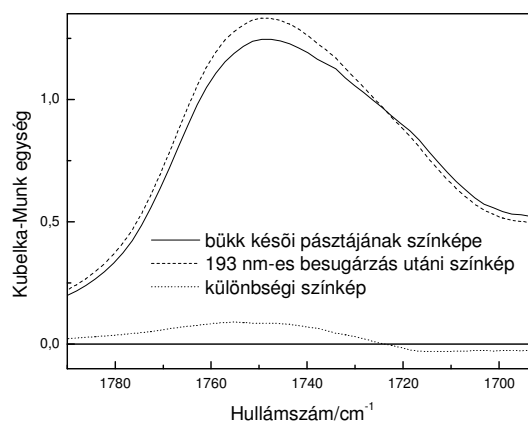
Ha a következő vizsgálatnál (3.9. ábra) a BDI-t nézzük, pozitív számot kapunk, ami az abszorpció növekedését jelenti a tartományban. Fontos dologra viszont nem utal, miszerint a tartomány két jellegzetes elnyelési sávja intenzitásának változása a környezetéhez képest lényegesen kisebb.



3.9. ábra: A bükk korai pásztájának különbségi színeke 193 nm-es besugárzást követően

C)

Az 1825-1692 cm^{-1} hullámszám tartományban a BDI értéke 0,04098, ami kétféle változásból tevődik össze; a nagyobb hullámszámoknál az abszorpció növekedése, kisebbeknél a csökkenése a jellemző (3.10. ábra). A BDI-t vizsgálva azonban nem derül ez ki. Ha a negatív változásnál is az abszolút-értéket vennénk, úgy lényegesen nagyobb számot kapnánk. Éppen emiatt azonban az is bizonyos,



3.10. ábra: A bükk késői pásztájának besugárzás előtti (-), besugárzás utáni (- -) színeke és az ezekből létrehozott különbségi színeke (· · ·)

hogy amennyiben jelentős változásról beszélünk, akkor a tényleges változás vagy változások ennél csak nagyobbak lehetnek, azaz ha egy tartományon belül többféle is a változás, van köztük jelentősnek mondható.

- A színeke-elemzések során felhasznált szoftverek:

Az alapvonal-korrekcióhoz és a különbségi színeke előállításához Excel programot használtam.

A színeke illetve a különbségi színeke ábrázolása Origin 6.0 programmal történt.

A Fourier-dekonvolúcióhoz minden színekép manipulációt a Microsoft Windows BIO-RAD Win-IR, 3.04 Verzió, Galactic Industries II. szint segítségével hajtottunk végre, amit Hewlett-Packard Vectra 4/50-es számítógépen futtattunk.

A sáv roncsolódási mutató számolásakor az integrálok kiszámítása Origin 6.0 programmal történt, majd az eredmények értékeléséhez Excel programot használtam.

4. Elemzések

4. 1. A faanyagokra vonatkozó általános elemzések hullámszám-tartományonként

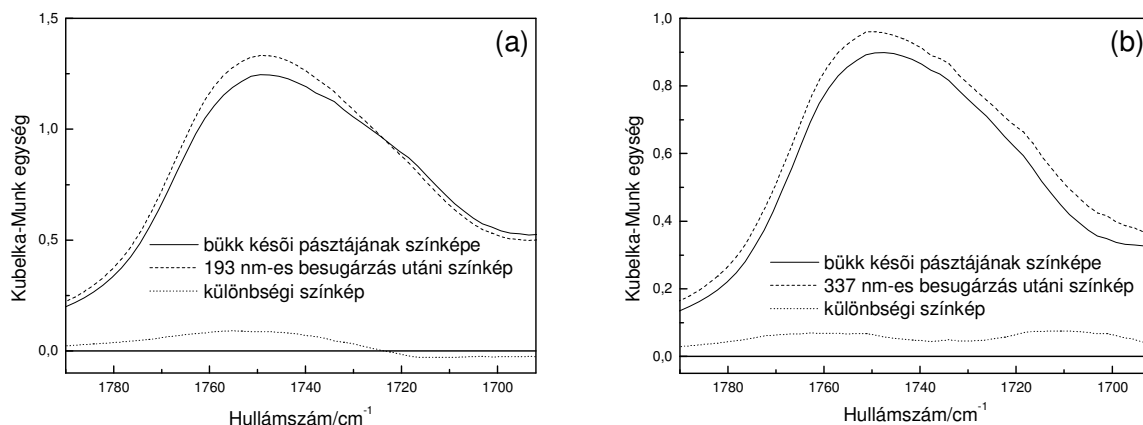
Az elemzések során a faanyagvizsgálatoknál szokásos sorrendet követtem, a tartományokat a szerkezetre levonható információk fontosságának a sorrendjében mutattam be. Elsőként a kisebb hullámszámú tartományokat vizsgáltam, majd a fejezet végén az I. és II. tartományt (3.3 táblázat).

III. tartomány (1825-1692 cm^{-1})

A különböző fajok pásztáinak eredeti színeképein ebben a tartományban 1750 cm^{-1} környékén jelenik meg a csúcs, ami a nem konjugált karbonilcsoportok elnyelési sávja. Az ennél kisebb hullámszámok felé haladva a sávnak valószínűleg több összetevője van, erre a többé-kevésbé kirajzolódó vállak (1734 cm^{-1} és 1717 cm^{-1}) megjelenéséből következtethetünk. A vállak mindegyik mintánál megjelennek, lényeges különbség a pásztáknál nem jelentkezik. A változások azonban inkább jellemzők a korai és késői pásztákra mint a fafajokra.

A fenyők pásztáiban a járulékos anyagok különböző mértékben vannak jelen, ebben a tartományban ez okozza a közöttük lévő különbséget. Önálló csúcsként ugyan nem jelennek meg az ujjlenyomat-tartományban, de a fotodegradációt befolyásolják.

A bükk késői pászta esetén minden besugárzás az abszorpció növekedését eredményezte 1750 cm^{-1} -nél. A különböző hullámhosszúságú sugárzások a tartomány kisebb hullámszámú részén okoztak eltérő változásokat. Míg az alacsonyabb hullámhosszúságú lézeres besugárzás hatására (4.1.a ábra) a csúcs félértékszélessége csökkent, a nagyobb hullámhosszak esetén növekedett (4.1.b ábra).



4.1. ábra: A különbségi színekép (...) kialakulása 1780-1700 cm^{-1} között, a kezeletlen (–) és a kezelt (–) bükk minták DRIFT színekpeinek kivonásával

A különbségi színeképeken minden mintánál növekedés látható, a BDI-t kiszámolva azonban azt mondhatjuk, hogy a tartomány abszorpcióját az 500 nm-es és 581 nm-es sugárzás gyakorlatilag nem változtatta meg.

A kőris késői pásztajánál az alacsony hullámhosszúságú sugárzás hatására szintén növekedett az abszorpció, a sávok szélességének változása azonban nem jelentkezik olyan mértékben, mint a bükk esetén.

A bükk korai pászta esetén is növekedésről számolhatunk be az UV tartományban, azonban a látható sugárzások esetén az abszorpció csökkent, és az eredetileg kirajzolódott vállak eltűntek a színeképből.

A kőris korai pásztajának színeképét a 308 nm-es, az 500nm-es és az 581 nm-es sugárzás nem változtatta meg, 248,5 nm-es és 337 nm-es sugárzás esetén növekedett az abszorpció, míg a 193 nm-es esetén csökkent.

Összességében a lombos fajokra vonatkozóan megállapítható, hogy az UV lézeres kezeléseket a sáv abszorpciójában növekedést eredményeztek, míg a látható tartományba eső lézerek által előidézett hatások eltérőek. Pásztától és fafajtól függően vagy nem változtatták lényegesen az abszorpciót, vagy növekedést vagy csökkenést eredményeztek.

Fenyők esetében a tartományban megjelenő csúcs kissé eltolódik, 1740 cm^{-1} környékén jelentkezik. A csúcs mellett 1734 cm^{-1} –nél és 1718 cm^{-1} –nél egy-egy váll figyelhető meg. Ezek megjelenése az adott mintáktól függ, az 1734 cm^{-1} –nél lévő némelyik mintánál szinte kettős csúcsot alkot az 1740 cm^{-1} –es csúccsal, másoknál inkább csak következtetni lehet rá.

A BDI alapján az mondható, hogy az UV tartományban sugárzó lézerek növekedést, a látható tartományban sugárzók csökkenést eredményeztek a sáv intenzitásában. A sávon belül, mindegyik fenyő pásztáira elmondható, hogy az 1734 cm^{-1} környéki váll intenzitásának változása a legjelentősebb. Ez a sáv akkor jelenik meg a színekben, ha a lignin észterkötéssel kapcsolódik a szénhidrát csoporthoz (Barta 2002).

A lombosokra és a fenyőkre összességében tehát az mondható, hogy az UV sugárzás jellemzően növekedést, a látható sugárzás csökkenést okozott. Az UV-A tartományba sorolható 337 nm-es sugárzás a lombosaknál kicsi változást, illetve növekedést okozott, míg a fenyőknél inkább a csökkenés volt a jellemző.

Érdekes egybeesés, hogy az 581 nm-es kezelés hatására minden késői pásztánál 1701 cm^{-1} -nél történik a legnagyobb változás, ugyanez mondható 500 nm-es kezelés hatására az erdeifenyő és a bükk késői pásztájára is. A korai pásztáknál a változások maximumának a helye változó.

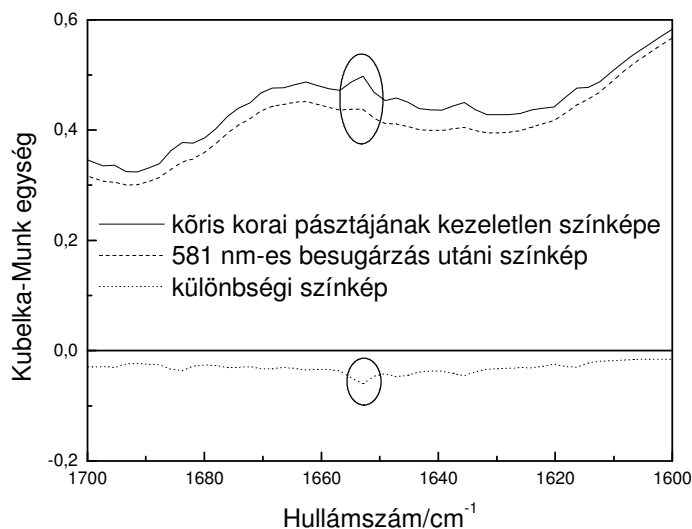
A szakirodalmak UV sugárzás vizsgálatakor ebben a tartományban növekedésről számolnak be. Az általuk használt sugárzók sugárzási tartománya az UV illetve az UV-B tartományba esik. Kiesik tehát vizsgálataikból a láthatóhoz közeli, UV-A tartományba eső, pl. 337 nm-es sugárzás vizsgálata, aminek hatása a hagyományos értelemben vett UV sugárzókétól már eltér, átvezet a látható tartományba.

IV. tartomány ($1692\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$)

Az infravörös színek ezen tartományának legjellegzetesebb sávja az 1652 cm^{-1} -nél lévő, vízre jellemző sáv. Az $1675\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban a lignin konjugált C=O kötése mutatkoznak meg. A minták nedvességtartalmától függően változik az 1652 cm^{-1} környékén megjelenő sáv intenzitása, illetve a sáv intenzitásának a környezetéhez viszonyított aránya mintánként is eltérő.

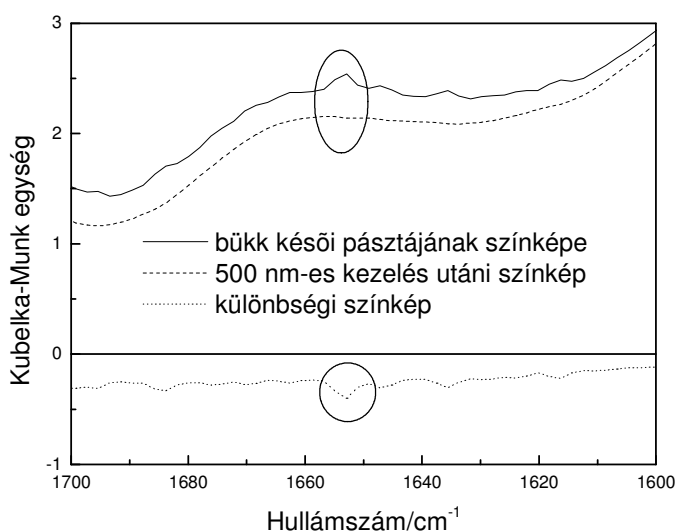
Ezen sáv mellett szinte minden minta színekében megjelenik egy váll 1683 cm^{-1} -nél, illetve egy másik jellegzetes csúcs 1635 cm^{-1} -nél.

A különbségi színek mindegyikén határozottan megjelenik az 1652 cm^{-1} -es sáv, ami azt mutatja, hogy változása nagyobb mértékű, mint a környezetében lévő sávoké (4.2. ábra).



4.2. ábra: A különbségi színekép (...) kialakulása 1652 cm⁻¹ környékén, a kezeletlen (-) és a kezelt (--) minták DRIFT színeképeinek kivonásával

Emellett jelentheti azt is, hogy a kezelések hatására a sáv eltűnik a színeképből, emiatt a különbségi színeképben nagyon határozottan jelenik meg (4.3. ábra).



4.3. ábra: A különbségi színekép (...) kialakulása 1652 cm⁻¹ környékén, a kezeletlen (-) és a kezelt (--) minták DRIFT színeképeinek kivonásával

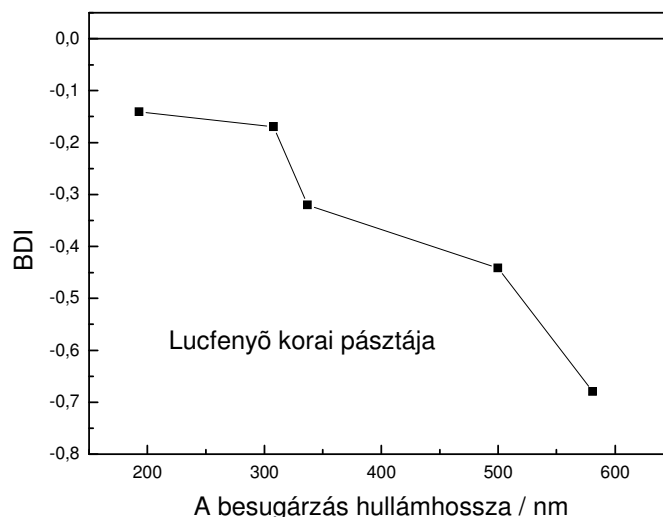
Ez azt mutatja, hogy a faanyag felületéről a besugárzás hatására víz távozott. A szakirodalom alapján fafajonként eltérő intenzitáscsökkenés várható a kezelések hatására (Barta 2002. 6.2.3.). Méréseim alapján az állapítható meg, hogy a csökkenés nem minden esetben következett be, illetve arányaiban különböző mértékű volt. A lombos fajok

mindegyik pásztájára megállapítható, hogy az általam használt lézerek közül az 500 nm hullámhosszúságú tűntette el leginkább ezt a csúcsot a színeképből, míg fenyők esetében az 581 nm-es lézernek volt ilyen hatása.

Fontos azonban azzal is számolni, hogy ebbe a tartományba esik a ligninben található konjugált karbonilcsoportok elnyelési sávja is, így abszorpciójuknak a változása elfedheti a víznek tulajdonított éles csúcs változását.

Az eredeti színeképben vállként megjelenő 1683 cm^{-1} sáv is határozottá válik a különbségi színeképeken, illetve a másik csúcs, 1635 cm^{-1} -nél. Nem jellemző ezekre a sávokra sem egyértelmű növekedés, sem pedig csökkenés, fafajtól, pásztától és kezeléstől függően változik a változás milyensége és erőssége is. A szakirodalom nem tesz említést ezeknek a csúcsoknak a változásáról. A tartomány egészére azonban a lombos fajoknál inkább a növekedés a jellemző hagyományos besugárzások esetén (Anderson 1991, Pandey és Khali 1998), míg hasonlóan a már elvégzett lézeres besugárzásokhoz (Barta 2002), méréseim során szinte minden esetben csökkenést tapasztaltam.

Az indexet tekintve bükk esetén megállapítható, hogy a változások erősebbek a korai pászták esetén. Kőrisre ugyanez nem mondható el, annyi azonban igen, hogy a legjelentősebb változásokat a látható tartományban sugárzó lézerek okozták, a késői pásztáknál. Míg a lombosaknál az index értéke 0,1-0,2 között változik, fenyőknél eléri a -0,68-as értéket is (a lucfenyő korai pásztájánál), átlagos érték 0,3. A lucfenyő korai pásztájánál megfigyelhető az is, hogy a besugárzás hullámhosszával növekszik a változás mértéke (4.4. ábra).

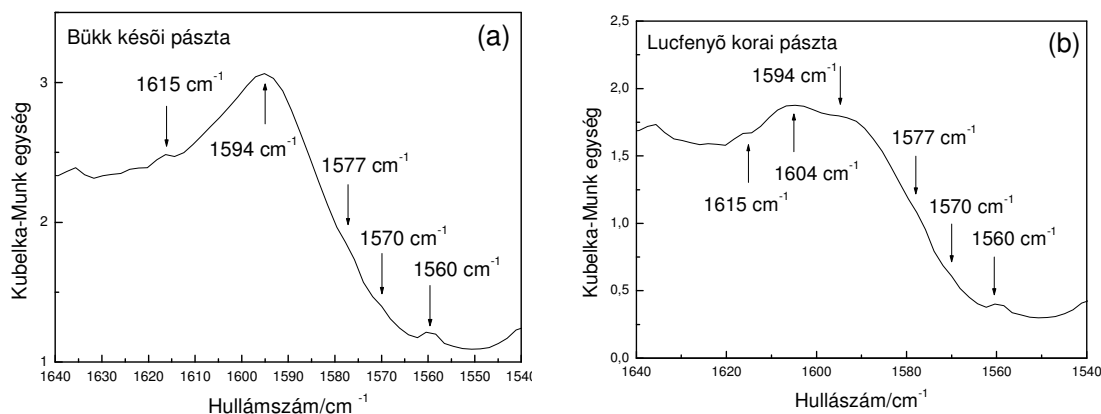


4.4. ábra: A változás mértékét jellemző mutató (BDI) értékei adott hullámhosszúságú besugárzásokkor a 1692-1630 cm^{-1} tartományban.

V. tartomány (1630-1548 cm^{-1})

A szakirodalmak a ligninnek tulajdonítják ezt a tartományt. Ebben a tartományban jelentkeznek a lignin sziringilkomponensek aromás gyűrűinek vázrezgései (Németh 1997. 50.o). Ide sorolhatók a karboxilátionok rezgései (O'Brian és Hartmann 1969, Marchessault 1962, Kimura és munkatársai 1995) és a CO kötések rezgései (Faix és Németh 1988, Tolvaj és Faix 1995).

A minták besugárzás előtti színeképeit vizsgálva határozott csúcs figyelhető meg 1594 cm^{-1} körül, egy kisebb csúcs 1560 cm^{-1} -nél, illetve némelyik mintánál alig kivehető vállak 1615 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} és 1570 cm^{-1} -nél. Ha a faanyagok IR színeképeinek csak ezt a tartományát vizsgáljuk, fafaji jellegzetességek és pászták közötti különbségek ugyan nem állapíthatók meg, de határozott különbség mutatkozik a lombosok és a fenyők színeképe között. Míg a lombosoknál 1600 cm^{-1} környékén 1 csúcs jelentkezik (4.5.a ábra), fenyőkénél ez a sáv kiszélesedve, szinte kettős csúcsként látható (4.5.b ábra).

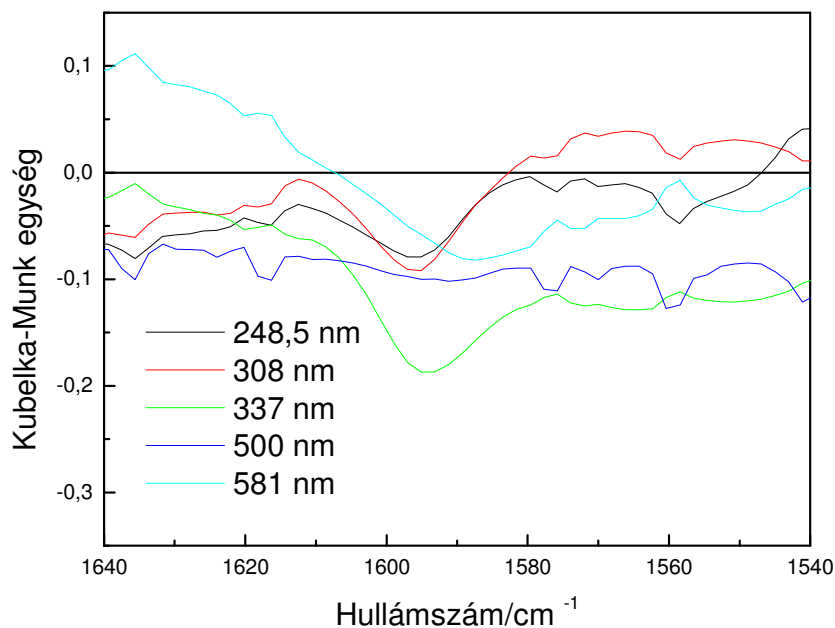


4.5. ábra: A bükk késői pásztajának (a) és a lucfenyő korai pásztajának (b) DRIFT színekpe az 1640-1540 cm⁻¹ hullámszám-tartományban

Ez azt mutatja, hogy a lombos fák ligninje nagyobb mennyiségben tartalmaz sziringilkomponenst, mint a fenyőféléké, ezeket az 1594 cm⁻¹ sávhoz rendeli a szakirodalom (Németh 1997). A fenyőféléknél megjelenő másik csúcsot, az 1604 cm⁻¹ környéket egyes szerzők a CO kötésekhez (Faix és Németh 1988, Tolvaj és Faix 1995), míg mások a karboxilátionokhoz rendelik (Marchessault 1962, O'Brian és Hartman 1969). Éppen emiatt ez a tartomány alkalmas a fenyők és a lombos fák színekp alapján történő megkülönböztetésére; a lombos fáknál az 1590 cm⁻¹ környéki sáv intenzitása csaknem eléri az 1510 cm⁻¹ sáv intenzitását, amely a fenyőfélékben és a lombos fajok ligninjében egyaránt nagy mennyiségben megtalálható guajacilkomponenshez rendelhető, míg a fenyőféléknél az 1590 cm⁻¹ -es sáv intenzitása sokkal kisebb az 1510 cm⁻¹ -es sávnál (Németh 1997).

A szakirodalomban ennek a tartománynak a változásáról eltérőek az eredmények, növekedést (Kalnins 1966), csökkenést (Hon és Feist 1986, Horn és munkatársai 1994, Pandey és Khali 1998) is tapasztaltak, egyes vizsgálatok során pedig nem változott jelentősen az abszorpció (Anderson és munkatársai 1991, Tolvaj és Faix 1995) ezen tartományban.

Vizsgálataim alapján a besugárzások mindegyikére elmondható, minden minta esetében, hogy a legmarkánsabb változások a vállaknál következtek be.



4.6. ábra: A bükk korai pásztájának különbségi színeképei különböző hullámhosszúságú besugárzások után a színekép 1640-1540 cm^{-1} tartományában

A minták és a kezelések különbözősége mellett eltérő változások jelentkeznek. Az alacsony hullámhosszú kezelések hatása mintánként eltérő, a sávok intenzitásának növekedése és csökkenése is előfordul. A nagyobb hullámhosszúságú besugárzások közül az 500 nm-es lézer a lombos fajoknál minden esetben a csúcsok eltűnését, a színekép kisímitását eredményezte, míg a fenyők esetében az 581 nm-es kezelés hatására volt ugyanez megfigyelhető.

Mivel látszik a különbségi színeképek tagoltságán (4.6. ábra), hogy sok komplex sáv együttes változásáról van szó ebben a tartományban, nem érdemes a mennyiségi mutató értékeit elemzéseinkhez figyelembe venni (39.o.). Minden bizonnyal ennek a komplexitásnak tulajdonítható az irodalmakban található aszignációk, abszorpcióváltozások és magyarázatok sokszínűsége is (Barta 2002, 32. o.).

VI. tartomány (1548-1488 cm^{-1})

Ez a tartomány a minták eredeti színeképet tekintve is nagyon sokszínű. Ennek oka, hogy a vízszerkezetből adódó finom sávok erre a tartományra rakódnak rá. A legjellegzetesebb hullámhosszok: 1537 cm^{-1} 1512 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} . Az 1537 cm^{-1} -nél lévő sáv a lombos

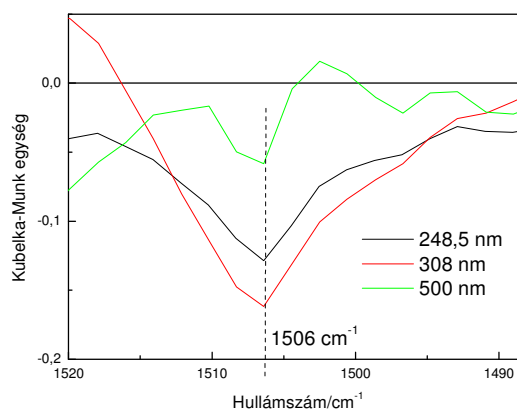
fajok pásztáinál minden minta esetén megjelenik, néhol csúcsként, néhol csak egy vállból következtethetünk rá. Fenyők esetén ez a sáv csak a minták mintegy 30%-ánál jelentkezik. Valószínűleg ennek tulajdonítható, hogy a szakirodalmak nem írnak az 1537 cm^{-1} -es sáv aszignációjáról.

Az 1512 cm^{-1} és 1507 cm^{-1} sávok egymáshoz viszonyított aránya fafajonként változik. A kőris pásztáinál az 1507 cm^{-1} -es csúcs minden esetben megjelenik, néha ezzel kettős csúcsot alkot az 1512 cm^{-1} -nél lévő. Más esetekben az 1512 cm^{-1} -es sáv vállként jelentkezik. A bükk pásztáira határozottan az 1507 cm^{-1} -es sáv a jellemző. Az 1512 cm^{-1} -es sáv egy nehezen kivehető váll formájában jelenik meg. A fenyők esetén az 1507 cm^{-1} és 1512 cm^{-1} -es sávok közül vagy az egyik vagy a másik a domináns, sok esetben a két sávot lefedő, kiszélesedett sáv jelenik meg a színekben.

Az index alapján nem mondható jelentősnek a tartomány intenzitásának a változása a lombos fajoknál. Az index előjele a kicsi változások mellett szinte minden esetben negatív. Fenyőknél számottevő változás az 500 és az 581 nm-es lézeres kezelések esetén jelentkezett. Míg az 500 nm-es kezelés csak a korai pászták esetén okozott jelentősnek mondott változást, 581 nm-es sugárzást alkalmazva a változások mindkét faj pásztáinál jelentősnek mondhatók. A lombosokhoz hasonlóan itt is az intenzitás csökkenése tapasztalható.

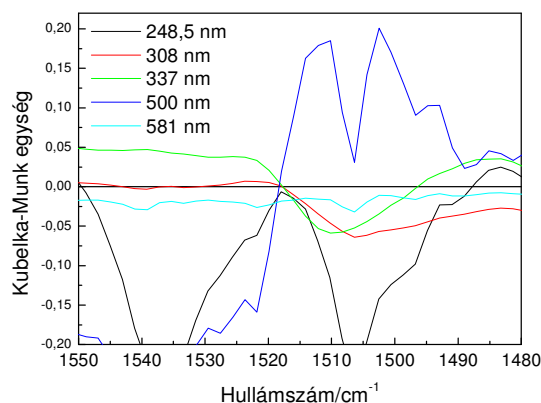
A különbségi színeképeket vizsgálva a lombos fajok pásztáinál az 1506 cm^{-1} sáv változása jellegzetes. Más hullámszámoknál is jelennek meg a különbségi színeképeken éles csúcsok, de azok mintánként és kezelésenként eltérő helyeken jelentkeznek.

Az 1506 cm^{-1} -es csúcs sem jelenik meg minden esetben, de jellemzően ugyanazoknál a kezeléseknél jelentkezik; 248,5 nm-es, a 308 nm-es, az 500 nm-es és az 581 nm-es besugárzások hatására. Az alacsonyabb hullámhosszú besugárzások hatására csökkent az abszorpció (4.7. ábra), az 581 nm-es besugárzás inkább növekedést eredményezett, vagy nem változtatta a csúcs intenzitását.



4.7. ábra: A bükk korai pásztájának különbségi színeképei 1506 cm^{-1} környékén

Ebben a tartományban jelentkezik egy, a lombosakra jellemző sajátosság. A teljes színképtartomány egyetlen olyan hullámszámértéket tartalmaz, ahol a különbségi színek zérust eredményeznek, függetlenül attól, hogy a különbségi színek pozitív vagy a negatív oldalról érte el a zérust. Ez a hullámszámérték 1518 cm^{-1} körül található (4.8. ábra).



4.8. ábra: A kőris korai pásztájának különbségi színek 1518 cm^{-1} környékén

A fenyőket vizsgálva is igaz, hogy jellegzetes az 1506 cm^{-1} -es sáv változása, jellemzően itt is a lombosaknál felsorolt hullámhosszúságú besugárzásoknál. A fenyőknél jellemző emellett az 1537 cm^{-1} -es sáv változása is, annak ellenére, hogy az eredeti minták színeképeinek csak egy részében jelent meg. A változás azonban sem fafajokhoz, sem pásztákhoz, sem pedig a besugárzások hullámhosszához nem köthető, mindössze annyiban, hogy a 337 nm -es és a 193 nm -es kezelés hatására ennél a sávnál sem jelentkezik jellegzetes változás.

A szakirodalom ebből a tartományból rendszerint az 1510 cm^{-1} -es sáv változását emeli ki, ami az aromás gyűrűk vibrációihoz, illetve a ligninhez rendelhető. Különböző típusú, hullámhosszúságú UV sugárzások hatására a sáv abszorpciójában jelentős csökkenésről számolnak be, számos esetben a kezelés hatására ez a sáv el is tűnik a színeképből, amiből a felfelület ligninjének a károsodására következtettek (Hon és Feist 1986).

VII. tartomány ($1488\text{-}1444 \text{ cm}^{-1}$)

Az eredeti színeképen 1467 cm^{-1} környékén és 1456 cm^{-1} -nél jelentkezik abszorpciós csúcs. Minden minta esetén az 1467 cm^{-1} -es jelentkezik intenzívebben, az 1456 cm^{-1} -es csúcs ehhez viszonyított intenzitásában vannak eltérések. A lombosaknál szinte csak vállként jelenik meg. Fenyők esetén a két sáv intenzitásában nem jelentkezik jelentős eltérés, néhány esetben kettős csúcsról beszélhetünk. Az 1467 cm^{-1} környéki csúcsot a

ligninben és a hemicellulózban megtalálható CH₂- és CH₃- csoportokhoz rendeli az irodalom (Kimura és munkatársai 1995), míg az 1456 cm⁻¹ környéki abszorpciós maximumot a cellulózhoz (Agarwal és Ralph 1997)

Az indexet tekintve nem beszélhetünk jelentős változásokról ebben a tartományban, a mutató értéke mindössze néhány esetben mondható jelentősnek, ezek a nagyobb hullámhosszúságú besugárzások esetén fordulnak elő. A kicsiny értékű mutató a különbségi színeképeket vizsgálva magyarázható, hiszen egyértelmű a sáv komplexitása.

A különbségi színeképeken 3 jellegzetes sáv jelenik meg. Változás következik be a tartomány két jellegzetes sávjában, 1467 cm⁻¹ és 1456 cm⁻¹ –nél, illetve ezek mellett egy másik sáv, 1471 cm⁻¹ –nél is megjelenik a lombos fajoknál.

Az 1467 cm⁻¹ sáv változása a bükk mintáknál nem tűnik ki a környezet változásából. Kőrisnél a nagy hullámhosszúságú lézerek hatására jelenik meg a különbségi színeképekben a sáv, ezekben az esetekben az abszorpció növekedése a jellemző.

Az 1471 cm⁻¹ sávról elmondható, hogy a 248 nm-es, a 308 nm-es és a 337 nm-es sugárzás hatására csökkent az intenzitás, míg az alacsony (193 nm) és a magasabb (500 nm és 581 nm) hullámhosszúságú sugárzások esetén növekedett.

Az 1456 cm⁻¹ sávnál a két lombos faj is eltérően viselkedik. Míg a bükk pásztáira a növekedés a jellemző, a kőris esetén csak 193 nm-es sugárzásnál beszélhetünk növekedésről, a többi esetben egyértelmű a csökkenés.

A fenyőkre jobban jellemző ez a sáv. A 193 nm-es sugárzás hatására a luc- és az erdeifenyő minták eltérően viselkednek, az erdeifenyőnél növekszik az intenzitás, míg a lucnál csökken. A többi besugárzás esetén a csökkenés a jellemző, azonban akadnak kivételek. Az erdeifenyő késői pásztájánál 337 nm-nél és a lucfenyő késői pásztáinál 337 nm-nél és 500 nm-nél növekedés figyelhető meg.

VIII. tartomány (1444-1404 cm⁻¹)

Ebben a tartományban 1430 cm⁻¹ környékén található abszorpciós csúcs. Ez lombosakra és fenyőkre egyaránt jellemzően, pásztáktól függetlenül megjelenik a színeképben. Az irodalmak két jellemző elnyelési sávot rendelnek hozzá, 1430 cm⁻¹ –hez a cellulóz CH₂ csoportját, 1425 cm⁻¹ –hez a karboxilátionok elnyelési sávját.

A lézeres sugárzások hatására a sáv abszorpciójában nem beszélhetünk jelentős változásokról, a kis változások fele növekedést, másik fele csökkenést jelez a sáv

abszorpciójában. Az index egyetlen esetben éri el az átlagértéket, mégpedig a kőris késői pászttájának 500 nm-es kezelésekor.

A különbségi színeképek vizsgálatakor annyit állapíthatunk meg, hogy az 1430 cm^{-1} -es sáv helyett két másik sávnál, 1420 cm^{-1} és 1437 cm^{-1} -nél történnek a legjellemzőbb változások. Ezek a sávok minden különbségi színeképnél megjelennek, azaz a környezetük változásához viszonyítva vagy ezeken a helyeken történik a legnagyobb vagy a legkisebb abszorpcióváltozás.

Ebben a tartományban a kőris minták változása eltér a többi mintáétól, a korai pászttánál minden sugárzás hatására a fent említett 2 helyen gyakorlatilag nincs változás, a késői pásztták különbségi színeképeiben pedig meg sem jelenik ez a két sáv.

IX. tartomány ($1404\text{-}1352\text{ cm}^{-1}$)

A lombos fajoknál ehhez a tartományhoz az 1380 cm^{-1} környéki sávot rendelhetjük. A fenyők korai pászttájánál inkább az 1375 cm^{-1} környéki sáv a jellemző.

A különbségi színeképeken látszik, hogy az 1373 cm^{-1} körüli csúcs intenzitása nem változik. Ezt természetesen a matematikai korrekciók okozzák, hiszen az 1373 cm^{-1} körüli maximumot választottuk a színeképek egymáshoz normálásakor referencia-sávnak (31.o.). A különbségi színeképek menetében inflexiós pontként, vagy lokális szélsőérték-helyként jelenik meg. A görbe menete azonban nem jellemző sem fajokra, sem pászttákra, sem pedig a kezelésekk hullámhosszára. Mindössze annyit állíthatunk, hogy a $248,5\text{ nm}$ -es kezelés hatására legjellemzőbb menet a csökkenésből növekedésbe váltás, a 308 nm -es, és a 337 nm -es kezelésekk hatására pedig a csúcs előtt és a csúcs után is a növekedés a legjellemzőbb.

A különbségi színeképek menetéből következően a legtöbb esetben a BDI-t számolva nem kapunk jelentősnek mondható eredményt (39.o.).

X. tartomány ($1352\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$)

A lombos fajoknál ebben a tartományban 1337 cm^{-1} a jellemző abszorpciócsúcs, fenyők esetében jellemző még az 1321 cm^{-1} környéki sáv is. Míg a korai pászttáknál az 1337 cm^{-1} -es az intenzívebb, a későiekénél az 1321 cm^{-1} -es. Az 1336 cm^{-1} környéki csúcs a lignin sziringil egységeihez rendelhető. Mivel a lombos fák ligninje nagyobb arányban

tartalmazza ezeket a sziringil egységeket, ott önálló csúcsként jelenik meg, elfedve az 1320 cm^{-1} -es sávot (Németh 1997, 50. oldal).

A BDI-ket tekintve nem beszélhetünk ebben a tartományban jelentős változásokról. Előjelét tekintve többségében pozitív értéket kaptunk, az 500 nm és az 581 nm hullámhosszúságú lézerek esetében fordulnak elő negatív értékek.

A lombos fajoknál a változások 1320 cm^{-1} -nél a legintenzívebbek, míg a bükkre a növekedés a jellemző, a kőris késői pásztáira a csökkenés, korai pásztáira a növekedés a jellemző.

A fenyők esetén a különbségi színeképek vizsgálata arra a következtetésre vezet, hogy ez a tartomány nagyon összetett, a változásoknál nem beszélhetünk jellemző sávokról.

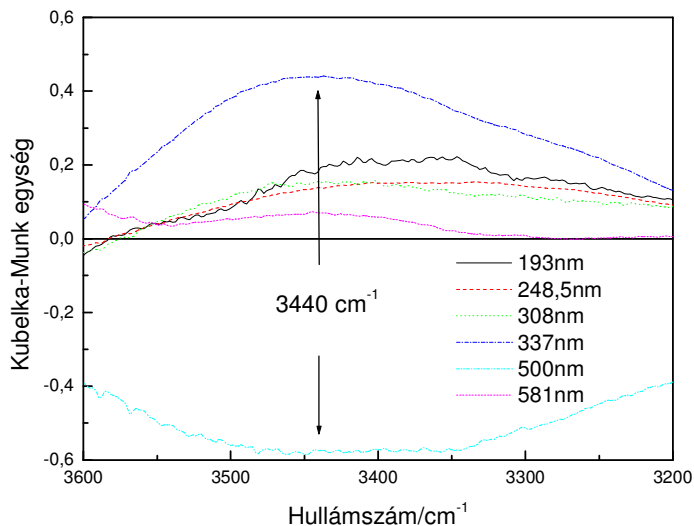
I. tartomány ($3801\text{-}3024\text{ cm}^{-1}$)

Széles sávként jelenik meg a színeképben, a 3450 cm^{-1} környéki csúcsként írják róla a szakirodalmak. A lombos fajoknál 3500 cm^{-1} és 3450 cm^{-1} között jelenik meg a maximum és minden mintánál megfigyelhető egy váll 3360 cm^{-1} és 3300 cm^{-1} között. Ennek intenzitása, illetve a csúcs intenzitásához képest mért aránya pásztánként, fajonként, sőt akár mintánként is eltérő lehet. Így tehát a sáv félértékszélessége egyes esetekben nagyobb, máskor kisebb. Ez a sáv a különböző helyzetben lévő OH csoportok sávja, ezek rezgési energiái kismértékben eltérnek egymástól, összegükként alakul ki a sáv. A $3800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ tartomány változásában több tényező is szerepet játszik. Általában növekedés figyelhető meg 3600 cm^{-1} környékén, ami eredhet a 3450 cm^{-1} környékén megjelenő abszorpciós csúcs szélességének változásából. Megjelenhet azonban az alapvonal-korrekciónak eredményeként is (3.4.).

A bükk késői pásztája esetében a 3600 cm^{-1} -nél kisebb hullámszámoknál csak az 500 nm -es besugárzás hatására jelentkezik csökkenés, a kezelések a sáv abszorpciójában többnyire kicsiny növekedést eredményeztek. Bár a különbségi színeképek menete hasonló, fontos megjegyezni, hogy a változások mértéke a késői pászta esetén csak a $248,5\text{ nm}$ -es (növekedés) és az 500 nm -es (csökkenés) kezelés hatására mondható jelentősnek.

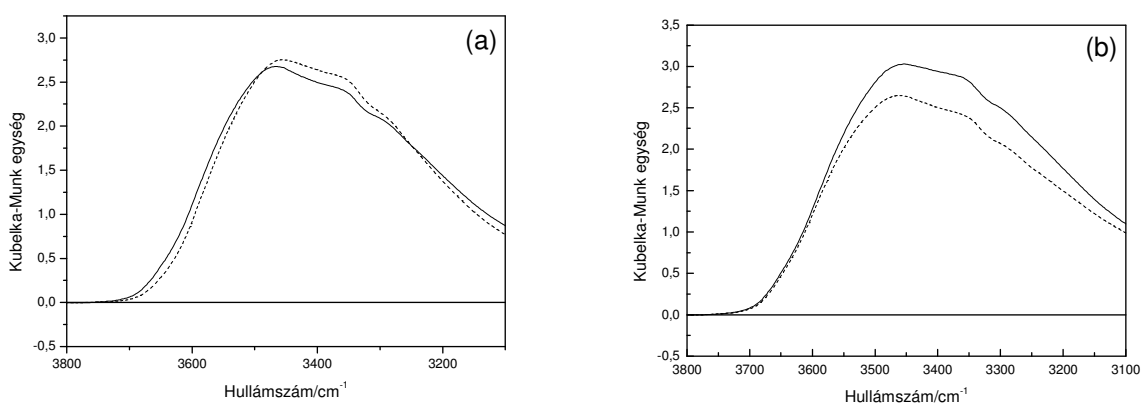
A korai pásztát vizsgálva az 500 nm -es és 337 nm -es sugárzás okozott jelentős változást. Összességében a sáv intenzitásának változására a növekedés a jellemző, bár az 500 nm -es sugárzás 3440 cm^{-1} környékén jelentős csökkenést eredményezett ennél a pásztánál is. Ugyanezen hullámszámnál a legjelentősebb a 337 nm -es besugárzás hatására

bekövetkezett növekedés is (4.9. ábra). Az összes változás közül az 500 nm-es kezelés hatására bekövetkezőt emelném ki, ami a többitől eltérően az OH csoportok abszorpciójában csökkenést eredményez.



4.9. ábra: A bükk korai pásztájának a különböző hullámhosszúságú besugárzások eredményezte különbségi színeképei

A másik vizsgált lombos faj, a magas kőrös esetén ebben a tartományban a 248,5 nm-es és a 193 nm-es kezelés okozta a legjelentősebb változásokat. A 248,5 nm-es sugárzás mindkét pászta esetén növekedést eredményezett, míg 193 nm-es sugárzás hatására a két pászta színeképek változása ellentétes (4.10. ábra).



4.10. ábra: A kőrös DRIFT spektruma besugárzás előtt (–) és 193 nm-es besugárzást követően (–) a korai (a) és késői (b) pásztára

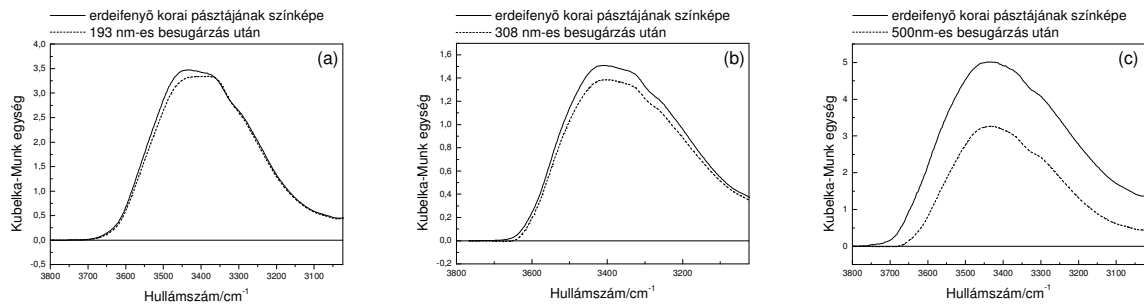
Ha csak a különbségi színeképeket vizsgáljuk, a változások közül a növekedést mondhatjuk jellemzőnek. A BDI értékeket figyelembe véve azonban megállapítható, hogy ezek a változások messze elmaradnak a más esetekben történt csökkenés mértékétől. A csökkenés mellett megfigyelhető az is, hogy a vállak intenzitása is változik, legtöbb esetben a csúcs intenzitása mellett a vállak intenzitása növekszik, így egy szélesebb, teltebb sáv jelenik meg a kezelt minta színeképében. Ezt a változást az irodalmak a kapillárisokban kötött víz távozásának tulajdonítják, illetve hogy akkor jelenik meg, amikor a cellulóz és hemicellulóz OH csoportjai felbomlanak.

A fenyők eredeti színeképeit tekintve az OH csoportokhoz tartozó abszorpciós csúcs 3530 cm^{-1} és 3400 cm^{-1} között jelentkezik, és a lombosokhoz hasonlóan 3360 cm^{-1} és 3300 cm^{-1} között egy váll figyelhető meg. A váll elhelyezkedésében és „lefutásában” is megfigyelhetők kisebb különbségek ugyanazon fajfaj ugyanazon pásztája esetén is. A sáv egyes esetekben teltebb, máskor határozottabban elkülönül a csúcs. Fontos azonban kiemelni, hogy az eredeti színeképeket összehasonlítva a fenyőfélék esetén megkülönböztethető ugyanazon fajfaj korai és késői pásztájának színeképe. A korai pászták esetében a csúcs intenzitása lényegesen nagyobb a vállak intenzitásánál, míg a késői pásztáknál intenzívebben jelentkeznek a vállak, ez a sáv kiszélesedését eredményezi.

A kezelések jelentős része a csúcs intenzitásának csökkenését eredményezte mindkét vizsgált faj pásztáinál. Az ArF lézeres kezelés hatására a vállak a csúcs csökkenése mellett növekednek, így szélesebb sáv látható. Az irodalmak a csúcs csökkenést a fában kötött víz távozásának (Dirckx és munkatársai 1987), illetve az intramolekuláris hidrogénhidás kötések felszakadásának (Tolvaj és Faix 1995) tulajdonítják, amiből a cellulóz másodlagos szerkezetének felbomlására következtetnek. A lézeres kezelés (248,5 nm) esetén azonban az irodalom (Barta 2002) a hidroxilcsoportok számának növekedéséről ír, amit a hagyományostól eltérő besugárzási móddal indokol. Magyarázata szerint a nagyenergiájú impulzus hatására a minta felülete feldurvult és így a levegőből több nedvességet volt képes megkötni. Ez az ex-situ nedvesség jelentkezik a hidroxilsáv növekedésében. Az általa használt lézer 248,5 nm-en sugárzott, impulzusonként 20 mJ energiát kibocsátva 5000 impulzust bocsátott a mintákra, 10 impulzus/másodperc frekvenciával. Az ettől különböző (hosszabb-rövidebb) hullámhosszúságú lézerekkel végzett kezelések hatására – közel ugyanakkora energiát, hasonló idő alatt juttatva a mintákra – a besugárzás hullámhosszától függő eredményeket kaptam.

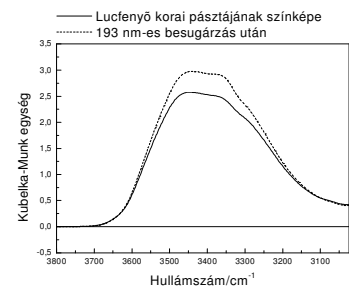
Eredményeim (4.11. ábra) erdeifenyő vizsgálatakor egyértelmű csökkenést mutatnak a 3400 cm^{-1} sáv változásában. A 193 nm-es besugárzás során (4.11.a) a minta felületére

összesen 15J energia jutott (1500 impulzus, 10mJ/imp.), a kapott $BDI_{(a)}=-0,03901$. A 308 nm-es besugárzás során (4.11.b) a minta felületére összesen 100J energia jutott (5000 impulzus, 20mJ/imp.), a kapott $BDI_{(b)}=-0,0865$. Az 500 nm-es besugárzás során (4.11.c) a minta felületére összesen 100J energia jutott (52600 impulzus, 1,9mJ/imp.), a kapott $BDI_{(c)}=-0,46138$.



4.11. ábra: Az erdeifenyő DRIFT spektruma besugárzás előtt (—) és az egyes besugárzásokat követően (--)

Lucfenyő esetén (4.12. ábra) szintén csökkenés a jellemző, egyetlen esetben, ArF-os (193 nm) kezelés hatására tapasztaltam mindkét pásztánál növekedést. Az intenzitásváltozás ugyan abszolút értékben nem tűnik jelentősnek, de a BDI-t vizsgálva arányaiban nagy változás tapasztalható. A besugárzás során a minta felületére összesen 15J energia jutott (1500 impulzus, 10mJ/imp.), a kapott $BDI=0,115678$



4.12. ábra: A lucfenyő korai pásztájának kezeletlen (—) és 193 nm hullámhosszúsággal besugárzott (--) színe

Megállapítható tehát, hogy a kisebb hullámhosszúságú lézersugárzások hatására (ArF, KrF) általában növekszik a tartományban az abszorpció, míg nagyobbaknál csökken. Erre utal a lucfenyő ArF-os kezelése is. Az, hogy az erdeifenyő esetében nem növekedett az abszorpció ArF-os kezelés hatására, nem mond ennek ellent, mivel a besugárzási energia ennél a kezelésnél lényegesen kisebb volt, mint a többi esetben, a besugárzási energia nagysága pedig megváltoztathatja a fotodegradáció jellegét is (Barta és munkatársai 2005). A BDI-t tekintve az is látszik, hogy bár a különbségi színek csökkenést mutat, a csökkenés mértéke nem mondható jelentősnek.

Az abszorpció csökkenése a gyenge hidrogénhidás kötések felszakadását jelzi, ami kicsiny energia hatására is bekövetkezik. Az abszorpció növekedése pedig hidroxilcsoportok

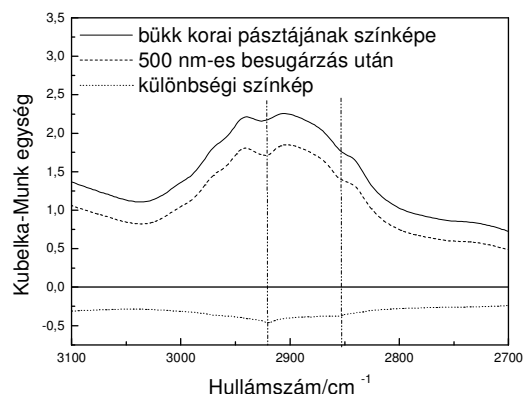
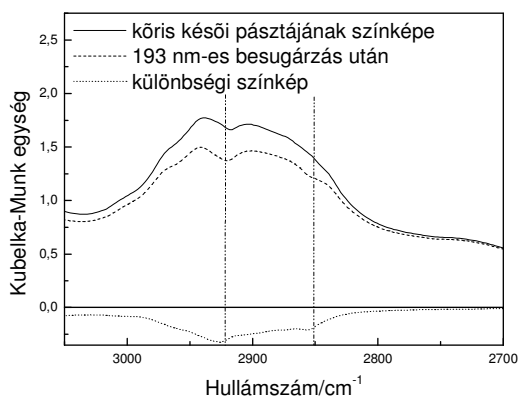
keletkezésére utal, ami a felület nagy energia hatására bekövetkező feldurvulásával magyarázható (55.o.). Azaz ez az ex-situ abszorbeálódott nedvesség jelentkezik a hidroxilsáv növekedésében. A párhuzamosan zajló két folyamat közül az erőteljesebb elfedheti a másik megjelenését az IR színeképben.

II. tartomány (3024-2744 cm^{-1})

A lombos fajok eredeti színeképeinek ezen tartománya alapján a különböző fafajok és a különböző pásztaék nem különböztethetők meg egymástól egyértelműen. Mindegyik színeképen 2940 cm^{-1} környékén található a maximális abszorpció helye. 2900 cm^{-1} környékén kisebb csúcs található, amitől a kisebb hullámszámok felé haladva széles elnyelési sáv látható, ami 2810 cm^{-1} –nél cseng le. A sávok abszorpciójának egymáshoz való viszonyában vannak kisebb-nagyobb különbségek. Ehhez a tartományhoz a CH_n -csoportok rendelhetők.

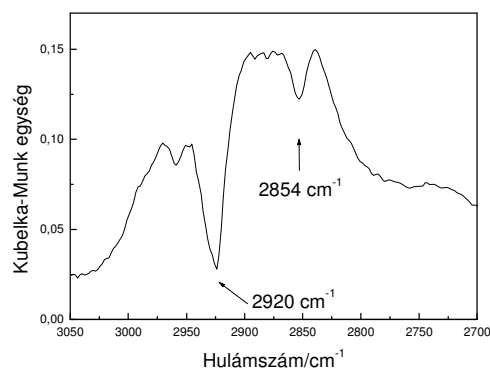
Ha a kezelések hatásának tanulmányozásához az indexet vesszük figyelembe, azt mondhatjuk, hogy bükk esetén az alacsony hullámhosszú besugárzások növekedést eredményeztek a tartomány egészében, míg a nagyobb hullámhosszúságú lézerek csökkenést. A kőris esetén a kezelések hatására csökkent az abszorpció. Egyetlen kivétel a 337 nm-es lézerrel történt besugárzás, ami a bükknél még csökkenést, a kőris esetében azonban növekedést eredményezett. A BDI-t vizsgálva (BDI=0,041-0,043) azonban ezt nem tekintem jelentős változásnak. A legjelentősebb változást az 500 nm-es sugárzás okozta. Ezt a megállapítást a különbségi színeképek is alátámasztják.

A különbségi színeképeken mindkét fafajnál két jellemző lokális minimum figyelhető meg; 2920 cm^{-1} és 2854 cm^{-1} –nél. A 2920 cm^{-1} –nél lévő az eredeti színekép két maximuma közötti minimum sávjával egybeesik, míg a 2854 cm^{-1} –nél megjelenő az eredeti színeképeken vállként jelent meg (4.13. ábra)



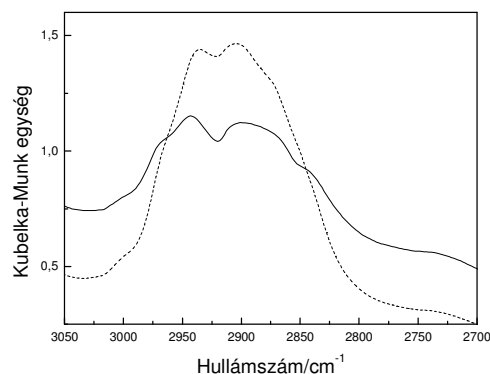
4.13. ábra: A különbségi színeképekben 2920 cm^{-1} és 2854 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs kialakulása a kezeltlen (-) és a kezelt (--) színeképek kivonásával

Vannak olyan esetek is (4.14. ábra), amikor ezek a jellemző csúcsok úgy jelennek meg a különbségi színeképen, hogy ezeken a helyeken a változás mértéke elmarad a környezetükben lévő sávok változásától.



4.14. ábra: A bükk korai pásztájának 193 nm-es besugárzás utáni különbségi színeképe

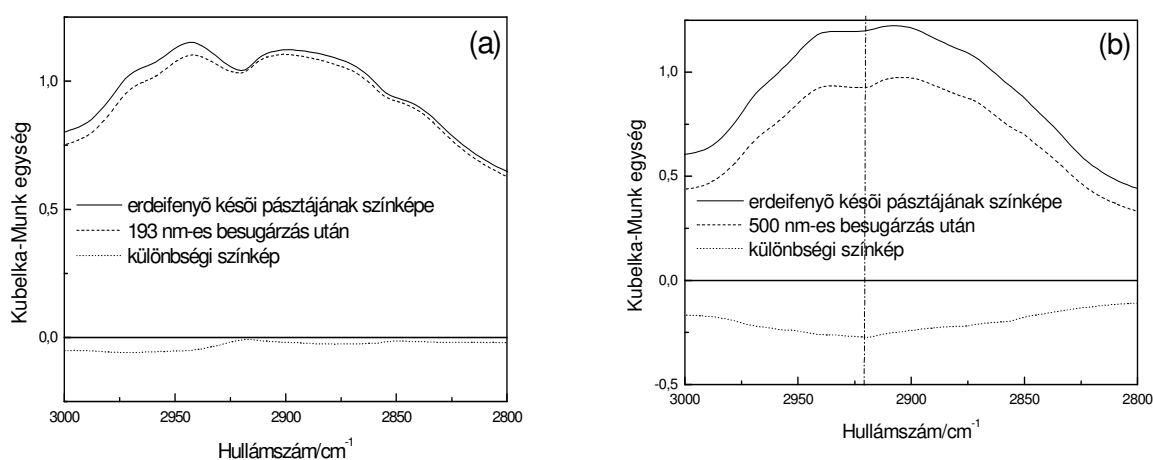
Az erdeifenyő színeképe (4.15. ábra) ebben a tartományban karakteresebbnek mondható, mint a lucfenyőé. 2980 cm^{-1} és 2800 cm^{-1} között – mintánként a vállak szélességében eltérés jelentkezik – két csúcs jelentkezik. A lombosokhoz hasonlóan az egyik 2940 cm^{-1} -nél, a másik 2900 cm^{-1} -nél. A sáv összetettségére utalnak a tartomány szélein megjelenő vállak.



4.15. ábra: Az erdeifenyő késői (-) és korai (--) pásztájának DRIFT színeképe a $3050\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ színeképtartományban

A besugárzások hatására a tartomány egészére a csökkenés jellemző mindamellet, hogy a lucfenyő késői pásztáját 193 nm-es lézerral besugározva növekedést tapasztaltam. A BDI alapján azonban ez a növekedés nem mondható jelentősnek, mivel a többi indexnek ez negyed-ötöd, más esetben közel tizedrésze.

Mindegyik mintára elmondható, hogy a kezelések a 2900 cm^{-1} –nél jelentkező csúcsot változtatták legkevésbé. A nagyobb hullámhosszúságú lézerek (337 nm, 500 nm, 581 nm) hatására a két csúcs közötti minimum sávja változott leginkább (4.16.b ábra), míg a 193 nm-es és a 308 nm-es lézerek a 2940 cm^{-1} –es csúcs intenzitását változtatták (4.16.a ábra).



4.16. ábra: A különbségi szinképek (\cdots) kialakulása $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ között, a kezeletlen (–) és a kezelt (–) minták DRIFT szinképeinek kivonásával

Vizsgálataim azt erősítik meg, hogy sok összetevőből álló tartományról van szó, ahol az egyes alkotóelemek változása fajtától és a besugárzás hullámhosszától is függ, nem lehet a változások tekintetében sem egységesen kezelni a tartományt.

4.2. Faanyagokra vonatkozó összehasonlító elemzések a sáv roncsolódási mutató (BDI) felhasználásával

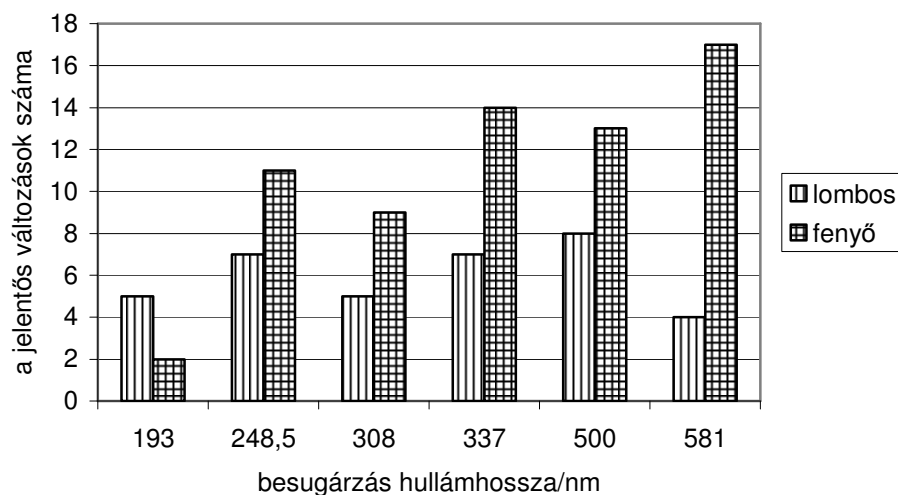
A BDI-t figyelembe véve, különböző összehasonlításokat végezhetünk. A kétféle lombos és a kétféle fenyő faj pásztáit vizsgálva megnéztük, hogy hány helyen történt jelentős változás a besugárzások hatására.

Így tehát összesen a 4 fafaj, 2 féle pásztája, 6 különböző hullámhosszúságú lézerrel besugározva 48 esetet eredményezett. Ezeknél az összehasonlításoknál kizártuk az I. II. XI– XII. tartományokat, mivel ezeknél a BDI sok esetben nem mutat valós eredményt. Egy részüknél az alapvonal-korrekciónak miatt, másrészt a kisebb hullámszámoknál a lombosak és a fenyők IR színeképe olyannyira eltérő, hogy értelmét veszíti az ilyen jellegű összehasonlításuk (36.o.). Így összesen 384 db BDI értéket kaptunk. Ezek közül kizártuk még azokat, amelyek megkérdőjelezhetők a különbségi színeképek vizsgálata alapján.

A következő grafikonok azt mutatják, hogy a reálisnak mondható BDI értékek közül hány jelentős van, azaz hány érték nagyobb abszolút értékben a BDI értékek abszolút értékének átlagánál (0,086961-nél). Azt, hogy ezeket tekintjük jelentősnek, a részletes, különbségi színeképek is áttekintő elemzések támasztják alá. Általában megfigyelhető, hogy az ennél nagyobb BDI értékeket nem a sávok meghatározásakor jelentkező mintánkénti eltérések és nem is a mérés közben adódó pontatlanságok okozzák. Azaz nem azért jelentkezik például a változás, mert az eredeti és a besugárzott mintát nem pontosan ugyanolyan helyzetben helyeztük a mintatartóba az IR színekép felvételekor, hanem valóban a sáv abszorpciójában történt változás. A DRIFT spektroszkópiában általában is igaz, hogy az összehasonlítandó színeképekben a kis eltérések nem értelmezhetőek (Faix és Németh 1988), mivel a DRIFT spektrumot felületi tulajdonságok is befolyásolják.

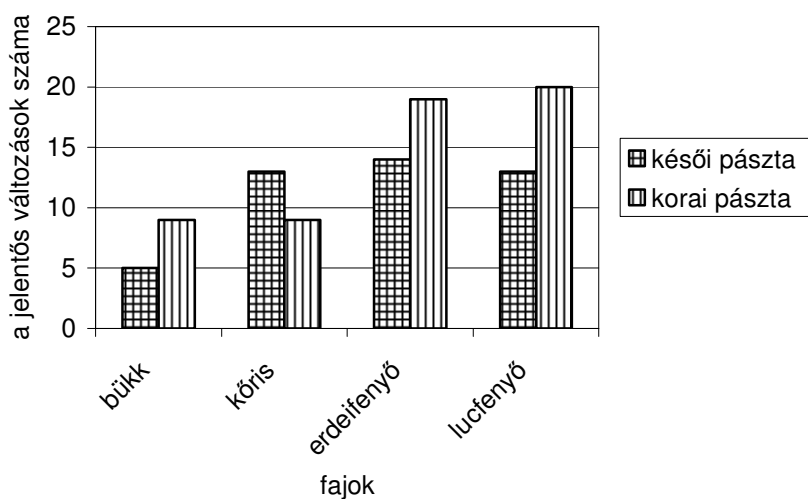
A következő elemzésekben tehát a módszer hiányosságait szem előtt tartva csak tendenciákról fogunk beszélni a színekép 1825-1300 cm^{-1} tartományára vonatkozóan.

Általában igaz, hogy ugyanazon lézerrel végzett kezelés hatására a fenyők pásztáinál több változás jelentkezik, mint a lombosaknál (4.1. grafikon).



4.1. grafikon: A jelentős BDI értékek száma a besugárzás hullámhosszának a függvényében lombos (||) és fenyő (⊞) faanyag esetén

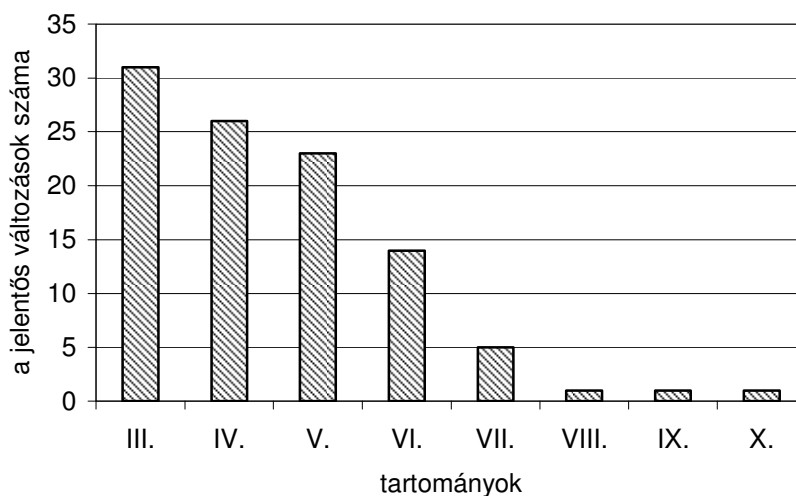
Fenyőknél a korai pászták sérülékenyebbek mint a késői pászták, a lombos fajoknál nem figyelhető meg pásztánkénti tendencia (4.2. grafikon). Ez a megállapítás összhangban van a már elvégzett, lézeres besugárzások során megállapítottakkal (Barta 2002). A besugárzások hatására legkevesebb jelentős változás a bükk késői pásztájának a színképében következett be, a legtöbb pedig a lucfenyő korai pásztájánál.



4.2. grafikon: A jelentős változások száma fafajonként késői (⊞) és korai (||) pásztákra

Ha a színképet tartományaira bontva vizsgáljuk, azt mondhatjuk, hogy a kisebb hullámszámok felé haladva a változások száma egyre kisebb (4.3. grafikon). A

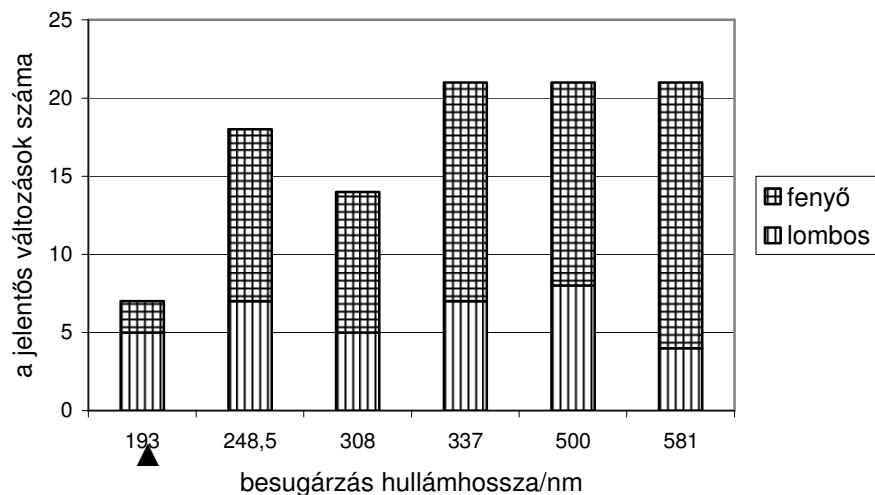
hullámszám-tartományok közül az 1740 cm^{-1} -es sávhoz tartozóban (III.) történt összességében a legtöbb változás.



4.3. grafikon: A jelentős változások száma a vizsgált fajoknál hullámszám-tartományonként

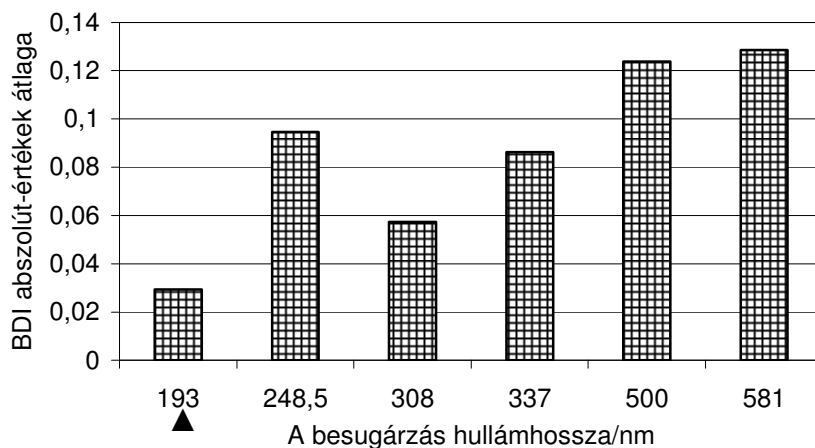
A karboxil savak, karboxil savak éterének vagy más oxo-összetevők jelenlétének jele ez, az 1710 cm^{-1} körüli $\text{C}=\text{O}$ nyújtási sáv. Ennek változása azt mutatja, hogy oxo-csoportot tartalmazó fajták alakultak ki, illetve a glükopiranóz gyűrűk felbomlása is uralja a hatást (Papp és munkatársai 2004). A glükopiranóz gyűrű felnyitása növeli a sáv intenzitását, míg az aldehid és a $\text{C}=\text{O}$ tartalmazó komponensek (pl. karboxil savak és étereik) szétbontása az intenzitás csökkenését eredményezik. Alacsony fotonenergia és intenzitás esetén az első a domináns, miközben magas fotonenergia és intenzitás esetén a második határozza meg a teljes hatást.

A besugárzás hullámhossza is befolyásolja a változásokat, bár nem állapítható meg olyan összefüggés, hogy a hullámhossz és a változások száma arányban lenne egymással. Annyit állíthatunk, hogy míg az UV tartományban a változások száma különböző hullámhosszakon különböző, a látható tartományú sugárzásoknál megegyezik (4.4. grafikon). Az UV tartományon belül a legtöbb változást az O_3 -t fotodisszociáló UV tartományba eső, KrF lézeres kezelés okozta. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy az ArF lézeres kezelés során el kellett térnünk az eredetileg kitűzött besugárzási értékektől (jel: ▲, (27.o.)), így nem zárható ki, hogy annak a hatása megváltoztatná a tendenciát.



4.4. grafikon: A jelentős BDI értékek száma a besugárzó hullámhossz függvényében lombos (||) és fenyő (⊞) faanyag esetén

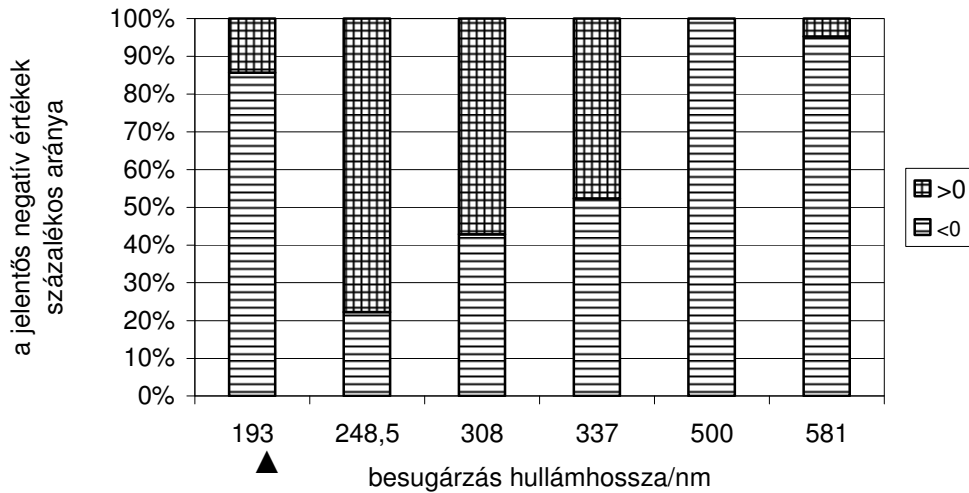
Ha a BDI abszolút-értékeket hasonlítjuk össze azt kapjuk, hogy a látható tartományú sugárzások nagyobb változásokat okoztak, mint az UV tartományba tartozók (4.5.grafikon).



4.5. grafikon: A vizsgált faanyagmintákra a BDI abszolút értékeknek az átlaga, a különböző hullámhosszúságú besugárzások függvényében

Ha az előjeleket is figyelembe vesszük, azaz hogy a jelentős változások növekedést vagy csökkenést jelentenek-e az adott sáv abszorpciójában, azt mondhatjuk (4.6. grafikon), hogy a látható tartományú sugárzások jellemzően az abszorpció csökkenését eredményezik, míg

az UV sugárzás az abszorpció növekedését. Az ArF lézeres kezelés látszólag ennek a megállapításnak ellentmondóan viselkedik. Szem előtt tartva azonban azt, hogy a fotodegradáció jellege energiafüggő (Barta és munkatársai 2005), fontos ismét hangsúlyozni, hogy a 193 nm hullámhosszúságú sugárzásból mindössze 15 J-nyi energiát bocsátottunk a mintákra (▲), míg a többi esetben 100 J-t.



4.6. grafikon: A jelentős pozitív (||) és negatív (=) BDI értékek aránya az összes vizsgált fafajra, a besugárzás hullámhosszának függvényében

4.3. Az álgesztes bükk faanyag vizsgálata

A bükk a felhasználók körében népszerű és kedvelt alapanyag, de az utóbbi időben előtérbe került gazdasági szempontok miatt veszített népszerűségéből. Az ok a bükk jellegzetes fahibája, az álgeszt, ami a fatest szabálytalan alakú, az évgyűrűhatárokat nem követő, rendellenes elszíneződése. Ez a száz évet meghaladó állományokban már a rönk nagyobb térfogatszázalékát foglalhatja el, mint a fehér rész.

Az álgesztnak a valódi gesztnél nagyobb a repedési és vetemedési hajlama, nehezebb szárítani, telíteni és ragasztani. Az álgesztes fa általában sűrű és tartós. Szilárdsági jellemzői kedvezőek, bár nyírószilárdsága valamivel elmarad az egészséges fáétól (Molnár 1999, 147.o.). Az álgeszt kialakulásával és tulajdonságaival már az 1850-es években elkezdtek foglalkozni, a megismerésére vonatkozó kutatások napjainkban is folynak. Kialakulását egyes kutatók a gombák hatásának tulajdonítják, míg mások fagyhatásoknak vagy ezek együttes következményének. A NyME Kémiai Intézetében napjainkban sikeres vizsgálatok folynak a színes gesztre vonatkozóan (Hofmann T. és munkatársai 2002, Albert L. és munkatársai 2003, Hofmann T. és munkatársai 2004). Kimutatták, hogy a színhatáron pH emelkedés jön létre, ami a lejátszódó enzimműködés elengedhetetlen feltétele. Ebben a pH tartományban mindkét oxidációért felelős enzim (peroxidáz és a polifenol-oxidáz enzimek) aktivitása nagy. A színhatáron a kioldható fenoltartalom csökken, és a fenolok minősége is megváltozik. A színhatár előtt egy szűk szöveti sávban keletkeznek az álgeszt színes gesztesítő anyagai a fenolok oxidatív polimerizációjával. A fenti kémiai eltérések adhatnak magyarázatot az álgesztes bükk minták közötti eltérésekre.

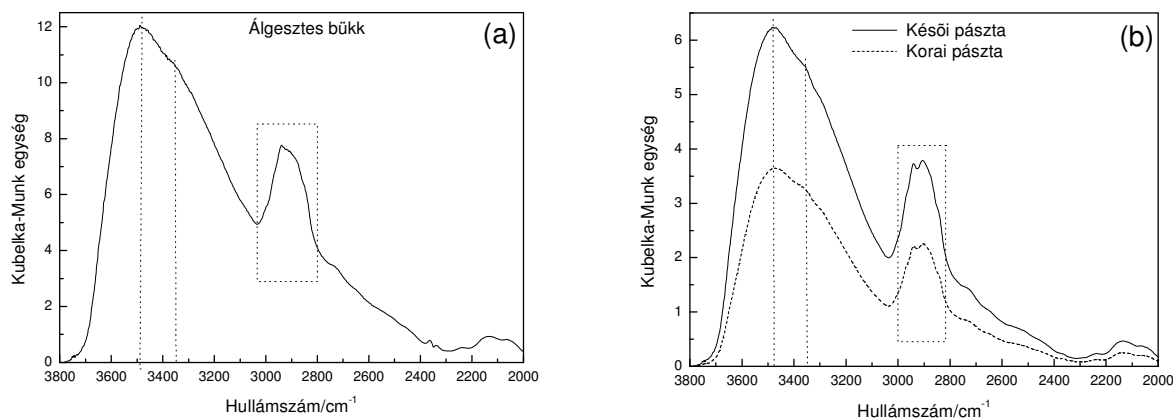
A szakirodalomban nem találtam hivatkozást az álgeszt fotodegradációjára vonatkozóan.

A kutatások során a 3.2. fejezetben leírtak szerint végeztük a besugárzásokat.

A fehér bükk és az álgesztes bükk minták IR színeképét összehasonlítva számos különbség fedezhető fel. Kisebb-nagyobb eltérések természetesen azonos típusú minták esetén is jelentkezhetnek, pl. a sávok egymáshoz viszonyított arányaiban, de az alábbiakban felsorolt jellegzetességek az álgesztes faanyag IR színeképének egyértelmű eltéréseit mutatják.

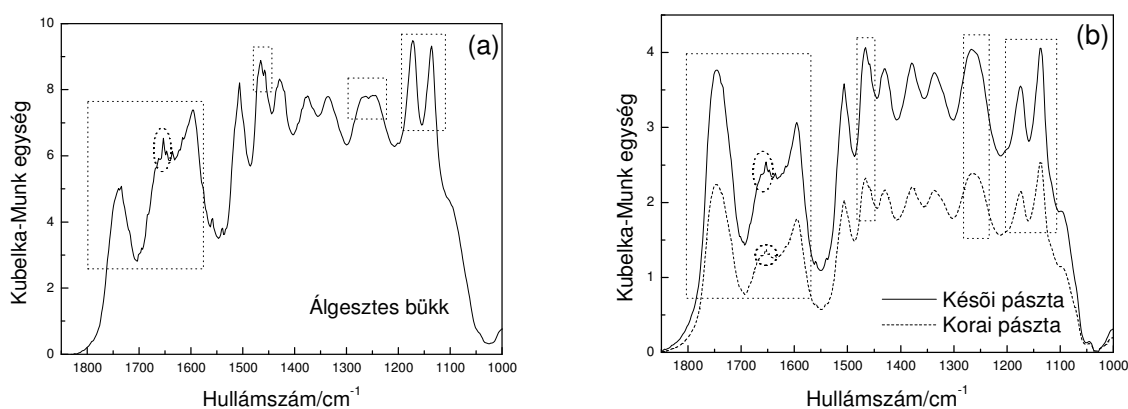
A $3800-2000\text{ cm}^{-1}$ tartományban a 3480 cm^{-1} -hez tartozó csúcs megjelenése megegyezik a pászták színeképével. Minden esetben megjelenik a 3356 cm^{-1} -nél lévő váll is. A 4.17. ábrán bekeretezett tartományban megjelenő csúcs azonban eltér álgesztes faanyag esetén.

Míg a bükk pásztáinál (és a többi általam vizsgált faanyag esetén) határozott kettős csúcs jelentkezik 2940 cm^{-1} és 2900 cm^{-1} -nél, álgesztes mintáknál a 2900 cm^{-1} -es sáv intenzitása nem olyan nagy mértékű. Ez a különbség a különböző helyzetben lévő CH-, CH₂- és CH₃-csoportok számában lévő eltéréseknek tulajdonítható.



4.17. ábra: Az álgesztes bükk faanyag DRIFT színekének (a) összehasonlítása a fehér bükk pásztáinak (b) színekével a $3000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ hullámzártományban

Az $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ tartományban (4.18. ábra) a legjelentősebb különbség az 1740 cm^{-1} környéki sávokban jelentkezik. Jól látható, hogy álgesztes minta esetén a sáv intenzitása messze elmarad arányaiban a másik sávok intenzitásától. Feltételezhető, hogy az 1746 cm^{-1} -nél lévő sáv hiányzik a színekéből, csak az 1736 cm^{-1} -es sáv jelentkezik. Ez a másik mintáknál az 1746 cm^{-1} -es domináns sáv mellett egy váll formájában fedezhető fel. A szakirodalomban megtalálható aszignációk az 1750 cm^{-1} környéki sávokról együttesen írnak, melyeket a nem konjugált karbonilcsoportok elnyelési sávjaként határoznak meg.



4.18. ábra: Az álgesztes bükk faanyag DRIFT színekének (a) összehasonlítása a fehér bükk pásztáinak (b) színekével a $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ hullámzártományban

A sávok egymáshoz viszonyított arányában a tartomány másik szélén látható különbség, az 1174 cm^{-1} és 1136 cm^{-1} sávoknál. Míg a késői és korai pászta színekében – a többi lombos fafajhoz hasonlóan – a két sáv intenzitásában a 4.18. ábrán látható módon eltérés mutatkozik, álgesztes bükk minta esetén a két csúcs intenzitása közel megegyezik.

Az 1465 cm^{-1} és 1266 cm^{-1} környéki sávoknál a pásztáknál megjelenő vállak határozott csúcsként jelentkeznek az álgeszt esetén, a másik csúccsal kettős csúcsot alkotva.

A fehér bükk és az álgesztes bükk viselkedését összehasonlítva egyértelmű különbségeket tapasztalhatunk a fotodegradáció során.

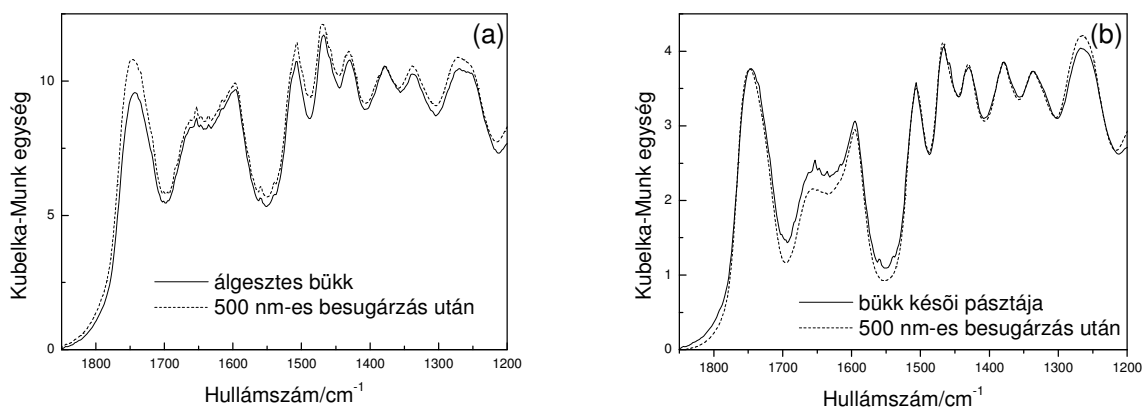
A bükk pásztáinál a 3450 cm^{-1} környéki csúcs növekedése figyelhető meg (igaz, kicsiny mértékben), egyetlen kivételt az 500 nm-es besugárzás jelent. Az álgesztes minta esetén egyértelműen különválasztható a különböző hullámhosszú besugárzások hatása. Míg az UV tartományú sugárzások jellemzően növekedést eredményeznek, a látható tartományban sugárzó lézerek csökkenést okoznak a sáv abszorpciójában.

A $3024\text{--}2744\text{ cm}^{-1}$ tartományban (CH_n -csoportokhoz rendelhető) bekövetkező változások értelmezik az álgesztes és fehér bükk minták eredeti IR színeképeiben fellelhető eltéréseket. Bár az eredeti színeképen nem jelenik meg kettős csúcsként a 2900 cm^{-1} és 2940 cm^{-1} csúcspár, a besugárzások után előállított különbségi színeképeken egyértelműen megmutatkozik, hogy a két adott hullámszámnál jelentkeznek a legintenzívebb változások. Azaz az álgesztes faanyag eredeti színeképben is jelen van a két csúcs, csak az egymáshoz viszonyított intenzitásarányuk olyan, hogy nem jelennek meg kettős csúcsként. Fehér bükk pászták esetén az alacsony hullámhosszú besugárzások egyértelmű növekedést eredményeztek a tartomány egészében, a látható tartományba eső sugárzások közül a késői pásztánál az 500nm-es, a korainál mindhárom csökkenést. Álgeszt esetén ebben a tartományban is elkülöníthető az UV és a látható tartomány hatása, az UV lézerek hatására növekedett a tartomány abszorpciója, látható sugárzás hatására csökkent.

Az 1736 cm^{-1} környéki, nem konjugált karbonilcsoportok elnyelési sávjának változására igaz, amit a lombos fajoknál általában már megállapítottunk. Az UV lézerek növekedést eredményeztek a sáv abszorpciójában, a látható tartományba eső lézerek által előidézett hatások eltérőek. Az álgesztes minta 337 nm-es és 500 nm-es besugárzásakor az abszorpció növekedett, karcsúbb lett és a vállak eltűntek a színeképből, míg az 581nm-es kezelés csökkenést eredményezett. A BDI azt mutatja, hogy a változások mértéke közel ugyanakkora mindegyik hullámhossz esetén. A fehér bükk pásztáira sem volt jellemző, hogy az eredeti színeképben megjelenő maximumhoz kapcsolhatók a legjelentősebb

változások. Ugyanígy az álgesztnél sem tudjuk a változásokat jellemzően egy hullámszámhoz rendelni, kezelésként változik a maximális változás helye.

Egyértelmű eltérés mutatkozik (4.19. ábra) a fehér bükk és az álgesztes változásában 500 nm-es besugárzáskor. Az 1740-1510 cm^{-1} tartományban az 500 nm-es besugárzás a fehér bükk pásztáinál minden hullámszámnál az abszorpció csökkenését eredményezte, álgesztes minta esetén mindenhol növekedést okozott.



4.19. ábra: Az álgesztes bükk faanyag (a) és a fehér bükk késői pásztája (b) DRIFT színekének (–) változása 500 nm-es besugárzás (–) hatására

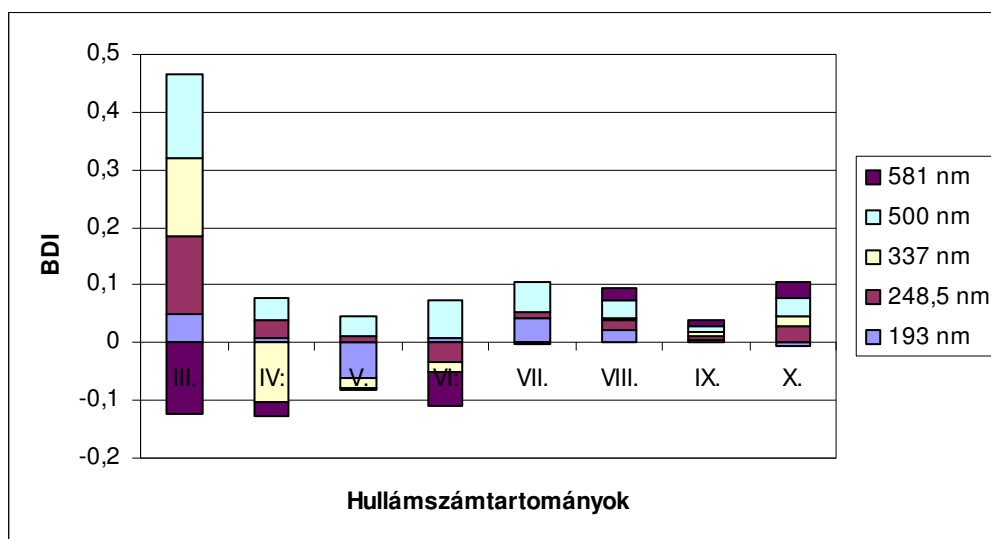
Az ujjlenyomat-tartományról összességében annyit állapíthatunk meg a különbségi színeképek vizsgálata alapján, hogy az UV lézerek által előidézett hatások egyöntetűbbek mint a láthatóké. A látható tartományba eső sugárzások lényegesen több hullámszámnál okoztak jelentős változást, így a különbségi színeképek rendkívül összetettek.

A BDI alapján levont következtetések két csoportra oszthatók. Egyrészt tartományokra bontva összehasonlítottuk a különböző hullámhosszúságú sugárzások hatását, másrészt összevetettük az álgesztes és a fehér bükk faanyag IR színeképeiben bekövetkező változásokat.

Annyiban eltértünk a faanyagoknál alkalmazott vizsgálati módszertől, hogy a kevés adatra való tekintettel itt nem zártuk ki az átlagnál kisebb változásokat, hanem a kapott BDI értékeket hasonlítottuk össze.

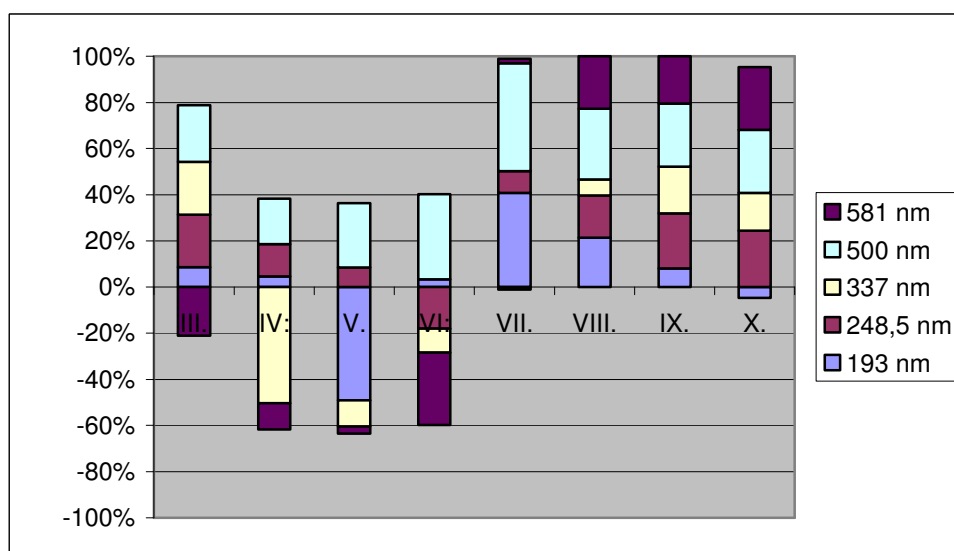
A 4.7. grafikon a változások nagyságát mutatja, amin jól látszik, hogy a hullámszám-tartományok (3.3. táblázat 36.o.) abszorpcióját különböző mértékben változtatták az egyes

lézerek, a legnagyobb változások a III. tartományban következtek be, csakúgy, mint a többi vizsgált faanyag esetén (4.3.grafikon 62.o.).



4.7. grafikon: Az álgesztes faanyag különböző hullámhosszúságú besugárzásaikor kapott BDI értékek hullámszám-tartományonként.

Az egyes tartományokon belül is eltérő a különböző hullámhosszúságú besugárzások hatása. A 4.8. grafikonon hullámszám-tartományonként mutatja az egyes lézerek hatására bekövetkező változások százalékos megoszlását.



4.8. grafikon: A különböző hullámhosszúságú besugárzások hatására bekövetkező változások százalékos megoszlása hullámszám-tartományonként, feltüntetve a pozitív (az abszorpció növekedése a tartományban) és negatív (az abszorpció csökkenése a tartományban) változásokat is

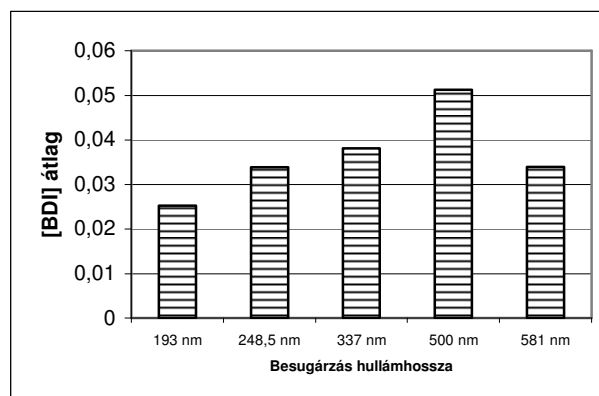
A 193 nm-es besugárzás hatása (■) azért okoz meglepetést, mert a grafikonok jól mutatják, hogy bár csak 15 J energiát juttattunk 193 nm-es besugárzás során a minta felületére, az általa okozott változások összemérhetők a többi, 100 J energiájú besugárzásokéval. Ez a magas fotonenergia következménye lehet.

Egyetlen hullámhosszú besugárzás van, amely álgesztes faanyag esetén az összes vizsgált tartományban az abszorpció növekedését okozta, ez az 500 nm-es (■).

A 248,5 nm-es sugárzás hatása jellemzően az abszorpció növekedése, a 337 nm-es és 581 nm-es sugárzásoknál növekedés és csökkenés egyaránt előfordul hullámszámtartományként.

Ha besugárzási hullámhosszanként a III-X. tartományokban (azaz $1825-1300\text{ cm}^{-1}$ –ig) az álgesztes mintákra kapott BDI értékek abszolút értékének az átlagát kiszámoljuk, a 4.9. grafikonot kapjuk. A változások mértékének összehasonlításánál célszerű a BDI-k abszolút értékeivel számolni, így elkerülhető, hogy átlagszámításnál hamisan kicsiny értéket kapjunk. Természetesen az abszorpcióváltozás jellegének összehasonlításához már újra elengedhetetlen az előjelek használata.

A 4.9. grafikon alátámasztja azt a megállapítást, hogy az 500 nm-es besugárzás hatása kiemelkedő a többi közül. Nem pusztán arról van szó, hogy a tartományokat tekintve mindig az abszorpció növekedését eredményezi, hanem az összes besugárzás közül ez okozza a legjelentősebb változásokat az IR színekép $1825-1300\text{ cm}^{-1}$ tartományában.



4.9. grafikon: A teljes $1825-1300\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományra kapott BDI abszolút értékeknek az átlaga a besugárzás hullámhosszának függvényében

Ha a bükk mintákra a III-X tartományokban az összes lézeres kezelés eredményeként kapott BDI abszolút értékek átlagát kiszámoljuk (4.10. grafikon), azt kapjuk, hogy a fotodegradáció mértéke nem függ attól, hogy álgesztes vagy fehér bükk anyagból származott a minta, meghatározóbb, hogy korai vagy késői pásztaból való-e.



4.10. grafikon: A teljes 1825-1300 cm^{-1} hullámszámtartományra kapott BDI abszolút értékeknek az átlaga a fehér bükk késői és korai pászta-jára valamint álgesztes faanyagra tekintve

Egyes tartományokra szétbontva csak akkor jelentkeznek ez a tendencia, ha csak az elegendően nagy mértékű változásokat vizsgáljuk. Ez magyarázható a korábban tett megállapításunkkal (4.2. 60.o.), miszerint a kicsiny BDI értékek elemzésével óvatosan kell bánni, a kicsiny eltérések nem értelmezhetők. Az elegendően nagy változások ennél a vizsgálatnál is jelenthetik a kapott BDI értékek abszolút-értékének átlagánál nagyobb értékeket.

4.4. A lignin vizsgálata

A lignin egy olyan természetes polimer, amely véletlenszerű polimerizációs folyamatok során jön létre. Az élő növényekben a biológiai szerepe, hogy a cellulózzal, illetve a sejtfalakban található más a szénhidrátokkal együtt kiváló erősségű és nyomószilárdságú szövetet alkosson.

Bonyolult összetételű aromás vegyület, amely nem rendelkezik más természetes polimerekre (pl. cellulózra és fehérjékre) jellemző, szabályos és megszabottan ismétlődő egységekkel. Különböző fajok esetén a szerkezete némileg eltérő.

A lignin infravörös színeképét már számos szempontból vizsgálták (Hess 1952, Marton és Sparks 1967, Michell 1988). A diffúz reflexiós infravörös Fourier transzformációs (DRIFT) színeképelemzés lényeges szerepet játszott a legintenzívebb abszorpciós sávok illetve az ezekhez tartozó kémiai csoportok azonosításában. A faanyagok UV degradációjának kutatásában is jelentős szerepet kapott a lignin, mivel számos kutatás arra az eredményre vezetett, hogy a lignin a faanyag elsődleges fényelnyelője. Az UV fény hatására a ligningyűrű felbomlik (Anderson és munkatársai 1991, Horn és munkatársai 1994, Tolvaj 1991a).

A lignin minták esetében 3 féle, UV tartományban sugárzó lézer hatását vizsgáltuk (3.2. táblázat 27.o.). A faanyagra vonatkozó kutatások menetétől azonban több ponton is eltértünk:

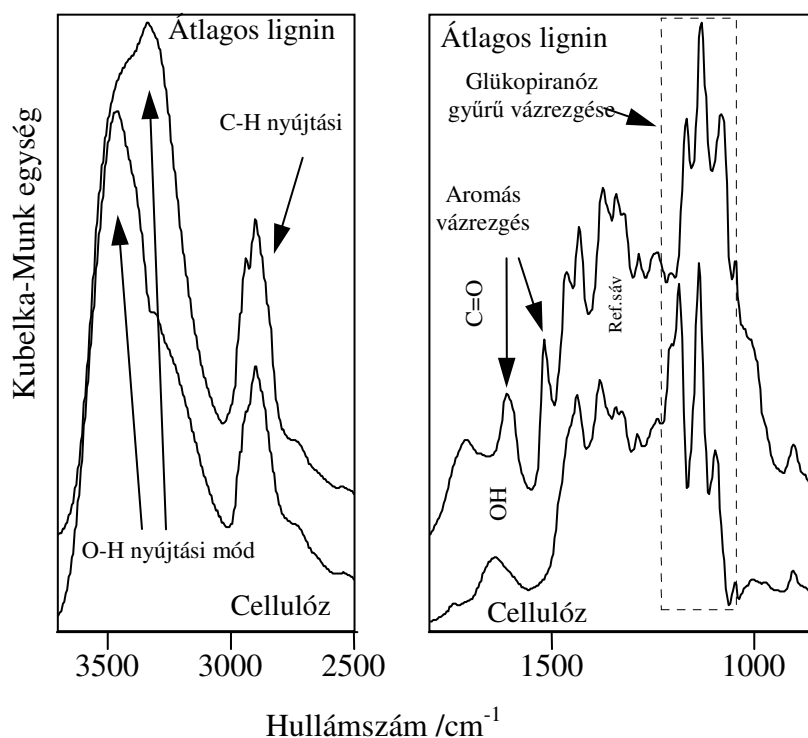
1. Különböző hullámhosszúságú UV sugárzások mellett
2. különböző számú lézerimpulzust juttattunk a minták felszínére.
3. A hagyományos elemzési módszerek mellett speciálisan alkalmaztuk a Fourier-dekonvolúció módszerét (33.o.).

Mivel lignin minták vizsgálatakor aránylag kis számú összetevővel dolgozhatunk, bonyolultabb matematikai módszerek alkalmazása is lehetséges. Így lehetőség nyílik a különbségi színeképek hiányosságainak (31.o.) kiküszöbölésére.

A Fourier-dekonvolúció módszere mellett a sáv roncsolódási mutató (Band Damage Index-BDI) kiszámolása az illesztett sávokra a faanyagoknál már definiált módon történt (36.o.).

Eredmények

A színekép jellemzőinek bemutatására szolgál az ábra, melyen a cellulóz és az „átlag lignin” színeképe látható. A cellulóz és a lignin összetételének fő különbségei megjelennek a 4.20. ábrán.

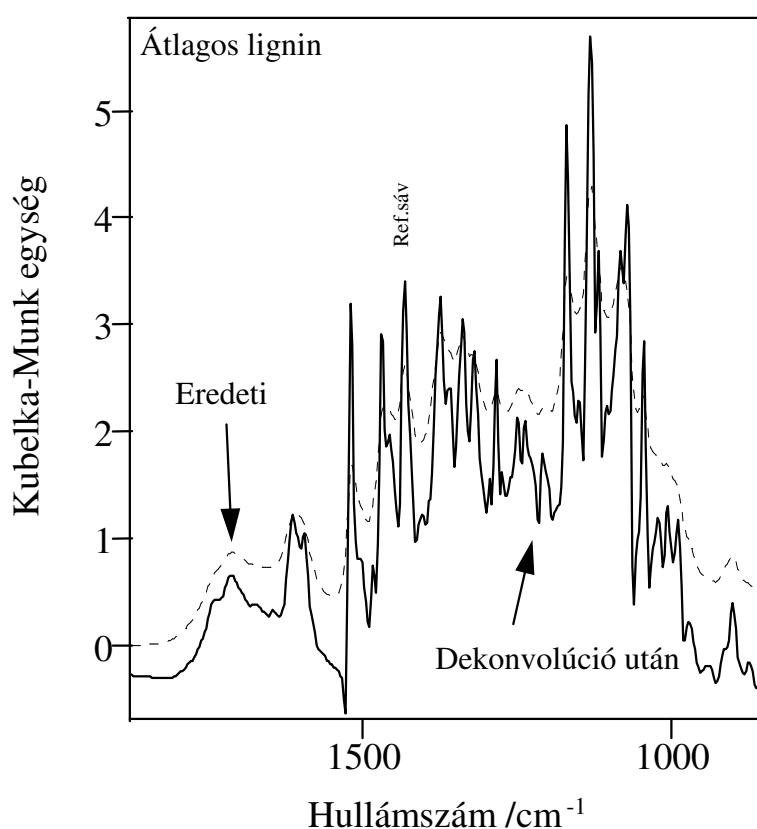


4.20. ábra: A cellulóz színeképének illetve a kezeletlen lignin minták átlagos színeképének összehasonlítása a fő sávok, illetve a referenciasáv feltüntetésével

Mindkettő tartalmazza az 1100 cm⁻¹ körüli csúcsot, ami a glükopiránóz gyűrűre jellemző. A lignin esetében ezeknek a sávoknak a helyzete csekély mértékben eltolódik az alacsonyabb hullámszámok felé, amit feltehetőleg a glükopiránóz gyűrűhöz való kapcsolódásban illetve a polimerizáció fokában lévő különbségek okoznak. A lignin aromás komponensei szintén nyomokat hagytak a színeképen, a benzoid gyűrűk két legfontosabb csúcsa tisztán felismerhető 1600 cm⁻¹ illetve 1500 cm⁻¹ körül. A karboxil savak, karboxil savak éterének vagy más oxo-összetevők jelenlétének jele az 1710 cm⁻¹ körüli C = O nyújtási sáv. Jelentős különbségek vannak az X-H nyújtási területen belül. A cellulóz széles sávja az O-H nyújtási módhoz tartozik. A lignin esetében a két maximum érték közül a magasabb hullámszámhoz tartozó az alifás hidroxil csoport O-H nyújtási módjától származhat, míg az alacsonyabb hullámszámhoz tartozó a lignin fenol-hidroxil csoportjának tulajdonítható.

Fourier dekonvolúcióval a színképek két területét vizsgáltuk.

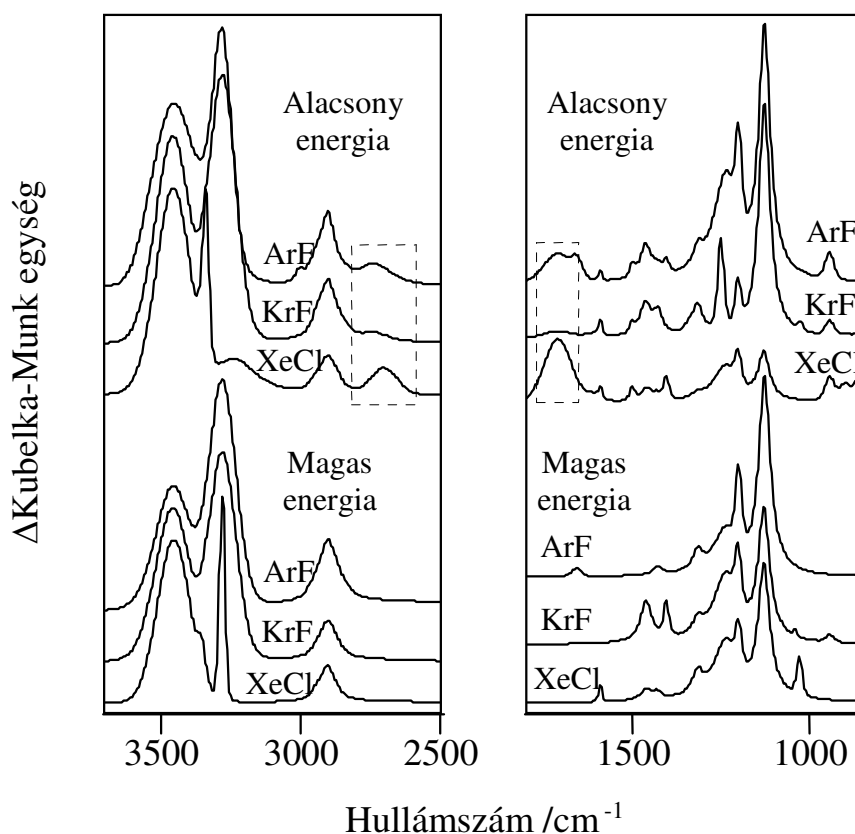
A 3700 cm^{-1} és 2500 cm^{-1} közöttit (X-H nyújtási módhoz tartozó) és a másik leginformatívabb részét a színképeknek, az 1800 cm^{-1} és 850 cm^{-1} közötti lét, ami az XY nyújtási és a X-H hajlítási rezgéseknek megfelelő tartomány (X és Y lehet vagy C vagy O). Az eljárás legfontosabb lépése az illesztendő sávok helyzetének és számának eldöntése. A hagyományos módszerek is használhatók ehhez (pl. a színkép második deriváltja), azonban a választásunk azért esett a Fourier-féle összetevőkre való felbontásra, mert ez megőrzi a színkép integrált intenzitását, csupán korlátozza a sávok sáv szélességét egy alacsonyabb, ám állandó értékre. Az alacsonyabb hullámszám-tartomány összetevőkre való felbontásának az eredménye a 4.21. ábrán látható.



4.21.ábra: Az átlagos lignin színkép (---) összetevőire bontott színképe (—) és a referencia sáv 1373 cm^{-1} -nél

A csúcsok számát tekintve nem voltak különbségek az összetevőkre való felbontás eredményeiben a kezeletlen minták egyéni színképeit tekintve, csupán bizonyos csúcsok helyzetében volt tapasztalható különbség. A legintenzívebb csúcsokat a létrehozott függvényábra kezdő paramétereinek megadásához használtuk fel. Néhány komponens kizártunk az illesztés során mivel alapvonalyszerű viselkedést mutattak, vagy nem okoztak

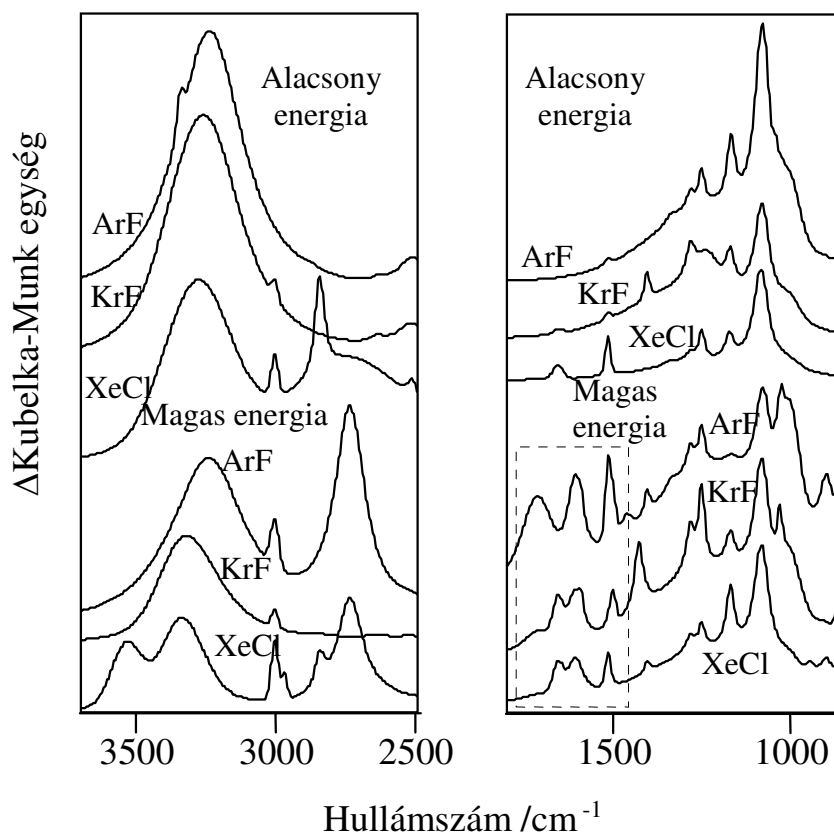
intenzitás-változást. Végül a nagyobb hullámszámú terület megfelelő leírásához ($3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) 16 csúcs illesztése volt a megfelelő, az ujjlenyomat-tartományra ($1800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) 27 csúcsot illesztettünk. Az intenzitásukat növelő sávok paramétereiből előállított különbségi színekép a 4.22. ábrán látható. Észrevehető, hogy az alacsony és magas impulzusszámmal történő kezelés két tisztán elkülöníthető színekép készletet eredményezett. Mialatt a nagy energiával kezelt minták színeképéből származó színekép többé-kevésbé állandó és egyszerű, a kis teljesítményű kezelés több összetett színekép-változást eredményezett, létrehozva egy sávot 2700 cm^{-1} és 2750 cm^{-1} között és egy másikat 1750 cm^{-1} és 1650 cm^{-1} között.



4.22. ábra: A kezelés eredményeképpen az intenzitásukat növelő sávok paramétereiből összeállított egységesített különbségi színeképek. A bekeretezett területek olyan sávokat tartalmaznak, amelyek többé-kevésbé párhuzamosan változtatják intenzitásukat.

A 4.23. ábrán ábrázoltuk az intenzitásukból vesztítő sávokból összeállított egységesített különbségi színeképeket. A színeképek közötti hasonlóságok alapján szintén két csoportra oszthatók, ám ez alkalommal az alacsony impulzusszámú kezelés eredményezte az

egyszerűbb és egyöntetűbb színeképeket, mialatt a magas impulzusszámú kezelés összetettebb átalakulásokat okozott.



4.23. ábra: A kezelés eredményeképpen az intenzitásukból vesztítő sávok paramétereiből összeállított szintetizált különbségi színeképek. A bekeretezett területek tartalmazzák a leggyakoribb UV kromofórok sávjait.

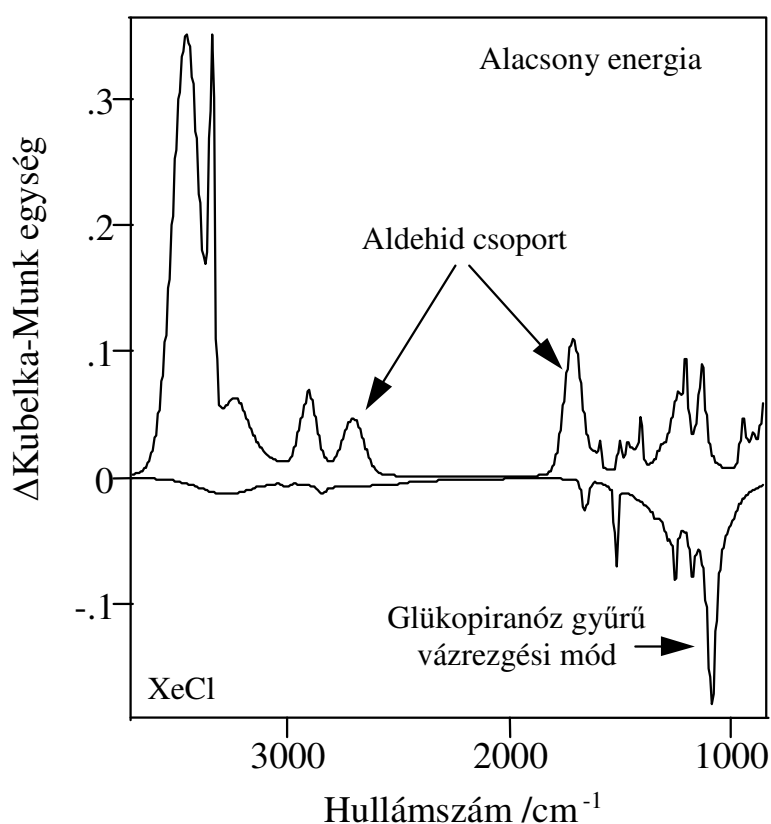
A 4.22. ábrán és a 4.23. ábrán megadott színeképek összehasonlítása arra hívja fel a figyelmet, hogy habár ez az eljárás nagyobb esélyt ad a változások megértésére molekuláris szinten mint a színeképek egyszerű kivonása. Azonban szükséges megjegyezni, hogy míg egy adott sáv intenzitásának változása a különféle komponensek koncentrációjában végbement változások összesített eredménye, a végső eredmény viszont ezen összetevők moláris elnyelési tényezőitől függ.

A legjobb példák az OH nyújtási módjából eredő sávok. Csábító lenne a pozitív és negatív sávok bizonyos fajtáihoz kötéstípusokat, összetevőket hozzárendelni, azonban nincs igazi jelentése a 4.22. ábrán a színeképek két csúcsának, illetve a 4.23. ábrán az egyedüli szélsőértéknek.

Mindössze azt a megállapítást tehetjük, hogy a kezelések hatására azon összetevőknél növekedett a koncentráció, melyek intenzitása nagy ebben a tartományban. Amelyek szétbomlanak, alacsonyabb abszorpciós tényezőkkel rendelkeznek. Ez meglepő lehet, de figyelembe véve, hogy az intenzitás az átmeneti dipólusmomentum négyzetével meghatározott – amelyet az atomok rezgése eredményez – megállapíthatjuk, hogy a kezelés fő eredménye az O-H kötések tartalmazó polimer összetevők széttöredezése.

Az egységesített különbségi színeképek bizonyos párjaiból (növekedés és csökkenés külön ábrázolva) még speciálisabb következtetéseket vonhatunk le.

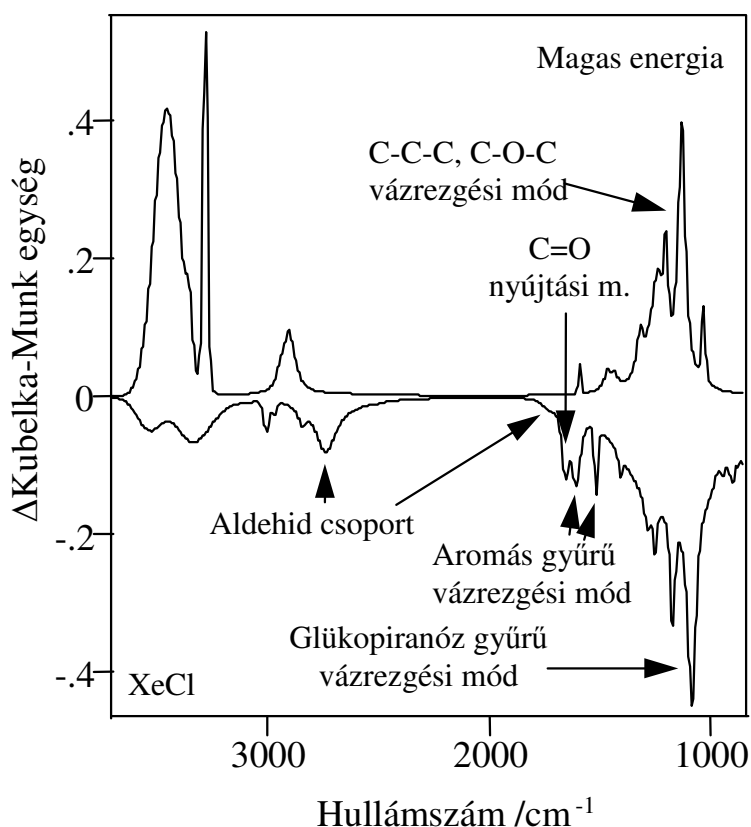
A kis energiájú (alacsony impulzusszámú) XeCl lézerrel történő kezelés eredményezte a legnyilvánvalóbb párt (4.24. ábra). Az 1710 cm^{-1} -nél lévő sáv azt sugallja, hogy oxo-csoportot tartalmazó fajták alakultak ki, azonban a 2702 cm^{-1} -nél lévő, amely csupán az aldehid csoportra jellemző a lehetséges jelöltek közül, lehetővé teszi azt a következtetést, hogy a glükopiranoz gyűrűk felbomlása uralja a hatást. A glükopiranoz vázterületen megjelenő negatív sávok alátámasztják ezt a megállapítást. A legintenzívebb változás az 1080 cm^{-1} -nél lévő sávhoz tartozik, amelyet általában a $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ nyújtási módhoz rendelünk a glükopiranoz gyűrű vázrezgési módok között.



4.24. ábra: A lignin alacsony impulzusszámú XeCl lézerrel történő kezelése következtében létrejövő különbségi színeképek

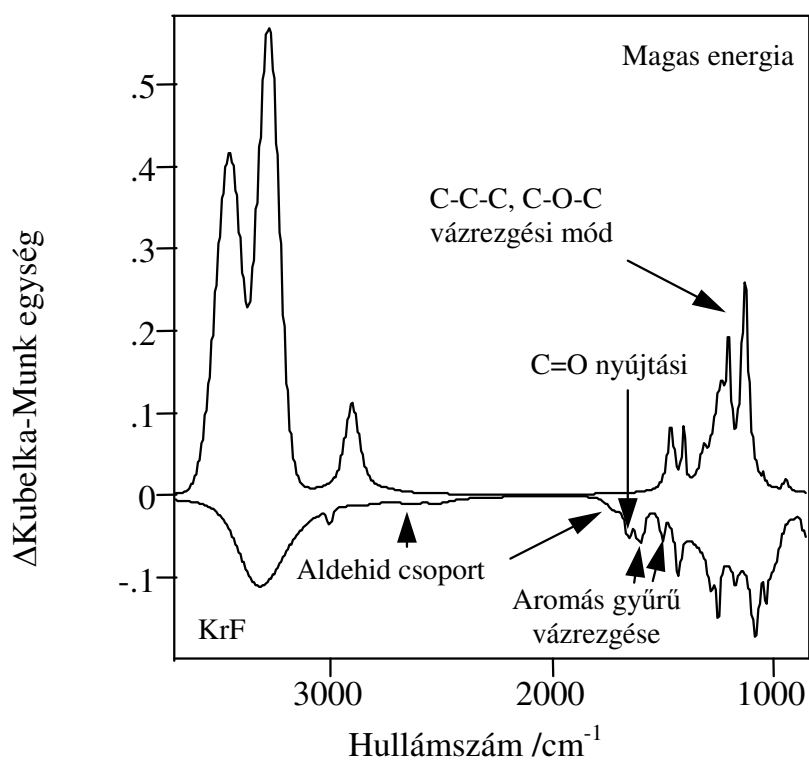
Hasonló megállapításokat tehetünk más esetekben is a minták kis energiájú KrF és ArF lézerekkel történő kezelése következtében. Habár az egy foton által szállított energia növekszik a XeCl, KrF, ArF lézerek esetében, az intenzitásbeli változás az aldehid csoportra jellemző sávokon belül abban az esetben a legnagyobb, amikor a mintát XeCl lézerrel kezeltük. A másik két lézer többé-kevésbé ugyanazt az intenzitásbeli változást okozta ezekben a sávokban.

Másrészt viszont a glükopiranóz gyűrűre jellemző tartományban a sávok intenzitásának csökkenése követi a fotonok energiáját. Ez az ArF lézer esetében a legmagasabb. A nagy energiával történő kezelés hatását tekintve a lényeges különbség az, hogy a lehetséges UV kromofórokra jellemző sávok szintén veszítenek intenzitásukból. A 4.25., a 4.26. és 4.27. ábrákon megadott színképeken megjelenő sávok az összes lehetséges kromofórnak, aromás gyűrűnek és C=O csoportoknak tulajdoníthatók.

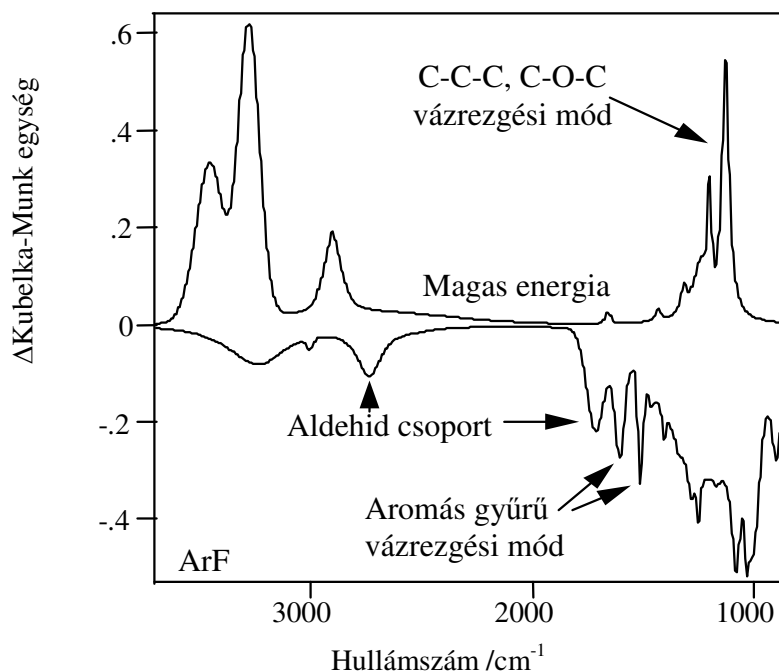


4.25. ábra: A lignin magas impulzusszámú XeCl lézerrel történő kezelése következtében létrejövő különbségi színképek. Az aromás és észter-típusú kromofórok szétbomlása jól látható.

A foton energiájával növekszik az aromás sávok és az oxo-csoportok csökkenő sávjainak viszonylagos intenzitása, míg az észter sáv többé-kevésbé ugyanaz marad. Ennek egy kézenfekvő magyarázata az lehet, hogy a hosszabb kezelés megelőzte az energia szétoszlását a molekulák mentén, így a fotonok ismétlődő becsapódásai okozták a kromofórok szétválását.



4.26. ábra: A lignin nagy teljesítményű KrF lézerrel történő kezelése következtében létrejövő különbségi színeképek. Az aromás és észter-típusú kromofórok szétbomlása jól látható, azonban van egy csekély változás a glükopiránóz gyűrű váz rezgésében.



4.27. ábra: A lignin nagy teljesítményű ArF lézerrel történő kezelése következtében létrejövő különbségi színeképek. Az aromás és oxo-típusú összetevők szétbomlása jól látható, azonban elrejtik az észter sávot.

A színeképekben még mindig jelen van a glükopiranoz gyűrű váz sávjainak intenzitás csökkenése. Azaz a ligninben még mindig megtörténik a cellulóz-szerű részek széttöredezése. Ez a folyamat KrF lézer használata esetén a legkisebb.

A lignin minták vizsgálatához is alkalmaztuk a faanyagoknál már bevezetett BDI-t (35.o.), amivel komponensekre lebontva is vizsgálhatóvá válnak a színeképbeli változások, míg a szintetikus különbségi színeképekkel csak összegzett információhoz juthattunk a változásokról. Továbbá a BDI lehetővé teszi, hogy mennyiségileg vizsgáljuk milyen módon változik az összetevők abszorpciója a lézer impulzusok számának megduplázásával. Lehetőséget teremt mindemellett arra is, hogy figyelemmel kísérjük a lézer hullámhossz - változásának hatását.

A 4.1. táblázat néhány kiválasztott, jellegzetes viselkedést mutató sáv esetében a BDI értékeket tartalmazza.

Az alábbi megállapításokat tehetjük:

Az impulzusok számának hatása felismerhető az 1200 cm^{-1} -nél lévő sávnál, ahol a BDI megnő az impulzusok megduplázásával függetlenül a hullámhossztól (4.1. táblázat, A sor).

A sávok 1607 és 1516 cm^{-1} -nél érzékenyek a lézer hullámhosszára (4.1. táblázat B sor). A függőség értéke minimum értéket mutat – gyakorlatilag nulla – a KrF lézernél (Papp és munkatársai 1999) és nagyjából ugyanaz az értéke a másik két lézer esetében. A korábbi asznigációinknak megfelelően ők lehetnek az aromás gyűrű vázrezgései (4.25., 4.26., 4.27. ábra).

Másrészt az 1083 cm^{-1} -nél lévő sáv nagyon alacsony érzékenységet mutat vagy az impulzusok számát illetően vagy a lézer hullámhosszát tekintve, ennek ellenére mégis ez a legintenzívebb negatív csúcsérték az összes szintetizált színek között (4.1. táblázat C sor). Egy látszólag ellentmondó magatartás figyelhető meg 1710 cm^{-1} -nél (4.1. táblázat D sor). A BDI magas impulzusszámnál az intenzitás csökkenést, alacsony impulzusszámnál pedig intenzitás növekedését mutatja minden lézer esetében. Azonban a gyarapodás sokkal magasabb a XeCl lézer esetében, illetve jóval nagyobb a csökkenés az ArF lézernél, mint a KrF lézernél. Ez a látszólagos ellentmondás feloldható, ha két olyan folyamatot veszünk számításba, amelyek ellentétes hatással vannak erre a területre. A glükopiranóz gyűrű felnyitása növeli a sáv intenzitását, míg az aldehid és a C=O tartalmazó komponensek (pl. karboxil savak és étereik) szétbontása az intenzitás csökkenését eredményezi. Alacsony foton energia és intenzitás esetén az első a domináns, miközben magas foton energia és intenzitás esetén a második határozza meg a teljes hatást.

Sorok	Hullámszám/ cm^{-1}	XeCl / impulzusszám		KrF / impulzusszám		ArF / impulzusszám	
		alacsony	magas	alacsony	magas	alacsony	magas
A	1200	0.164	0.663	0.364	0.521	0.205	0.849
B	1607		-0.134		-0.055		-0.140
	1516		-0.140		-0.001		-0.129
C	1083	-0.099	-0.150	-0.099	-0.068	-0.102	-0.078
D	1710	0.295	-0.027	0.023	-0.025	0.033	-0.149

4.1. táblázat: BDI értékek néhány jellemző hullámszám esetén a különböző hullámhosszú és impulzusszámú besugárzásokra

5. Az új tudományos eredmények összefoglalása

5. 1. A besugárzás módszere

A kutatás során alkalmazott besugárzási módszer az eddig használtaknál tágabb lehetőségeket biztosít a faanyagok fotodegradációjának tanulmányozásához.

- ◆ A különböző hullámhosszakon sugárzó impulzus lézerek használatával lehetővé vált adott hullámhosszúságú sugárzások által kiváltott hatások vizsgálata úgy, hogy a kezelések során biztosítható volt a különböző környezeti hatások kizárása, illetve a mérés egyes paramétereinek állandó értéken tartása. Ez lehetővé tette reprodukálható méréssorozatok elvégzését is.
- ◆ A diszkrét hullámhosszúságú lézerek az UV és látható tartományokba estek, alkalmazásukkal az eddigi legszélesebb hullámhossz-tartományú összehasonlítás valósult meg.

5. 2. Az elemzés módszere

A disszertációban bemutatásra kerülő Fourier-dekonvolúció speciális alkalmazásával a színekben bekövetkező változások szemléletes ábrázolása és részletes elemzése valósult meg.

- ◆ Az adatok aprólékosabb kezelésére van szükség ennél a módszernél, azonban az ilyen jellegű feldolgozás óriási mértékben lecsökkenti a változások értelmezésében történő hibák számát, illetve rejtett összefüggések feltárására is lehetőséget nyújt.

A hagyományosnak tekinthető, különbségi színeképes vizsgálatokra épülő sáv roncsolódási mutató bevezetésével egységes és számszerű eredményekre épülő elemzés valósult meg.

- ◆ A színeképekben a kezelések hatására létrejövő változások mennyiségi összehasonlítása mellett a nagy számú mérési eredmény különböző szempontok szerinti kiértékelése is lehetségessé vált.

5. 3. A hagyományos besugárzásokkal végzett vizsgálatokkal való összehasonlítás

A vizsgálat eredményeinek a szakirodalmakkal történő összehasonlításából megállapításra került, hogy a hagyományos módszerekkel történő besugárzások esetén a sugárzási tartományokból kimaradt az UV-A tartomány. A hagyományos vizsgálatok során nem valósult meg a hullámhosszak aprólékos szétválasztása, a vizsgálatok jelentős részében egységesnek tekintették az UV tartományt. Így nem voltak kimutathatók a láthatóhoz közeli, de még az UV tartományba eső sugárzások hatásai.

5. 4. Az eredeti színeképek összehasonlításából levont következtetések

A nagyszámú minta alkalmazása lehetőséget teremtett a minták eredeti színeképeinek összehasonlítására. Megmutathatóvá vált, hogy az 1537 cm^{-1} -es sáv a fenyő mintáknak csak mintegy 30%-ánál van jelen, így az összehasonlító elemzéseknél különös figyelmet érdemel. Illetve ez lehet a magyarázata annak, hogy a szakirodalomban faanyagok esetén nem található hozzá rendelt sáv.

5. 5. Az általános elemzések során megállapított eredmények

A színekép $1825\text{-}1692\text{ cm}^{-1}$ tartományában az alacsony hullámhosszúságú kezelések fafajtól és pásztától függetlenül az abszorpció növekedését, míg a magas hullámhosszúságú (látható tartományba eső) lézerek jellemzően az abszorpció csökkenését eredményezték.

Ugyanez más tartományokra nem mondható, bükk pászták esetén azonban a $3024\text{-}2744\text{ cm}^{-1}$ tartományra is igaz.

5. 6. A sáv roncsolódási mutató BDI alkalmazásával megállapított eredmények

A vizsgálatok azt az eredményt adták, hogy 100 J energiát bocsátva a minták felületére, – ugyanazon lézerrel végzett kezelés hatására – a dolgozatban bevezetett jelentős változások száma nagyobb a fenyők pásztáinál, mint a lombosaknál.

A kutatás során előidézett fotodegradáció a hullámszám-tartományok közül az 1740 cm^{-1} -es csúchoz tartozóban, vagyis az $1825\text{-}1692\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban okozta a dolgozatban bevezetett jelentős változásokból a legtöbbet.

5. 7. Az álgeszt vizsgálata során megállapított eredmények

Az álgesztes bükk fotodegradációja a legtöbb esetben megegyezik a fehér bükk mintákéval. Fehér bükk esetén a $3024\text{-}2744\text{ cm}^{-1}$ és az $1825\text{-}1692\text{ cm}^{-1}$ tartományokra volt jellemző, hogy az UV sugárzások hatására az abszorpció növekedett, míg a látható tartományú sugárzásokra csökkent. Álgeszt esetén ezen tartományok mellett a 3450 cm^{-1} -es csúcs változására ($3801\text{-}3024\text{ cm}^{-1}$ tartományra) is igaz ugyanez.

Az álgesztes és fehér bükk minták változása 500 nm -es sugárzás hatására mutat egyértelmű eltérést az $1692\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ és az $1630\text{-}1548\text{ cm}^{-1}$ tartományokban. Míg fehér bükknél az abszorpció csökkenését eredményezi, álgesztnél a növekedését.

A színek III-X. tartományait tekintve a bükk mintákra megállapítottam, hogy az általam használt lézerekkel létrehozott fotodegradáció mértéke jellemzően nem attól függ, hogy álgesztes vagy fehér bükk anyagból származott a minta, meghatározóbb, hogy korai vagy késői pásztából való-e. (Az összes, különböző hullámhosszúságú kezelés hatására, a bükk mintákra, az egyes tartományokban kapott BDI abszolút értékek átlagát kiszámolva.)

5. 8. A lignin minták vizsgálata során megállapított eredmények

A lignin minták (cellulóz lapra impregnált lignin) fotodegradációja során a folyamat fontos része a glükopiranóz gyűrű felnyitása. Minden további lépés a fotonok energiájától és intenzitásától függ.

A lignin fotodegradációja során az összes lehetséges kromofórt – amid csoportokat, benzoid gyűrűket és organikus sav származékokat – hatás éri és nem-ciklikus telített összetételeket hoznak létre.

6. Javaslatozok további kutatásokra

Az értekezésben leírt kutatási módszerek, elemzések alkalmasak a faanyagok és főbb alkotóelemeik fotodegradációjának széleskörű vizsgálatára.

A besugárzás módszerével biztosítottá vált, hogy reprodukálható vizsgálatokat valósítsunk meg. Továbbá az is, hogy a mérésorozatok között a besugárzásnak csak bizonyos paramétereit változtassuk. Azaz megvalósítható különböző hullámhosszakkal, a különböző energiákkal való besugárzás, bizonyos határokon belül módosítható az impulzusenergia, impulzusszám.

A minták száma is bővíthető, több lombos és több fenyőfaj besugárzása is lehetséges.

Az elemzésekhez használt módszerek lehetővé teszik a változások minőségi összehasonlítása mellett a mennyiségi összehasonlításokat is. A BDI alkalmazásával lehetőség nyílik nagyszámú mérési eredmény összehasonlítására, elemzésére. Lehetőség nyílik olyan irányú vizsgálatokra, melyek során a különböző faanyagok és pásztaék UV tőrő képességét hasonlítjuk össze. A dekonvolúció speciális alkalmazhatósága biztosítja a fotodegradáció során lezajló folyamatok pontosabb elemzését, a különbségi színeképek alkalmazása során felismert, de eddig azonosíthatatlan folyamatok értelmezését.

Irodalomjegyzék

1. **Agarwal, U. P., S. A. Ralph 1997.** FT- Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea mariana*). *Applied Spectroscopy* 51 (11), 1648-1655.
2. **Albert L., Hofmann T., Németh Zs., Rétfalvi T., Koloszar J., Varga Sz., Csepregi I. 2003.** Radial variation of total phenol content in beech (*Fagus sylvatica* L.) wood with and without red heartwood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 61, 227-230.
3. **Anderson, E. L., Z. Pawlak, N. L. Owen, W. C. Feist 1991.** Infrared Studies of Wood Weathering. Part I: Softwoods. Part II. Hardwoods. *Applied Spectroscopy* 45 (4), 641-652.
4. **Back, D. M., 1991.** Fourier Transform Infrared Analysis of Thin Films, *Physics of Thin Films, V.15 Thin Films for Advanced Electronic Devices* Ed. M.H. Francombe, J.L. Vossen pp.265-312, Academic Press
5. **Barta Edit 2002.** A faanyag ultraibolya lézerfényvel előidézett fotodegradációjának infravörös spektroszkópiás vizsgálata. Doktori (Ph.D.) értekezés, Nyugat-Magyarországi Egyetem
6. **Barta, E., L. Tolvaj, G. Papp, T. Nagy, S. Szatmáry, O. Berkesi, 1998.** Wood degradation caused by UV-laser of 248.5 nm wavelength. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56, 318.
7. **Barta, E., G. Papp, E. Preklet, L. Tolvaj, O. Berkesi, T. Nagy, S. Szatmári 2005.** Changes of absorption in infrared spectra of softwood materials irradiated by UV-laser as a function of energy *Acta Silvatica et Ligniensa Hungarica* 1 (1) 83-91
8. **Bell, A. G. 1880.** *Am. J. Sci.*, 20, 305
9. **Browne, F. L., H. C. Simonson 1957.** The penetration of light into wood. *Forest Prod. J.* 7 (10), 308-314.
10. **Budó Á., Mátrai T.:** Kísérleti fizika III. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985.
11. **Chang, S.-T., D. N.-S. Hon, W. C. Feist 1982.** Photodegradation and photoprotection of wood surfaces. *Wood and Fiber* 14 (2), 104-117.

12. **Chow S. Z. 1972.** Infrared spectral study of wood tissues from four conifers. *Wood Sciens* 5(1) 27-33
13. **Derbyshire, H., E. R. Miller 1981.** The photodegradation of Wood During Solar Irradiation. Part I. Effects on the Structural Integrity of Thin Wood Strips. *Holz als Roh- und Werkstoff* 39, 341-350.
14. **Derbyshire, H., E. R. Miller, H. Turkulin 1995.** Investigation into the photodegradation of wood using microtensile testing. Part 1: The application of microtensile testing to measurement of photodegradation rates. *Holz als Roh- und Werkstoff* 53, 339-345
15. **Derbyshire, H., E. R. Miller, H. Turkulin 1996.** Investigation into the photodegradation of wood using microtensile testing. Part 2: An investigation of the changes in tensile strenght of different softwood species during natural weathering. *Holz als Roh- und Werkstoff* 54, 1-6.
16. **Derbyshire, H., E. R. Miller, H. Turkulin 1997.** Investigation into the photodegradation of wood using microtensile testing. Part 3: The influence of temperature on photodegradation rate. *Holz als Roh- und Werkstoff* 55, 287-291.
17. **Dinya Z.:** Infravörös spektroszkópia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
18. **Dirckx, O. G., D. M. Masson, X. M. Deglise 1987/a.** Photodegradation du bois, de la cellulose et de la lignine. *Wood and Pulping Chemistry Symposium, Paris 1987.*
19. **Dirckx, O. G., D. M. Masson, X. M. Deglise 1987/b.** Photooxidation du bois. *Wood and Pulping Chemistry Symposium, Paris 1987.*
20. **Evans, P. D., A. J. Michell, K. J. Schmalz 1992.** Studies of the degradation and protection of wood surfaces. *Wood Science and Technology* 26, 151-163.
21. **Faix O., H. L. Schubert, R. Patt 1989.** Continuous process control of pulping by FTIR spectroscopy. *Int.Symp. on Wood and Pulping Chem. Atlanta*
22. **Faix, O., J. H. Böttcher 1992.** The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 50, 221-226.
23. **Faix, O., K. Németh 1988.** Monitoring of wood photodegradation by DRIFT-spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff* 46, 112.
24. **Faix, O., O. Beinhoff 1988.** FTIR spectra of milled wood lignins and lignin polymer models (DHP's) with enhanced resolution obtained by deconvolution. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 8 (4), 505-522.

25. **Feist, W. C., E. A. Marz 1978.** Comparison of outdoor and accelerated weathering of unprotected softwoods. *Forest Prod. J.* 28 (3), 38-43.
26. **Forsskühl, I., J. Janson 1992.** Sequential treatment of mechanical and chemimechanical pulps with light and heat. Part 2. FTIR and UV-VIS absorption-scattering spectra. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 7 (2), 48-54.
27. **Gibson D. G., R. L. Krahmer 1985.** Early detection of brown rot decay in Douglas-fir and southern yellow pine by infrared spectrophotometry. *Wood and Fiber Science* 1 (4) 522-528
28. **Griffith, P.** *Transform Techniques in Chemistry*, Heyden and Sons, London, 1978.
29. **Gronholz, J., W. Herres,** „Understanding FT-IR Data Processing”, combined reprint of Huethig Publishers, Instruments and Computers, 1, 1984 and 3, 1985.
30. **Harrick, N. J. 1962.** Use of Total Internal Reflection to Measure Film Thickness and Surface Reliefs. *Journal of Applied Physics* 33 (9), 2774-
31. **Harrington, H. K. J., H. G. Higgins, A. J. Michell 1964.** Infrared spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell and *Pinus radiata* D. Don. *Holzforschung* 18, 108-113.
32. **Hess C. L. 1952.** An investigation of the homogeneity of isolated native Black spruce lignin. *Tappi* 35(7) 315-319
33. **Hofmann T., Albert L., Rétfalvi T., Bányai É., Visiné Rajczi E., Börcsök E., Németh Zs., Koloszar J., Varga Sz., Csepregi I. 2002.** A peroxidáz és a polifenol-oxidáz enzimek aktivitásának sugárirányú vizsgálata az álgesztes bükkben (*Fafus sylvatica* L.) NyME Kémiai Intézet Tudományos Ülése (november 7.) 102-106.
34. **Hofmann T., Albert L., Rétfalvi T. 2004.** Quantitative TLC Analysis of (+)-Catechin and (-)-Epicatecin from *Fafus sylvatica* L. with and without Red Heartwood *Journal of Planar Chromatography* 17, 350-354.
35. **Hon, D. N.-S. 1983.** Weathering reactions and protection of wood surfaces. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium* 37, 845-864.
36. **Hon, D. N.-S. 1988.** Surface chemistry of oxidized wood Tenth Cellulose Conference Syracuse 1401-1427
37. **Hon, D. N.-S. 1994.** Degradative effects of ultraviolet light on wood surface quality. *Wood and Fiber Science* 26 (2), 185-191.
38. **Hon, D. N.-S., S.-T. Chang 1984.** Surface Degradation of Wood by Ultraviolet Light. *Journal of Polymer Science* 22, 2227-2241.

39. **Hon, D. N.-S., S.-T. Chang 1985.** Photoprotection of wood surfaces by wood-ion complexes. *Wood and Fiber Science* 17(1) 92-100
40. **Hon, D. N.-S., W. C. Feist 1986.** Weathering characteristics of hardwood surfaces. *Wood Science and Technology* 20, 169-183.
41. **Horn, B. A., J. Qiu, N. L. Owen, W. C. Feist 1994.** FT-IR Studies of Weathering Effects in Western Redcedar and Souther Pine. *Applied Spectroscopy* 48(6),662-668
42. **Kalnins, M. A. 1966.** Surface characteristics of wood as they affect durability of finishes. Part II. Photochemical degradation of wood. U.S. Forest Service Research Paper FPL 57, 23-61.
43. **Kalnins, M. A. 1984.** Photochemical Degradation of Acetylated, Methylated, Phenylhydrazine-Modified, and ACC-Treated Wood. *Journal of Applied Polymer Science* 29, 105-115.
44. **Kauppinen, J. K., D. J. Moffat, D. G. Cameron, H. H. Mantsch 1981.** *Anal. Chem.* 53, 1454.
45. **Kimura, F., T. Kimura, D. G. Gray 1995.** A Kinetic Analysis of the Changes in Infrared Spectra of Mechanical Pulps During Irradiation. *Holzforschung* 49 (2), 173-178.
46. **Kovács István - Szőke József,** *Molekulaspektroszkópia, Akadémiai Kiadó, Budapest 1987.*
47. **Kratzl, K., H. Tshamler 1952.** Infrared spectra of wood and insoluble lignins. *Monatshefte für Chemie* 83 (3), 786-791. U.S. Forest Prod. Lab., Transl. No.108.
48. **Kubelka, P. 1948.** New contributions to the optics of intensely light-Scattering materials *J.O.S.A.* 38 (5) 448-457
49. **Kubelka, P., F. Munk 1931.** Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik.* 593-601.
50. **MacLeod, I. T., A. D. Scully, K. P. Ghiggino, P. J. A. Ritchie, O. M. Paravagna, B. Leary 1995.** Photodegradation at the wood-clearcoat interface. *Wood Science and Technology* 29, 183-189.
51. **Marchessault, R. H. 1962.** Application of infrared spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides. *Pure Appl. Chem.* 5, 107-129.
52. **Marton J., H. E. Sparks 1967.** Determination of lignin in pulp and paper by infrared multiple internal reflectance. *Tappi* 50 (7) 363-367

53. **Michell, A. J. 1988/a.** Infra-red Spectroscopy Transformed–New Applications in Wood and Pulping Chemistry. *Appita Journal* 4 (5), 375-380.
54. **Michell, A. J. 1988/b.** Note on a Technique for Obtaining Infrared Spectra of Treated Wood Surfaces. *Wood and Fiber Science* 20 (2), 272-276.
55. **Michell, A. J. 1988/c.** Second derivative FTIR spectra of woods. Proceedings of the Tenth Cellulose Conference, Syracuse, 1988. 995-1009.
56. **Molnár S.** Faanyagismeret, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest 1999.
57. **Németh K.** A faanyag degradációja. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest, 1998. 38.
58. **Németh K.** Faanyagkémia Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest, 1997.
59. **O'Brian, R. N., K. Hartman 1969.** Infrared Spectra of Wood Surfaces by Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, T122-124.
60. **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 (DRIFT). *Journal of Wood Chemistry and Technology* 9 (1), 105-122.
61. **Pandey, K. K., D. P. Khali 1998.** Accelerated Weathering of Wood Surfaces Modified by Chromium Trioxide. *Holzforschung* 52 (5), 467-471
62. **Pandey, K. K., K. S. Theagarajan 1997.** Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz als Roh- und Werkstoff* 55, 383-390.
63. **Papp, G., E. Barta, E. Preklet and L. Tolvaj 2004.** Using DRIFT technique to monitor the wood degradation caused by UV laser Workshop within COST action E-18, High Performance Wood Coatings (16-17 February) Copenhagen, Denmark
64. **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 *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 163, 187-192
65. **Papp, G., L. Tolvaj, E. Barta 1999.** Changes in DRIFT Spectra of Silver Maple and Lignin Extracted From the Same Wood Caused by 248,5 nm Laser. Proceedings of the 4th ICWSF, High Wycombe
66. **Pataki, K. M. 1981.** Az ultraviola napsugárzás és hatásai. Az Országos meteorológiai szolgálat kisebb kiadványai 50.

67. **Perkowitz, S. 1993.** Optical Characterization of Semiconductors. Academic Press
68. **Podgorski, L., A. Merlin, X. Deglise 1996.** Analysis of the Natural and Artificial Weathering of a Wood Coating by Measurement of the Glass Transition Temperature. *Holzforschung* 50 (3) 282-287.
69. **Schultz, T. P., W. G. Glasser 1986.** Quantitative Structural Analysis of Lignin by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Holzforschung* 40, 37-44.
70. **St-Germain, F. G. T., D. G. Gray 1987.** Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Mechanical Pulp Brightening. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 7 (1), 33-50.
71. **Taniguchi, T., H. Harada, K. Nakato 1965.** The Infrared Spectra of Wood Section and its Crystalline-sensitive Band
72. **Tolvaj L. 1991/a.** A diffúz reflexión alapuló infravörös spektroszkópia alkalmazása az át nem világítható anyagok felületi változásainak vizsgálatánál. *Erdészeti és Faipari Tudományos Közlemények, Sopron*, 1991/1. 147-155.
73. **Tolvaj L. 1991/b.** Investigation of wood photodegradation by difference DRIFT-spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49, 356.
74. **Tolvaj L. 1992.** A diffúz reflexiós spektroszkópia alkalmazása a faanyagok felületén fény-és termikus hatásra bekövetkező változások vizsgálatakor. *Kandidátusi értekezés, Sopron*
75. **Tolvaj L., O. Faix 1995.** Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. *Holzforschung* 49, 397-404.
76. **Tolvaj, L., K. Mitsui 2004.** Surface preparation and direction dependence of DRIFT spectra of wood *Applied Spectroscopy* 58 (9): 1137-1140.
77. **Tolvaj, L., E. Preklet, E. Barta, G. Papp 2001.** Dependence on light sources of the artificial photodegradation of wood Workshop within COST action E-18, High Performance Wood Coatings (18-19 June) Paris
78. **Tolvaj, L., E. Preklet, E. Barta, G. Papp 2001.** Photodegradation of wood caused by UV lasers Workshop on photodegradation of wood within COST action E-18 BRE Watford, England (23rd of November)
79. **Tóth G. és munkatársai (szerk.) 1998.** Négyjegyű függvénytáblázatok 264.
80. **Tylli, H., I. Forsskåhl, C. Olkkonen 1993.** A spectroscopic study of photoirradiated cellulose. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76, 143-149.

81. **Tyndall, J. 1881.** Proc. R. Soc. London, 31 307 E.L.Kerr, J.G.Atwood, Appl. Opt. 7 (1968) 915
82. **Williams R. S. 1983.** Effect of grafted UV stabilizers on wood surface erosion and clear coating performance. Journal of Appl. Polym. Sci. 28, 2093-2103
83. **Zavarin, E. S. J. Jones, L. G. Cool 1990.** Analysis of solid wood surfaces by diffuse reflectance infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy. Journal of Wood Chemistry and Technology 10 (4), 495-513.

Köszönetnyilvánítás

Hálával tartozom témavezetőmnek, Dr. Papp György Professzor Úrnak, aki a kutatási téma kiválasztásától egészen a dolgozat elkészültéig számtalan hasznos tanáccsal, ötlettel segítette munkámat.

Megköszönöm a Szegedi Tudományegyetem Kísérlet Fizika Intézetének dolgozóinak, hogy a lézerek használatát biztosították, és azt a sok hasznos segítséget, amelyet használatuk során nyújtottak.

Köszönöm a Szegedi Tudományegyetem Kémiai Tanszékcsoportjának Fizikai Kémiai Tanszékének, hogy az infravörös spektroszkópiás mérésekhez a mérőműszer használatát biztosították. Köszönöm az elemzésekhez adott sok ötletet, tanácsot, melyek megkönnyítették munkámat.

Szeretnék köszönetet mondani minden munkatársamnak, a Nyugat-Magyarországi Egyetem Fizika Intézetének dolgozóinak, akik mindvégig támogattak munkám során.

Köszönettel tartozom családomnak a rengeteg türelemért, önzetlen segítségükért, és a biztatásért.