

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

BARTA EDIT

Nyugat-Magyarországi Egyetem
Soproni Egyetemi Karok

2002

Barta Edit

A FAANYAG ULTRAIBOLYA LÉZERFÉNNYEL
ELŐIDÉZETT FOTODEGRADÁCIÓJÁNAK
INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIÁS VIZSGÁLATA

Doktori (Ph.D.) értekezés

Témavezető:
Dr. Papp György
intézetigazgató egyetemi tanár

Nyugat-Magyarországi Egyetem

2002

**A FAANYAG ULTRAIBOLYA LÉZERFÉNNYEL ELŐIDÉZETT
FOTODEGRADÁCIÓJÁNAK INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIÁS VIZSGÁLATA**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Barta Edit

Készült a Nyugat-Magyarországi Egyetem Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola
Faanyagtudomány (F1 jelű) programja keretében

Témavezető: Dr. Papp György

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el.

Sopron

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Első bíráló (Dr.) igen /nem

.....

Második bíráló (Dr.) igen /nem

.....

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

Sopron

.....
a Bírálóbizottság elnöke

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

.....
Az EDT elnöke

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. A téma tudományos előzményei	3
2.1. A fény behatolása a faanyagba	3
2.2. A faanyag besugárzása ultraibolya fénnel	5
2.3. A fotodegradáció vizsgálata infravörös spektroszkópiával	8
3. Kísérleti módszer	14
3.1. Mintakészítés	14
3.2. A minták besugárzása ultraibolya lézerténnel	16
3.3. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok	18
4. A besugárzás hatására létrejövő abszorpcióváltozások a DRIFT-spektrumban	23
4.1. Fenyőfélék	25
4.1.1. A 3800-2500 cm^{-1} közötti tartomány változása	25
4.1.2. Az 1850-850 cm^{-1} közötti tartomány változása	30
4.2. Lombos fák	40
4.2.1. A 3800-2500 cm^{-1} közötti tartomány változása	40
4.2.2. Az 1850-850 cm^{-1} közötti tartomány változása	42
5. A spektrumban létrejövő abszorpcióváltozások energiafüggése	50
5.1. A 3800-2500 cm^{-1} közötti tartomány változása	50
5.2. Az 1850-850 cm^{-1} közötti tartomány változása	54
5.3. Az energiafüggési vizsgálatok összefoglalása	66
6. Az új tudományos eredmények összefoglalása	69
7. Javaslatok az értekezés eredményeinek hasznosítására, további kutatásra . . .	74
Felhasznált irodalom	75
Függelék	82
1. A faanyag besugárzása ultraibolya fénnel – részletes irodalmi összefoglaló	82
2. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok – részletes irodalmi összefoglaló . . .	85
Köszönetnyilvánítás	96

1. Bevezetés

A fa kedvező esztétikai és mechanikai tulajdonságai miatt régóta használt ipari alapanyag. Dekorativitása, könnyű megmunkálhatósága és tartóssága teszi kedvelté évszázadok óta az ember számára a faanyagot. Napjainkban egyre több helyen használják épületek külső és belső díszítő és funkcionális elemeként, kerítésként, bútorként. Ugyanakkor a szabadba kitett faanyag azon tulajdonságai, amelyeknek esztétikai vonzerejét köszönheti (rajzolat, szín), hamar megváltoznak. A felület elszürkül, érdessé válik, kiszákkásodik. De nemcsak dekoratív jellegéből veszít, mechanikai tulajdonságai, elsősorban a szilárdsági jellemzői is romlanak, ennek folytán csökken a terhelhetősége, ami a felhasználási lehetőségeket korlátozza. Mindezeket a változásokat, amelyeket a szabadba kitett faanyag elszenved, összefoglalóan degradációs folyamatoknak nevezzük. Ezek vizsgálata fontos a faanyag védelme szempontjából. Csak a folyamatok pontosabb megismerése révén válik lehetővé olyan védőszerek kifejlesztése és tesztelése, amelyek lassítják a degradációt, tovább megőrizve a faanyag minőségét, természetes színét.

A degradációs folyamatokat több tényező is befolyásolja: napsugárzás, hőmérsékletingadozás, csapadék, gomba- és rovarkárosítások. Bár hatásukat együttesen fejtik ki, az ellenük való védekezés különbözőképpen történik, ezért célszerű egymástól elkülönítve vizsgálni ezeket. Az időjárási tényezők faanyagra gyakorolt degradáló hatását néhány évtizede kezdték vizsgálni. Ezek a folyamatok a természetben nagyon lassan játszódnak le, a megfigyelésekhez évek kellenek, ezért gyakran mesterségesen teremtenek olyan körülményeket, amelyek a természetes napsugárzást és csapadékot utánozva felgyorsítják a folyamatokat. Megállapították, hogy a faanyag degradációjáért elsősorban a napsugárzás ultraibolya komponense a felelős. Megindultak a kutatások az ultraibolya fotodegradáció megismerésére. Mesterséges fényforrásokat, xenon- és higanygőzlámpákat alkalmaznak a megfelelően előkészített faminták ultraibolya fénnel történő besugárzásához, majd a faanyag károsodását többféleképpen detektálják: a szemmel is látható elszíneződést színméreessel, a sejtek roncsolódását elektronmikroszkóppal, a végbement kémiai változásokat színképelemzéssel tanulmányozzák. Mérik a szilárdsági jellemzők változását, a felület kopását, a minta tömegének csökkenését.

A minták besugárzása hagyományos UV fényforrásokkal még mindig túlságosan hosszú időt vesz igénybe egy-egy kísérletsorozat elvégzésénél, és nem biztosítja azt, hogy a faanyag felületére csak az ultraibolya fény jusson.

A nagyenergiájú UV-lézerek megjelenése lehetővé tesz egy másfajta besugárzási módot, mely az eddigieknél sokkal gyorsabb. Jelen munkámban elsődleges célul tűztem ki egy olyan új vizsgálati módszer ismertetését, amely azon alapul, hogy a hagyományos UV-sugárzók helyett impulzuszéret használok a faanyag besugárzására. A lézer jól meghatározott hullámhosszú fényt bocsát ki, és a mintára jutó energia pontosan mérhető. Így lehetőség nyílik arra, hogy tisztán az ultraibolya fény hatására létrejövő fotodegradációt vizsgáljuk, elkülönítve a látható és az infravörös tartomány hatásától. A hullámhossz, az impulzusenergia és a besugárzási idő változtatásával pedig e három paraméter elkülönített hatása is tanulmányozhatóvá válik.

Azáltal, hogy az impulzuszéret néhány nanoszekundum alatt juttatja a faanyag felületére azt az energiamennyiséget, amelyet a Nap vagy az annak hatását szimuláló folytonos sugárzású hagyományos UV fényforrások néhány perc vagy óra alatt, számos olyan hatás fellépésével is számolni kell, melyek az eddigi vizsgálatok során nem jelentkeztek. Ezért az általam kidolgozott besugárzási módszer nem a hagyományos UV sugárzókkal végzett kísérletek gyorsabb és pontosabb változata, hanem egy alternatív lehetőség az ultraibolya fotodegradáció tanulmányozására. Ezt szem előtt tartva munkám második célja az, hogy a lézerrel besugárzott faanyag infravörös színekében bekövetkezett abszorpcióváltozásokat vizsgáljam, és az eredményeket összehasonlítsam a hagyományos módon besugárzott minták színeképváltozásával, rámutassak arra, hogy mely változások egyeznek meg, és melyek térnek el a korábbi kísérletek során megfigyeltektől.

A harmadik célkitűzés a degradáció energiafüggésének tanulmányozása, melynek során a beállított kísérleti paraméterek közül kizárólag a faanyag felületére jutó energiamennyiséget változtatva vizsgálom a minta színeképváltozásokat.

Negyedik célja kutatásaimnak az, hogy a tűlevelű és a lombos fafajok pásztainak színeképváltozásokat összehasonlítsam, megállapítsam, melyik fafaj, illetve melyik pászta a legellenállóbb az ultraibolya fotodegradációval szemben.

2. A téma tudományos előzményei

2.1. A fény behatolása a faanyagba

Bár a faanyag degradációja sok környezeti tényező függvénye, a fotokémiai reakciók energiaigénye azt mutatja, hogy a Földet érő napfény legrombolóbb hatású komponensei az ultraibolya tartományba esnek (*Derbyshire és Miller 1981*).

Ahhoz, hogy fotokémiai reakció játszódjon le, először a rendszer valamely részének el kell nyelnie a fényt (*Hon 1983*). Az elnyelt energia a kötések felszakadását okozza a fa alkotórészeinek molekuláiban, ami szabad gyökök keletkezését eredményezi. Ezek az elsődleges fotokémiai termékek aktív centrumai a további kémiai reakcióknak, amelyek kromofór csoportok (pl. karbonil-, karboxilcsoportok) keletkezéséhez vezetnek (*Hon 1983*). Ezek a kémiai változások maguk után vonják a faanyag spektrális változását. Ez teszi lehetővé a fotodegradációnak a színek segítségével történő detektálását, nyomon követését.

Mivel a fotokémiai reakciót megelőzi a fény elnyelése, ezért fontos a fotodegradáció szempontjából a kromofór csoportok elhelyezkedése, koncentrációja. A faanyag különböző alkotóelemei (a cellulóz, a lignin és a hemicellulóz) nem egyformán nyelik el a fényt. A tiszta cellulózban 340 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fény hatására csak oxigén jelenlétében indul meg lassú degradáció. Gyorsabb a gyökképződés oxigén jelenlétében 280 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fénysugárzás hatására. A legintenzívebb a bomlás 254 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fény esetében. Ez azt jelenti, hogy a cellulóz a napfény hatására csak kismértéken degradálódik. A lignin általában csak 350 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fényre érzékeny. Fotodegradációja bekövetkezhet 400 nm-nél hosszabb hullámhosszúságú fény hatására is (*Németh 1998. 53-54. old.*). Az alkotóelemekhez kapcsolódó fafelszínhez közeli kromofór csoportok miatt a beeső fény gyorsan elnyelődik, nem képes keresztülhatolni a fán. Ezért a fotodegradáció csupán felületi jelenség (*Hon 1983*).

Számos szerző tanulmányozta a fény behatolási mélységét a faanyagba. *Browne és Simonson (1957)* megmutatták, hogy az infravörös fény mélyebbre hatol, mint a látható, míg az UV fény behatolási mélysége elhanyagolható. A *Pinus ponderosa* és a *Sequoia sempervirens* minták elszíneződéséből azt állapították meg, hogy a látható fény 2540 μm -ig képes behatolni a fába.

Hon és Iffu (1978) négyféle fenyő radiális és tangenciális metszetének segítségével tanulmányozták a 190-700 nm-es hullámhosszúságú fény behatolási mélységét. Megállapították, hogy az UV fény 75 μm -nél, a látható pedig 200 μm -nél nem hatol mélyebbre. Méréseikből arra következtettek, hogy a *Browne és Simonson (1957)* által tapasztalt elszíneződést 2540 μm -es mélységben nem lehet közvetlenül a behatoló fény hatásának tulajdonítani. Az ilyen mélységben keletkező kromofór csoportok másodlagos reakciók eredményeként jönnek létre. Azt állapították meg, hogy elsősorban a faanyag felületén lévő aromás vegyületek nyelik el a fényt, majd az elnyelt energia disszipálódik, átadódik olyan mélyebben levő molekuláknak, amelyek nem nyelnek el fényt. Továbbá a keletkezett szabad gyökök magas energiájúak, ezért láncreakciókat indítanak el, melyek során ők maguk stabilizálódnak, de új szabad gyökök is létrejönnek, s azok a mélyebb rétegekben elszíneződést idéznek elő (*Hon 1983*).

Hon és Chang (1984) különböző vastagágú fametszeteken tanulmányozták az ultraibolya fény hatására létrejövő fotokémiai reakciók mélységét. Megállapították, hogy az ultraibolya fény 80 μm -nél mélyebbre nem hatol a faanyagba.

Horn és munkatársai (1994) fény és víz hatására bekövetkező degradáció hatásának mélységét vizsgálták spektroszkópiai módszerekkel. Azt tapasztalták, hogy a különböző anatómiai irányokban kivágott metszetekben a hatás behatolási mélysége különböző. Legmélyebbre a keresztmetszeten keresztül hatol, míg a radiális metszeten a kezelés hatása hamar lecseng. Méréseik szerint fotokémiai reakciók 200 μm -nél mélyebben nem játszódnak le 300 órás besugárzás esetén.

Ezek a vizsgálatok egyértelműen azt mutatják, hogy a fotodegradációs folyamatok a faanyagnak csak egy vékony felületi rétegére korlátozódnak.

A fotodegradációs vizsgálatok két részből állnak. Az első rész magának a folyamatnak az előidézése, tehát a faanyagnak a fénnel való megvilágítása. A második rész a fény hatására lejátszódó folyamatok detektálása és értékelése. Ezért célszerű az eddigi kutatásokat ennek megfelelően csoportosítani. A következő oldalakon röviden összefoglalom azt, hogy az ez idáig alkalmazott besugárzási módszerek milyen problémákat vetnek fel a mérés elvégzésének pontosságára, egyszerűségére vonatkozóan; hogyan fejlődtek a faanyag infravörös spektrumának vizsgálati módszerei, más szerzők mely elnyelési sávoknál tapasztaltak változást az infravörös spektrumban, milyen következtetéseket vontak le. A besugárzási módszerek, megfigyelések és következtetések

publikációnkénti leírását a *Függelék* időrendiséget is figyelembe vevő részletes irodalmi összefoglalója tartalmazza.

2.2. A faanyag besugárzása ultraibolya fénnel

A faanyag UV fénnel való besugárzása alapvetően kétféleképpen történhet: természetes körülmények között, a napfény felhasználásával, és mesterséges körülmények között, különböző UV lámpák segítségével. A természetben a degradációs folyamatok lassan mennek végbe, ezért vizsgálatukhoz hosszú idő szükséges. Továbbá az UV fény hatására az egyéb környezeti tényezők (hőmérséklet, csapadék, gombakárosítás, légszennyezettség) hatása is ráakad. A mesterséges úton történő besugárzással egyrészt a degradációs folyamatokat fel lehet gyorsítani, másrészt lehetővé válik az egyes tényezők hatásának egymástól elkülönített vizsgálata. A szakirodalomban mindkét besugárzási formára találunk példát, melyeknél a kísérleti körülmények megvalósítása széles skálán mozog.

A természetbe kitett faanyag degradációjának tanulmányozása általában 5-12 hónapot vesz igénybe (*Derbyshire és Miller 1981, Hon és Feist 1986, MacLeod és munkatársai 1995*). Ezek során a kísérleti körülményeket (földrajzi és időjárási jellemzők) pontosan feljegyezték (*Derbyshire és Miller 1981, Evans és munkatársai 1992, 1996*). Abból a célból, hogy a napsugárzásnak csak bizonyos hullámhossz tartományba eső komponenseinek hatását vizsgálhassák, különböző szűrőkön keresztül engedték a fényt a minta felületére (*Derbyshire és Miller 1981, MacLeod és munkatársai 1995*). A publikációk tanúsága szerint a mintára jutó fény legnagyobb része 320 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú komponensekből állt, tehát egy kevés ultraibolya komponens mellett elsősorban a látható és az infravörös fény hatásának tanulmányozására nyílt így lehetőség. A mintára jutó fény energiájára vonatkozóan a legtöbb esetben nem találunk utalást. Csak kevés publikáció foglalkozik ezen paraméter pontosabb meghatározásával (*Derbyshire és munkatársai 1995, 1996, 1997*). Mivel a természetes kitettség esetén túlságosan sok a befolyásoló tényező (csapadék, hőmérséklet, légnedvesség stb.), így a degradáció mértéke energiafüggésének vizsgálatára nincs lehetőség.

A mesterséges körülmények között végrehajtott besugárzásnál a leggyakrabban használt fényforrás a higanygőz- és xenonlámpa. A mintára jutó fény

hullámhossztartománya változatos. A legtöbb esetben a szerzők megadják, hogy mely hullámhosszaknál nagyobb a lámpa által kibocsátott fény hullámhossza. Ez általában 220 nm (*Hon és munkatársai 1985, Hon és Chang 1984, Hon és Feist 1986, Hon 1988, 1994*), illetve 300 nm (*Podgorski és munkatársai 1996*). Vagy pedig megadják a fényforrás teljes hullámhossztartományát: 300-410 nm, 365 nm-es kiugró csúccsal (*Kalinins 1966, 1984*); 222-1367 nm (*Chang és munkatársai 1982*); 290-600 nm (*Dirckx és munkatársai 1987/a, 1987/b*); 300-800, 300-400 nm (*Derbyshire és munkatársai 1995, 1996, 1997*). *Anderson és munkatársai (1991/b), Horn és munkatársai (1994)* valamint *Denes és Young (1999)* a természetes napfényhez hasonló fényt kibocsátó xenonlámpát alkalmaztak a besugárzás során. Az ultraibolya fotodegradáció tanulmányozásához *Tolvaj (1991/a, 1991/b)* szűrőket alkalmazott, melyek csak a 280-380 nm hullámhosszú fényt engedték a minta felületére.

A publikált kísérletekben a besugárzás időtartama néhányszor tíz órától (*Kosiková és Tolvaj 1998/a, 1998/b, Pandey és Khali 1998*) egészen 2400 óráig terjed (*Arnold és munkatársai 1991, Anderson és munkatársai 1991/b, Horn és munkatársai 1994, Feist és Marz 1978*).

A hagyományosan használt mesterséges fényforrások segítségével a faanyag ultraibolya fotodegradációja csak nehézkesen tanulmányozható. A mintára jutó fény a legtöbb esetben nem az UV tartományba eső komponenst is tartalmaz. Emiatt a besugárzási kamra illetve a minta felülete melegszik, ami azt eredményezi, hogy a fotodegradáció hatására jelentős hődegradáció is rakódik. Ennek elkerülésére hűtötték a kamrákat (*Chang és munkatársai 1982, Hon és Chang 1984, Hon és Feist 1986, Hon 1988*). A publikációk nagy része megadja a jól kontrollálható kamrahőmérsékletet (30-50 °C), de a minta felszínének hőmérsékleti viszonyaira legfeljebb becsléseket találunk. Bár a mesterséges körülmények jelentősen felgyorsították a kezelési időt, a besugárzások így is több száz sőt ezer órát vettek igénybe.

A mintára jutó energia sem mérhető pontosan. Erre a mennyiségre a fényforrás teljesítményének vagy spektrális teljesítményének (*Kalinins 1966, Chang és munkatársai 1982, Podgorski és munkatársai 1996*), a minta-lámpa távolságának (*Chang és munkatársai 1982, Hon és munkatársai 1985*) és a besugárzás időtartamának megadásával utalnak a szerzők. Pontosabb becslést tesz lehetővé a fénytelsítmény-sűrűségnek megadása a minta helyén (*Tolvaj 1991/a*). Mivel a minta felületére jutó energiamennyiség mérése nehézségekbe ütközik, az abszorpcióváltozásokat nem az elnyelt energia, hanem a besugárzás időtartamának függvényében mérték (*Anderson és munkatársai 1991/b, Horn*

és munkatársai 1994, Dirckx és munkatársai 1987/a, 1987/b, Hon és Feist 1986, Hon 1983, Tolvaj és Faix 1995).

A szakirodalom áttekintése során három alapvető probléma vetődik fel: a besugárzás mind a természetes, mind a mesterséges kísérleteknél túlságosan hosszú időt vesz igénybe; nem tanulmányozható tisztán az ultraibolya fény hatása; a mintára jutó energia nem mérhető pontosan. E három problémára kínál megoldást az általam kidolgozott besugárzási módszer.

Nem találtam olyan publikációt, amelyben lézert használtak volna az ultraibolya fény előállítására fotodegradációs vizsgálatokhoz. Más kutatási célokra alkalmaztak már UV-lézert fával kapcsolatban. *Seltman (1995)*, *Stehr és munkatársai (1998)* valamint *Sandberg (1999)* az UV lézert arra használták, hogy a fa felületéről eltávolítsák a roncsolódott sejteket, feltárják egy mélyebb réteg ép sejtjeit, előkészítve ezzel a mintát a mikroszkópos vizsgálatokhoz. *Wu és Seltman (1998)* a csiszolópapírral és UV-lézerrel feltárt felület mikrostrukturális részleteit hasonlították össze. A roncsolódott felületi réteg eltávolításához 248 nm-es hullámhosszon sugárzó kripton-fluorid excimer lézert használtak, amely másodpercenként tíz 350 mJ energiájú 20 ns időtartamú impulzust bocsátott ki a minta felületén egyetlen pontra fókuszálva. Ezekkel az impulzusokkal végigpásztázták a minta felületét, majd az alatta megjelenő ép réteget elektronmikroszkóppal vizsgálták. Megállapították, hogy lézeres kezelés után jobban látszanak a mikrostrukturális részletek, mint a csiszolópapírral való kezelés után. Ugyanakkor rámutattak arra, hogy az UV-lézer nem csak a roncsolódott felületi réteget távolítja el, hanem változásokat okoz az alatta fekvő eredetileg ép rétegben is. Károsítja a gödörkéket és a sejtfa több rétegét is, elsősorban a korai pásztában. Érdekes fűrészfogas szerkezetet figyeltek meg a késői pásztában, amelyet a lézert fény és az anyag kölcsönhatásának tulajdonítottak, ugyanis az egyes fűrészfogak távolsága nagyjából megfelelt annak a távolságnak (0,1 mm), amellyel a mintatartó két lézert impulzus beérkezése közben elmozdult.

A világon elsőként használtam UV-lézert a faanyag fotodegradációjának vizsgálatához (*Barta és munkatársai 1998/a, 1998/b, 1999*). A minták besugárzásához 248.5 nm-es hullámhosszon sugárzó kripton-fluorid excimer lézert alkalmaztam, 10 impulzus/másodperc impulzusfrekvenciával. Jelentős különbség volt azonban, hogy a fénynyalábot divergenssé tettem, hogy a fényimpulzusok a minta teljes felületét ériék, és az energia egy részét energiaszűrő nyelte el. Így a mintára 20 mJ energia jutott impulzusonként.

2.3. A fotodegradáció vizsgálata infravörös spektroszkópiával

Kezdetben a fotodegradációs vizsgálatok legnagyobb része a cellulózra, kisebb része a ligninre vonatkozott (*Kalinins 1966*). A komplett faanyag fotodegradációját az 1960-as évek közepétől kezdték kutatni. Az UV besugárzás eredményeként létrejövő változásokat sokféleképpen vizsgálták. Az infravörös spektroszkópián kívül leggyakrabban alkalmazott módszerek: degradációs termékek (CO_2 , CO , H_2) mennyiségi meghatározása (*Kalinins 1966*), a felületi réteg kopásának mérése (*Feist és Marz 1978*, *Arnold és munkatársai 1992*), mikrobiológiai és szilárdságtani jellemzők változásának mérése (*Derbyshire és Miller 1981*, *Derbyshire és munkatársai 1995*, *1996*, *1997*), a fafelület színváltozásának mérése (*Derbyshire és Miller 1981*, *Hon 1983*, *Hon és Feist 1986*, *Tolvaj és Faix 1995*), anatómiai változások vizsgálata elektronmikroszkóppal (*Derbyshire és Miller 1981*, *Chang és munkatársai 1982*, *Hon 1983*, *Hon és Feist 1986*, *Hon 1988*, *Denes és Young 1999*, *Sandberg 1999*), súlycsökkenés mérése (*Evans és munkatársai 1992*).

Eleinte a széleskörű vizsgálatokat leíró publikációk az infravörös spektroszkópiát ritkán alkalmazták a degradáció során bekövetkező változások követésére, ez a módszer csak kis szerepet kapott a többi mellett. Ez érthető is, hiszen az át nem világítható faanyag spektroszkópiai vizsgálata a kezdetleges technikák tökéletlensége miatt mindössze fél évszázados múltra tekint vissza. A faanyag első IR spektrumát *Kratzl és Tshamler* vették fel 1952-ben. A kutatásoknak a kezdeti szakaszában a színeképet transzmissziós technikákkal vették fel, és vagy a transzmittanciát, vagy az ebből számított abszorbanciát ábrázolták a hullámszám függvényében. A nem átlátszó faanyag esetében erre két módszer terjedt el. Az egyik a nagyon vékony fametszetek alkalmazása, a másik az alkáli-halogenid pasztillás módszer. Az előzőnél olyan vékony (5-30 μm) mintákat vágnak a vizsgálandó fából, amelyen az infravörös fénysugár képes áthatolni. Az utóbbinál a famintát porítják, és viszonylag nagy mennyiségű alkáli-halogenid, többnyire kálium-bromid porral keverik össze, pasztillává préselik, és azt világítják át. Gyakran a mikrométeres nagyságrendű vékony metszeteket is KBr-ba ágyazzák, hogy a minta felületén fellépő szóródást elkerüljék.

A faanyag színeképeiben az elnyelési sávok azonosítása empirikus megfigyelések alapján történt. A kémiai vegyületek elnyelési sávjainak ismeretében a faanyag és

összetevői (elsősorban a lignin, a cellulóz és a hemicellulóz) színekében a sávokat hozzárendelték a megfelelő kémiai kötésekhez, csoportokhoz. Ez nem könnyű feladat, mert még egy viszonylag egyszerű molekulának is sok rezgési energiaállapota lehet; egy bonyolultabb polimer rendszernek (mint pl. a fa) még bonyolultabb a spektruma, mert különböző egymást átfedő sávok összességéből áll, amelyeket nehéz különválasztani. A faanyag színekében az elnyelési sávokat először *Marchessault* rendelte hozzá a megfelelő kémiai csoportokhoz 1962-ben. 1964-ben *Harrington és munkatársai* az *Eucalyptus regnans* és a *Pinus radiata* spektrumát tanulmányozva további sávokat azonosítottak.

A transzmissziós technikákkal felvett színeképek a faanyag egész térfogatáról nyújtanak információt, nem a felületéről. A faanyag ultraibolya fénnel történő degradációja és a legtöbb kezelés viszont a felületen idéz elő változásokat. A felület spektroszkópiai tanulmányozásában jobbak a reflexiós technikák, amelyek a fény visszaverődésén alapulnak. Az 1960-as évektől kezdődően a korai időszakban legtöbbször használt reflexiós technika az ATR (attenuated total reflection = gyengített teljes visszaverődés) illetve az FMIR (frustrated multiple internal reflection = kényszerített sokszoros belső visszaverődés) volt (*Michell 1988/a*). A vizsgálandó anyagból két mintát egy magas törésmutatójú kristály egymással szemközti két oldalához préselik. A beérkező infravörös sugár a kristály és a minta határfelületéhez a teljes visszaverődés határszögénél nagyobb beesési szöggel érkezik, és mint tükröző felületről visszaverődik. A sugárzás kis mennyisége behatol a minta felszínébe, és ott egy része elnyelődik. A behatolás mélysége több tényezőtől is függ, erre vonatkozóan *Harrick (1962)* állapított meg összefüggést. Az összefüggés alapján a $2000-600\text{ cm}^{-1}$ -es hullámszám tartományban ez $2.8-9.4\text{ }\mu\text{m}$ -es behatolási mélységet jelent (*Michell 1988/b*), így valóban a felszíni rétegről nyerhetünk információt.

A teljes visszaverődésen alapuló módszereket faanyag esetében nem alkalmazták gyakran, mert a kristály és a minta között szükséges tökéletes érintkezés az érdes felület miatt nem lehetséges (*O' Brian és Hartmann 1969*). A mérési eljárást *Michell (1988/b)* tökéletesítette: olyan két oldalán tapadós ragasztószalagot tett a prizma és a vizsgálandó minta közé, amely az egymáshoz préselés során hézagmentesen kitölti a felület egyenetlenségeiből származó üres tereket, ugyanakkor az abszorpciót nem befolyásolja.

A teljes visszaverődésen alapuló reflexiós technikák mellett értékes információt nyerhetünk a faminta felületéről diffúzan visszaverődő fény összegyűjtésével és elemzésével. A diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia elméletét viszonylag korán kifejlesztette *Kubelka és Munk (1931)*. A felületről minden irányban szóródó, visszavert

fény teljes mértékben nem gyűjthető össze, így a reflexiós színek az abszorpció mellett a szórás mértékét is tartalmazza. Az abszorpciós együttható (a) és a szórási együttható (s) csak együtt határozható meg a reflexiós színekéből ($R(\lambda)$). E három mennyiség között abban az esetben, amikor a minta kellően vastag ahhoz, hogy az infravörös fény nem hatol át rajta, fennáll az alábbi összefüggés (Kubelka-Munk összefüggés):

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

Az $\frac{a}{s}(\lambda)$ mennyiség a Kubelka-Munk függvény. Ha a szórási együttható nem, vagy csak kis mértékben függ a hullámhossztól, akkor a KM-függvény alakja jól egyezik az abszorpciós színekkel. A kísérletek szerint ez faanyag esetében teljesül (Tolvaj 1991/a).

Az elmélet korai megléte ellenére a diffúz reflexiós technikákat a hagyományos diszperziós mérőműszerek fényszegénysége és alacsony jel-zaj aránya miatt sokáig nem használták a faanyag színekélemezésére.

A Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrofotométerek megjelenése az 1970-es években nagy lendületet adott a faanyag spektroszkópiai elemzésének és a diffúz reflexiós technika alkalmazásának. A faanyagról és komponenseiről az első FTIR spektrumokat 1985-ben vették fel (Schultz és munkatársai 1985). A diffúz reflexiós infravörös Fourier-transzformációs (DRIFT) spektroszkópiát nem csak felületek elemzésére használták. Ez a módszer terjedt el a KBr-pasztillába préselt őrölt faminta vizsgálatára is (Schultz és Glasser 1986, Owen és Thomas 1989).

Az erősebb infravörös fényforrás, a nagyobb felbontás, a nagyobb jel-zaj arány újabb sávok elkülönítését tette lehetővé a faanyag színekében. A számítógépes adattárolással lehetővé vált a színek utólagos manipulálása, matematikai műveletek elvégzése rajtuk. 1988-ban *Michell (1988/c)* a faanyag és összetevői színekének a második deriváltja segítségével több egymást átfedő sávot választott szét és azonosított. *Faix és Beinhoff (1988)* az $1800-700 \text{ cm}^{-1}$ tartományban 54 önálló csúcs helyét és intenzitását írták le.

Számos publikáció foglalkozik a DRIFT spektroszkópia használhatóságával faanyag esetében (*Zavarin és munkatársai 1990, Michell 1991, Anderson és munkatársai 1991/a, Faix és Böttcher 1992*). Felhívták a figyelmet a DRIFT spektrumokban fellépő torzulásokra: az erős abszorpciós sávok közelében a maximumok értékei megváltoznak, helyei eltolódnak magasabb hullámszámok felé. Ez elsősorban az $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ -es tartományban jelentkezik. Okaként a felületről szabályosan visszaverődő fényt jelölték

meg. Ez az infravörös sugárzásnak az a része, amely anélkül verődik vissza a minta felületéről, hogy behatolna abba. A torzulások minimálisra csökkenthetők, ha a KBr-pasztillába préselt örlemény koncentrációja 1 %-nál kisebb, és az örölt részecskék mérete 25 μm -nél kisebb (Faix és Böttcher 1992). A szabad felületről felvett DRIFT spektrum torzulásai pedig a faminta felületi érdességének növelésével csökkenthetők (Zavarin és munkatársai 1990).

Megemlítendő még egy mérési lehetőség, amely a faanyag felületéről nyújt információt: a fotoakusztikus Fourier-transzformációs infravörös (FTIR-PAS) spektroszkópia. Ez a technika az 1970-es évek közepén terjedt el, de a faanyag vizsgálatára csak kevesen használták (St-Germain és Gray 1987, Pandey és Theagarajan 1997).

A néhány évtizedes móltra visszatekintő kutatások eredményeként mára viszonylag jól feltérképezték a faanyag infravörös spektrumát, azonosították az elnyelési sávokat. Természetesen a fafajok közötti és egy fafajon belül a pásztaák közötti, valamint a különböző eljárások közötti különbségek a színeképen is megjelennek. Ezek elsősorban a csúcsok intenzitásának egymáshoz való viszonyában mutatkoznak meg. Az elnyelési maximumok minden esetben hasonló helyeken találhatóak a színeképen, néhány cm^{-1} -es eltérés azonban adódhat. Például a lignin aromás gyűrűjéhez tartozó sáv 1504 és 1515 cm^{-1} között található, fafajtól és mérési eljárástól függően. Ezért az egyes elnyelési sávok helyzetét nem lehet pontosan megadni.

Mivel a faanyag legnagyobb részét lignin, cellulóz és hemicellulóz alkotja, a faanyag színeképeben ezen összetevők elnyelési sávjai szuperponálódnak (Michell 1988/a), de az egyéb járulékos anyagok (extraktanyagok) is módosítják a spektrumot (Chow 1972, Nault és Manville 1992, Ajuong és Breese 1998). Csak a faanyag spektrumának valamilyen szintű ismerete tette lehetővé azt, hogy a fotodegradációt ennek változásán keresztül tanulmányozzák.

A legjellegzetesebb változások a faanyag spektrumának ujjenyomat-tartományában figyelhetők meg (1800-800 cm^{-1}). Minden olyan cikk, amely a fotodegradáció infravörös spektroszkópiás elemzésével is foglalkozik, beszámol az 1780-1700 cm^{-1} közötti összetett sáv növekedéséről. Itt több sáv intenzitása is növekedik, a publikációk nagy része ezek közül egyet vagy kettőt említ meg. A jelenséget a nem konjugált helyzetben levő karbonilcsoportok számának növekedésével magyarázzák, mely egyaránt származhat a ligninből és a cellulózból (Hon 1983, Hon és Chang 1984, Hon és Feist 1986). A besugárzási idő növekedésével végig növekedik a sávintenzitás (Anderson és munkatársai 1991/b, Horn és munkatársai 1994), de lassuló ütemben (Tolvaj 1991/b, Tolvaj és Faix

1995). Természetes kitétség esetén a sáv kezdeti növekedését csökkenés követi (Hon és Feist 1986). Ugyanez tapasztalható mesterséges körülmények között megvalósított kísérleteknél is, ha a besugárzást – a csapadék imitálása céljából – vízzel való permetezéssel kombinálják (Hon 1983, Anderson és munkatársai 1991/b, Horn és munkatársai 1994, Tolvaj és Faix 1995, Pandey és Khali 1998). Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a faanyag felszínén levő oxidált kémiai összetevők vízzel eltávolíthatók.

Az 1650 cm^{-1} környéki hullámszám tartományban a publikációk egy része csökkenésről (Anderson és munkatársai 1991/b fenyők esetén, Tolvaj és Faix 1995 lombos fák esetén, Kosíková és Tolvaj 1998/a, 1998/b), másik része növekedésről (Anderson és munkatársai 1991/b lombos fák esetén, Pandey és Khali 1998) számol be. Szintén nem egységes a sáv változásának időbeli lefolyása. Dirckx és munkatársai (1987/a, 1987/b) először csökkenést majd növekedést, Anderson és munkatársai (1991/b) lombos fák esetén először lassú növekedést, majd a sáv eltűnését tapasztalták. Dirckx és munkatársai (1987/a, 1987/b) a csökkenést a fában kötött víz távozásával magyarázták, Anderson és munkatársai (1991/b) a nem egyértelmű változásból arra következtettek, hogy egyszerre több olyan kémiai és fizikai folyamat is lejátszódik a degradáció során, mely ezen sáv alakulását befolyásolja.

Az 1600 cm^{-1} körüli sáv változása szintén nem egyértelmű, ennek egy lehetséges magyarázata Tolvaj és Faix (1995) szerint az, hogy a konjugált karbonilcsoportok keletkezése és a lignin aromás gyűrűinek bomlása ellentétes értelemben befolyásolja a sáv alakulását; csökkenés esetén az utóbbi felülmúlja az előbbi.

Szinte minden publikáció említést tesz az 1510 cm^{-1} és az 1270 cm^{-1} környéki sávok jelentős intenzitáscsökkenéséről. Mindkettő a lignin aromás gyűrűjének karakterisztikus sávja, csökkenését a fény hatására lejátszódó lignindegradációnak tulajdonítják. Az 1510 cm^{-1} -es sáv bizonyos besugárzási idő elteltével teljesen eltűnik a faanyag spektrumából (Pandey és Khali 1998, Horn és munkatársai 1994, Anderson és munkatársai 1991/b, Hon 1983). Ezen sáv intenzitáscsökkenését használták fel degradációs kísérleteikben Evans és munkatársai (1996) a felület lignintartalma csökkenésének kvantitatív meghatározásához. Megállapították, hogy hatnapos természetes kitétség hatására a minták felülete csaknem teljesen elvesztette lignintartalmát.

Az $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ -es tartomány abszorpciós változásait illetően nem ír egységesen a szakirodalom. Hon és Chang (1984) valamint Dirckx és munkatársai (1987/a, 1987/b) a cellulóz színképében nem találtak változást ebben a tartományban, míg a lignin színképében csökkenés mutatkozott. Ebből arra következtettek, hogy ultraibolya fény

hatására elsősorban a fa felületének ligninje degradálódik, míg a cellulóz kevésbé károsodik. *Anderson és munkatársai (1991/b)* mind a fenyőfélék, mind a lombos fák esetén intenzitásnövekedést tapasztaltak. *Tolvaj és Faix (1995)* 1200-1100 cm^{-1} között csökkenést, 1100 cm^{-1} alatt növekedést figyeltek meg. Az előbbit az éterkötések felhasadásának és az hidroxilcsoportok csökkenésének tulajdonították, az utóbbit az aromás gyűrűk felszakadásával keletkező nem aromás vegyületek relatív növekedésével magyarázták. *MacLeod és munkatársai (1995)* a faanyag színképében a cellulózhoz tartozó sávok relatív intenzitásnövekedéséből arra következtettek, hogy a lignin bomlástermékeit a csapadék kimossa a felületről, aminek eredményeképpen a felület cellulózban gazdagabb lesz, így az elnyelési sávjainak a ligninsávokhoz viszonyított intenzitása növekedik. *Kosíková és Tolvaj (1998/a, 1998/b)* a lignin színképében csökkenést tapasztaltak.

Viszonylag keveset foglalkozik a szakirodalom az ujjlennyomat-tartománynál magasabb hullámszámú sávok, az OH- és a CH_n -régió változásaival. Az OH-régióban (3700-3050 cm^{-1}) csökkenésről írnak (*Dirckx és munkatársai 1987/a, 1987/b, Tolvaj és Faix 1995*), míg a CH_n -régió elnyelési sávjai (3000-2800 cm^{-1}) nem változnak jelentősen (*Ostmeyer és munkatársai 1989, Forsskåhl és Janson 1992, Kosíková és Tolvaj 1998/a, 1998/b*).

Bár a faanyag degradációjában az UV fény játssza a döntő szerepet, a folyamatokat számos más tényező is befolyásolja. Az oxigén jelenléte felgyorsítja az 1700-1780 cm^{-1} közötti növekedést és az 1510 cm^{-1} környéki csökkenést, míg hiánya lelassítja (*Dirckx és munkatársai 1987/a, 1987/b*). A csapadék hatásáról már esett szó (az 1700-1780 cm^{-1} közötti intenzitásnövekedést csökkenés követi, és az 1510 cm^{-1} -es sáv intenzitáscsökkenése felgyorsul). A fényvel együtt alkalmazott savas kezelés (savas esők imitálása) felgyorsítja az 1735 cm^{-1} körüli sáv növekedését és az 1510 cm^{-1} -es sáv csökkenését (*Horn 1994*).

Különbségek tapasztalhatók a fenyőfélék és a lombos fák, a kis és a nagy sűrűségű fák (*Anderson és munkatársai 1991/b*), a korai és késői pászták, a tangenciális, radiális és a keresztmetszeti felületek elnyelési sávjainak intenzitásváltozásaiban is (*Horn és munkatársai 1994*).

A változásokból a legtöbb szerző levonja azt a következtetést, hogy a faanyag fotodegradációja elsősorban a lignin fényelnyelésén alapul. UV fény hatására a lignin felbomlik, a kisebb molekulású bomlástermékei pedig vízzel kimoshatók a fa felületéről, további molekulákat téve szabaddá a fény romboló hatása számára. A cellulóz sokkal ellenállóbb a ligninnél.

3. Kísérleti módszer

3.1. Mintakészítés

A kísérletekhez a mintákat nyolc magyarországi fafajból készítettem, melyek között négy lombos és négy fenyőféle szerepelt. A kiválasztott fából körfűrészsel 1.5-2 mm vastagságú tangenciális metszeteket vágunk, melyekből bőrlyukasztóval 10 mm átmérőjű korongokat ütöttem ki úgy, hogy a besugárzandó felület csak korai vagy csak késői pászttát tartalmazzon. Amely kis korongoknak a vágás utáni felülete szemmel láthatóan durván megmunkált volt, csiszolópapírral tettem egyenletessé. Három fenyőféle esetében a gesztből és a szijácsból is készítettünk mintákat, míg a többi fafajnál csak a gesztből. Az I. táblázat áttekintést nyújt az általam vizsgált famintákról.

Azok a fatömbök, amelyekből a tangenciális metszeteket vágtuk, előzőleg légszáraz állapotban voltak, a minták a vizsgálat előtt semmiféle vegyszeres kezelést nem kaptak, az elkészítésük és a besugárzásuk között eltelt idő alatt fekete diásdobozban, szobahőmérsékleten tartottam őket. Ezzel elkerülhető volt az új felület idő előtti fotodegradációja.

A minták fent említett méreteit (10 mm átmérő, 1.5-2 mm vastagság) egyrészt az infravörös spektroszkópiás vizsgálatoknál a műszer mintatartójának méretei indokolták. Másrészt a mintának kellően vastagnak kellett lennie ahhoz, hogy a felület diffúz reflexiós szinképének felvételekor az infravörös sugarak ne hatoljanak át rajta (*Kubelka és Munk 1931*).

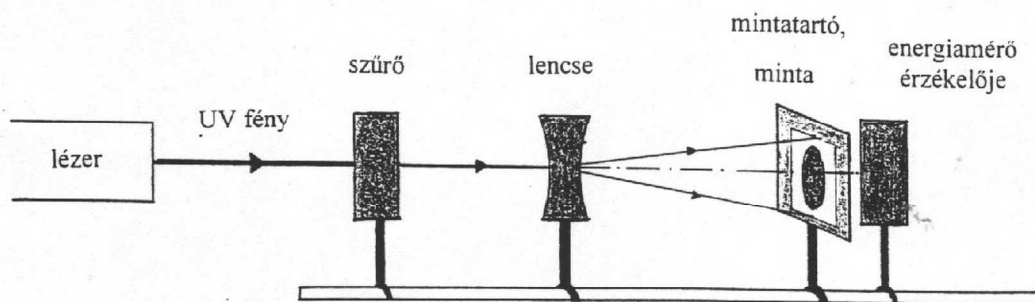
Faj neve (<i>Latin név</i>)	Geszt		Szijács	
	Korai pászta	Késői pászta	Korai pászta	Késői pászta
Erdeifenyő (<i>Pinus silvestris</i>)	+	+	+	+
Vörösfenyő (<i>Larix decidua</i>)	+	+	+	+
Duglászfenyő (<i>Pseudotsuga menziesii</i>)	+	+	+	+
Lucfenyő (<i>Picea abies</i>)	+	+	–	–
Bükk (<i>Fagus silvatica</i>)	+	+	–	–
Akác (<i>Robinia pseudoacacia</i>)	+	+	–	–
Ezüst juhar (<i>Acer saccharinum</i>)	+	+	–	–
Magas kőris (<i>Fraxinus excelsior</i>)	+	+	–	–

I. táblázat. A kísérletek során vizsgált minták.

+: készült minta, –: nem készült minta

3.2. A minták besugárzása ultraibolya lézerfényvel

A mintáknak az ultraibolya fényel történő besugárzását a szegedi József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Tanszékének „Nagy Intenzitású” Laboratóriumában végeztem el az ott kifejlesztett kripton-fluorid excimer lézerrel. A kísérleti elrendezést az 1. ábra szemlélteti. A kemény kartonlapból készített mintatartóba úgy fúrtam lyukat, hogy abba a 10 mm átmérőjű korongok éppen beleilleszkedjenek. A mintákat úgy helyeztem el, hogy felületük merőleges legyen a fény útjára. A fénysugarakat lencse segítségével divergenssé tettem, hogy a minta felületének minden részét egyenletesen érje a sugárzás. Nem célszerű a fotodegradációs kísérletekben a lézerfényt a minta felületére fókuszálni, ugyanis ekkor a sugárzás csak egy pont nagyon kicsiny környezetében fejti ki hatását. Ezzel magyarázható *Wu és Seltman (1998)* ablációs kísérleteiben tapasztalt fűrészfogas szerkezet. A fűrészfogak távolságából arra lehet következtetni, hogy a beérkező fényimpulzus kevesebb mint 0,1 mm átmérőjű körön belül fejtette ki hatását. Ez a 350 mJ/impulzus energiát figyelembe véve 10^7 J/m^2 energiasűrűségnek felel meg impulzusonként. Mindezt szem előtt tartva az impulzusenergiát úgy kellett megválasztanom, hogy az nagyságrendekkel az ablációs küszöb alatti érték legyen, s ne okozzon a felületen égési nyomokat. Kísérletekkel 20 mJ/impulzus bizonyult optimálisnak. Ez 10 mm átmérőjű minta esetén 225 J/m^2 átlagos energiasűrűséget jelent impulzusonként, ami 5 nagyságrenddel kisebb a *Wu és Seltman (1998)* kísérleteiben becsült értéknél.



1. ábra. Kísérleti elrendezés a minták UV lézerfényel történő besugárzásánál

Kísérleteimben a lézer 248.5 nm hullámhosszúságú ultraibolya fényt bocsátott ki 15 ns-os impulzusidővel. Egy impulzus nagy energiája (50-400 mJ) energiaszűrő segítségével lett lecsökkentve. A kvarclencse (fókusz távolsága -10 cm) által

divergenssé tett fénynyaláb útjába helyeztem a mintatartót, merőlegesen a sugárra úgy, hogy a mintára a fénynyaláb középső része essen. Közvetlenül a mintatartó mögött állt az energiamérő érzékelője, melyre csak a tartó lyukán áthaladó fény jutott, így csak annak energiáját mérte. A lencse és a mintatartó távolságának növelésével tovább csökkenthettem a mintára jutó energiát. A szűrőt úgy választottam meg, és a lencse-minta távolságot úgy állítottam be, hogy a tartó lyukán áthaladó fénynyaláb energiája 20 mJ legyen. Amikor a mintát a tartóba helyeztem, a mögötte levő mérő nem mért energiát, ami azt jelenti, hogy a minta felületére ténylegesen 20 mJ energia jutott impulzusonként. A néhány órát igénybe vevő kísérletsorozat folyamán a lézer által kibocsátott impulzus energiája jelentősen csökkent. Minden egyes mintabesugárzást követően mértem a felületre jutó energiát, és ha ez 10 %-nál nagyobb értékkel eltért a beállítottól, akkor a szűrő és/vagy a lencse-minta távolságon változtatva végeztem el a korrekciót. Így a lencse és a minta távolsága az 5-40 cm-es tartományban mozgott.

Két kísérletsorozatot végeztem. Az elsőben minden mintát egyszeri alkalommal sugároztam be; ennek az volt a célja, hogy a faanyag spektrumának meghatározott körülmények között bekövetkező abszorpcióváltozásait tanulmányozzam. A másik kísérletsorozatban a mintákat többszöri alkalommal sugároztam be, és minden egyes besugárzást követően fölvettem a színképüket. Ennek célja az volt, hogy az abszorpcióváltozásokat a besugárzási energia függvényében tanulmányozzam.

Az első kísérletben a mintakészítéshez használt faanyag előzőleg semmiféle hőkezelést nem kapott. Minden mintára 5000 impulzust lőttem 10 impulzus/másodperc frekvenciával. Így egy minta 100 ± 10 J energiát kapott. Ez 10 mm átmérőjű felület esetén 1273 kJ/m^2 felületi energiasűrűségnek felel meg.

Hasonlítsuk össze ezen energetikai adatot a természetes napsugárzás adataival! Derült időben, 60° -os napmagasság és átlagos légköri ózontartalom esetén kis tengerszint feletti magasságoknál a talajfelszín vízszintes felületegységére érkező sugárzási teljesítmény (direkt napsugárzás plusz szórt égbolttfény) a teljes spektrumban becslések alapján 900 W/m^2 . Ebből az ultraibolya tartomány (290-380 nm) sugárzási teljesítménye $46,124 \text{ W/m}^2$, melyen belül a fotokémiailag leghatékonyabb UV-B tartomány ($\lambda < 315 \text{ nm}$) mindössze 1,124 joule energiát szállít másodpercenként 1 m^2 -re (Kovácsné Pataki Márta 1981, 32-33. old.). Ha a természetes napsugárzás felhasználásával szeretnénk a 315 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú ultraibolya

fénynek a degradáló hatását tanulmányozni, akkor olyan szűrőt kell alkalmazni, amely a kívántnál nagyobb hullámhosszúságú sugarakat nem engedi a mintára jutni. A megmaradó sugárzás pedig 315 napsütéses óra alatt szállítana annyi energiát a minta felületére, amennyit az általam beállított 5000 lézerimpulzus. Figyelembe véve a 15 ns-os impulzusidőt, egyetlen lézerimpulzus teljesítménysűrűsége a 10 mm átmérőjű mintán $1,7 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$. Ez 10 nagyságrenddel nagyobb, mint a természetes napfény UV-B tartományának teljesítménysűrűsége, ami miatt számos olyan változás jelentkezésével is számolni kell az infravörös spektrumban, amely a hagyományos módon besugárzott minták spektrumaiban nem figyelhető meg.

A második kísérletsorozatban a következő minták vettek részt: vörösfenyő négy pásztaja, erdeifenyő, bükk, akác gesztjének két-két pásztaja. A mintakészítéshez használt faanyagot előzőleg szárítókamrában légszárazra szárítottuk, mely folyamat két-három napot vett igénybe, s ennek során a kamra hőmérséklete 70-75 °C volt. Minden egyes mintát négy alkalommal sugároztam be, alkalomként 2000 impulzussal. Az impulzusfrekvencia 10 impulzus/másodperc volt, hasonlóan az előző kísérlethez. Így egy besugárzási alkalommal 40 J energia jutott egy mintára, ami 510 kJ/m^2 energiasűrűségnek felel meg.

A besugárzást nyitott térben, légköri nyomáson, szobahőmérsékleten valósítottam meg. A jól definiált ultraibolya hullámhosszon való besugárzás kizárta a látható és az infravörös tartomány hullámjainak felületre jutását, így lehetővé vált pusztán az ultraibolya fény hatására létrejövő fotodegradáció tanulmányozása. Egyszerű kézi tapintás útján érzékelhető volt a minta felületének hőmérsékletemelkedése a besugárzás során. Ezt a melegedést azonban nem okozhatta hődegradáció, hanem sokkal inkább a besugárzott energia azon része, amely nem fordítódott közvetlenül kémiai kötések hasítására, tehát végső soron ez is az ultraibolya fény elnyelésének tulajdonítható. Ezért szándékosan nem alkalmaztam hűtést a minta felületén.

3.3 Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

Mivel az UV fény 80 μm -nél nem hatol mélyebbre (*Hon és Iffju 1978, Hon és Chang 1984*), a fotodegradációs folyamatok a faanyagnak egy vékony felületi rétegére

korlátozódnak. A felületi tulajdonságok infravörös spektroszkópiás tanulmányozásának legalkalmasabb eszköze a diffúz reflexiós Fourier-transzformációs spektrofotometria. Hatékony alkalmazhatóságáról számos szerző beszámolt (*Faix és Németh 1988, Hon 1988, Tolvaj 1991/a*). Ez a módszer nem igényel gondos mintakészítési eljárást az elemzéshez, és a fa felülete roncsolásmentesen tanulmányozható. A DRIFT technika közvetlenül a felületről nyújt információt. Alkalmazásánál ügyelni kell arra, hogy a vizsgált faminta száliránya párhuzamos legyen a beeső infravörös sugárral, és arra, hogy a felülete kellően érdes legyen (*Zavarin és munkatársai 1990*), csökkentve ezzel a felületről szabályosan visszaverődő infravörös sugarak hányadát, amely a faanyag színképében az $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban az erős abszorpciós sávok közelében torzulásokat okozhat (*Michell 1991, Anderson és munkatársai 1991/a, Faix és Böttcher 1992*).

A minták diffúz reflexiós spektrumát a József Attila Tudományegyetem Kémiai tanszékcsoportjának Rezgési Spektroszkópiai Laboratóriumában vettem fel egy Bio-Rad Digilab FTS-65A/896 FTIR spektrofotométerrel. Mintáim minden tekintetben megfeleltek a diffúz reflexiós technika követelményeinek: kellően vastagok voltak ahhoz, hogy az infravörös fénysugár ne hatoljon át rajuk, azaz teljesült a Kubelka-Munk-elmélet alkalmazhatóságának feltétele; a felületük nem volt túlságosan simára csiszolva. A korongokat úgy helyeztem az eszköz mintatartójába, hogy a fa száliránya párhuzamos legyen a beeső infravörös fénysugárral, vizsgálandó felületük pedig a tartó peremével legyen egy szintben mindenütt. Ahol ez utóbbi feltétel a minta vastagságának egyenetlensége miatt nem volt teljesíthető, ott a minta alá annyi kálium-bromid port helyeztem, hogy a vízszintes helyzet megvalósuljon. Szintén tiszta KBr-por segítségével vettem fel a háttér spektrumát is, melyet aztán a készülékhez tartozó számítógép automatikusan kivont a minták spektrumaiból.

Minden egyes korong színképét felvettem közvetlenül az ultraibolya fénnel való besugárzás előtt és közvetlenül utána. Így kiküszöböltem azt a lehetőséget, hogy az UV fotodegradációra más hatás is ráakódjék, ezért egyazon korong spektrumain mutatkozó különbségek tisztán az UV lézerefény hatásának tulajdoníthatók.

A DRIFT színképeket a $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban 4 cm^{-1} -es felbontással vettem fel, 256-szor pásztázva végig ezt a tartományt. Az intenzitást

Kubelka-Munk egységekben adtam meg. *Tolvaj és Faix (1995)* nyomán három pont, a 3800, 1900 és 850 cm^{-1} segítségével elvégeztem az alapvonal-korrekciót.

A színek elnyelési sávjainak intenzitásában bekövetkező változások követésére jól használható módszer a különbségi színek előállítás, melyet úgy kapunk, hogy a kezelt minta színeiből kivonjuk a kezeletlen minta színeit. Ekkor a pozitív csúcsok intenzitásnövekedést, a negatív csúcsok pedig intenzitáscsökkenést jelentenek. Ezt a módszert a számítógéppel támogatott spektroszkópia elterjedése tette lehetővé. Korábban a sávok abszorpcióváltozásainak tanulmányozására a besugárzott és a nem besugárzott minta spektrumait egymás alatt ábrázolták, s így az összehasonlítás nehezebb volt. 1988-ban jelentek meg az első olyan publikációk, amelyek két spektrum összehasonlítására a különbségi színek előállítását javasolták (*Michell 1988/a, 1988/b, 1988/d, Faix és Beinhoff 1988, Tolvaj 1991/b*).

A különbségi színek képzésekor körültekintően kell eljárni. Ügyelni kell arra, hogy azok a sávok, amelyek az UV besugárzás hatására nem változnak, azonos intenzitásúak legyenek a kivonás előtti színeken. Ez az egyezés általában nem érhető el a spektrumok felvétele során, hiszen a DRIFT technika érzékeny a minta felületi minőségére, és egyrészt a faanyag felülete megváltozhat a degradáció során, másrészt lehetetlenség ugyanazt a mintát kezelés előtt és kezelés után egyformán elhelyezni a spektrométer mintatartójában. Ezen kívül a szakirodalomban sokszor említett szabályos visszaverődés is okozhat az elnyelési sávok helyzetében és intenzitásában kis eltéréseket.

Már a diffúz reflexiós mérési technika elterjedése előtt megszokott volt a mérési eredményeket úgy tenni számszerűvé, hogy egy állandó intenzitású tapaszta elnyelési sáv intenzitásához viszonyították a többi sáv intenzitását. *Kalinins (1966)* a 6.8 μm -es (1470 cm^{-1}) sávot tapaszta változatlanak, így ezt választotta belső vonatkoztatási pontnak. *Hon és Chang (1984)* a cellulóz piranózgyűrűjéhez tartozó $1160\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ -es hullámszám tartományban nem tapasztaltak változást a fenyő faminták UV fényel történő besugárzása során. Ennek alapján később *Hon és Feist (1986)* az 1160 cm^{-1} -es sávot viszonyítási alapként néhány sávintenzitás időbeli változásának számszerűsítésére. Gyakran használt viszonyítási pont a 895 cm^{-1} -es sáv (*Hon 1983, Hon 1994, Horn és munkatársai 1994*). Ez a meglehetősen gyenge sáv a cellulóz piranózgyűrűjének C_1 -es szénatomján levő hidrogénatom egyik

mozgásformájához tartozik. *Tylli és munkatársai (1993)* a cellulóz fotodegradációját vizsgálva változatlanak találták ennek a sávnak az intenzitását. Egy nagyobb intenzitású referenciasáv a CH-csoportok egyik elnyelési sávja, amelynek maximuma 3020-2775 cm^{-1} közé esik. *Ostmeyer és munkatársai (1989)* valamint *Forsskåhl és Janson (1992)* azt állapították meg, hogy ennek a sávnak az intenzitása mind a hő, mind a fény hatására állandó marad. Ennek alapján választotta *Tolvaj (1991/a)* a 2910 cm^{-1} -es sávot referenciasávnak. A különbségi színekép képzésekor először a kezelt és a kezeletlen minta spektrumait a 2910 cm^{-1} -es sávnál párhuzamos eltolással egymással fedésbe hozta, s csak ezután vonta ki a kezelt minta Kubelka-Munk függvényéből a kezeletlen minta Kubelka-Munk függvényét. Így a különbségi színeképet is Kubelka-Munk egységekben kapta. *Forsskåhl és Janson (1992)* változatlanak találták a cellulóz és a hemicellulóz CH-csoportjaihoz tartozó 1373 cm^{-1} -es sáv intenzitását is a normál hő- és fénykezelés után. Ennek nyomán választotta *Tolvaj és Faix (1995)* az 1352-1406 cm^{-1} -es tartományba eső maximumhoz tartozó sávot belső vonatkoztatási pontnak. Ennek intenzitását 1.00-nak választva végezték el a különbségképzést. Ezzel a különbségi színeképet nem Kubelka-Munk egységekben kapták, hanem relatív egységekben.

Mivel a fotodegradáció hatására bekövetkező változások legjellegzetesebben a faanyag ujjlennyomat-tartományában (850-1900 cm^{-1}) jelentkeznek, ezért referenciasávként ebbe az intervallumba eső sávot érdemes választani. Az ide eső négy lehetőséget (895, 1160, 1373, 1470) a spektrumok egyszerű összehasonlításával vizsgáltam meg. Az 1470 cm^{-1} környékén jelentős intenzitáscsökkenést tapasztaltam, az 1160 cm^{-1} -es sáv pedig beleesik abba a hullámszám tartományba, amelyben a DRIFT technikával felvett színeképekben a szabályosan visszaverődő infravörös sugarak anomáliákat okozhatnak. A 895 cm^{-1} -es sáv eléggé gyenge, és az ujjlennyomat-tartomány szélén helyezkedik el. Az 1373 cm^{-1} -es sáv intenzitásában nem tapasztaltam változást, ezért ezt választottam belső vonatkoztatási pontnak. Ez a sáv jobb referenciasáv, mint a 895 cm^{-1} -es, mert viszonylag nagy az intenzitása, és az ujjlennyomat-tartomány közepe tájékán helyezkedik el (*Tolvaj és Faix 1995*).

Mivel az „1373 cm^{-1} ”-rel jelzett abszorpciós maximum nem minden fafaj és pászta esetén esik pontosan 1373 cm^{-1} -re, ezért úgy jártam el, hogy az 1355-1400 cm^{-1} tartományban minden minta esetén megkerestem az elnyelési maximumot, és azt

használtam referenciasávként. Bár ez néhány cm^{-1} -rel eltér egymástól az egyes minták esetén, az egyszerűség kedvéért a továbbiakban mint „1373 cm^{-1} -es sáv” hivatkozom rá.

A különbségi színekép képzésekor a referenciasáv intenzitásának meg kell egyeznie az ultraibolya fénnel való besugárzás előtti és utáni spektrumban. Ennek érdekében a besugárzás utáni színeképet megszoroztam az 1373 cm^{-1} -es hullámszám besugárzás előtti és utáni intenzitásának hányadosával, majd a besugárzott minta színeképéből kivontam a nem besugárzott minta színeképét. Tehát a különbségi színeképet a következő képlettel számoltam ki:

$$a_k(\lambda) = a(\lambda) \frac{a_0(1373)}{a(1373)} - a_0(\lambda),$$

ahol $a_k(\lambda)$ a különbségi színekép,

$a_0(1373)$ az 1373 cm^{-1} -es sáv intenzitása a besugárzás előtti színeképen,

$a(1373)$ az 1373 cm^{-1} -es sáv intenzitása a besugárzás utáni színeképen,

$a(\lambda)$ a besugárzás utáni színekép,

$a_0(\lambda)$ a besugárzás előtti színekép.

A különbségi színekép ilyen módon való kiszámításával még nem találkoztam a szakirodalomban. Ez a módszer azért előnyösebb az egységre normálásnál, mert így a különbségi színeképben is Kubelka-Munk egységekben adhatjuk meg az intenzitásértékeket.

A spektrumok változásának tanulmányozására együtt alkalmaztam az egyszerű összehasonlítás és a különbségi színekép képzésének módszerét. A különbségi színekép rendkívül szemléletes információt nyújt az intenzitásnövekedésekről és csökkenésekről. Viszont előfordulhat, hogy egy adott abszorpciós maximum környezetében a legnagyobb növekedést vagy csökkenést nem a maximumhelynél szenved el a spektrum, hanem attól jobbra vagy balra. Ebben az esetben a különbségi színeképen nem az eredeti maximumnak megfelelő hullámszám intenzitásában tapasztalunk változást, hanem attól jobbra vagy balra. Emiatt a növekedési és csökkenési sávok kissé eltérhetnek az eredeti abszorpciós maximumoktól. A két módszer együttes alkalmazása pontosabb információt nyújt az abszorpcióváltozásokról.

4. A besugárzás hatására létrejövő változások a DRIFT-spektrumban

Minden egyes minta spektrumát a 4000-400 cm^{-1} -es hullámszámtartományban vettem fel, de mivel a faanyag jellegzetes elnyelési sávjai a 3800-850 cm^{-1} között találhatók, ezért elemzésemben is csak erre a tartományra szorítkozom. Ez két jól elkülönülő részre osztható: a 3800-2500 cm^{-1} és a 1800-850 cm^{-1} közötti tartományokra. Az előbbiben a CH-, CH₂-, CH₃- és OH-csoportok elnyelési sávjai találhatók. Itt a sávok alakja különböző fafajoknál és pásztnál hasonló, jelentős eltérés a többitől csak a vörösfenyő gesztjének késői pásztnál mutatkozott. Minden mintánál megtalálható egy széles, nagy intenzitású sáv 3700-3050 cm^{-1} között, ez a hidroxilcsoportok elnyelési tartománya. Ezt követi 3000-2800 cm^{-1} között egy az előbbinél keskenyebb és általában (de nem mindig) valamivel alacsonyabb intenzitású sáv, a CH-, CH₂-, CH₃-csoportok elnyelési sávja. Ez többnyire két önálló csúccsal (2850-40 és 2920-10 cm^{-1} környékén) és néhány vállal jelentkezik, míg a hidroxilsáv sokkal tagolatlanabb. A két jelentős sávot egy mély völgy választja el egymástól. A vörösfenyő gesztjének késői pásztnál ez a mély völgy hiányzik, a CH_n-csoportok sávja az OH-csoportok elnyelési sávjának alacsonyabb hullámszámok felé lefutó enyhe lejtésű oldalából ugrik ki, és tagoltsága is más, mint a többi minta esetében (2. ábra).

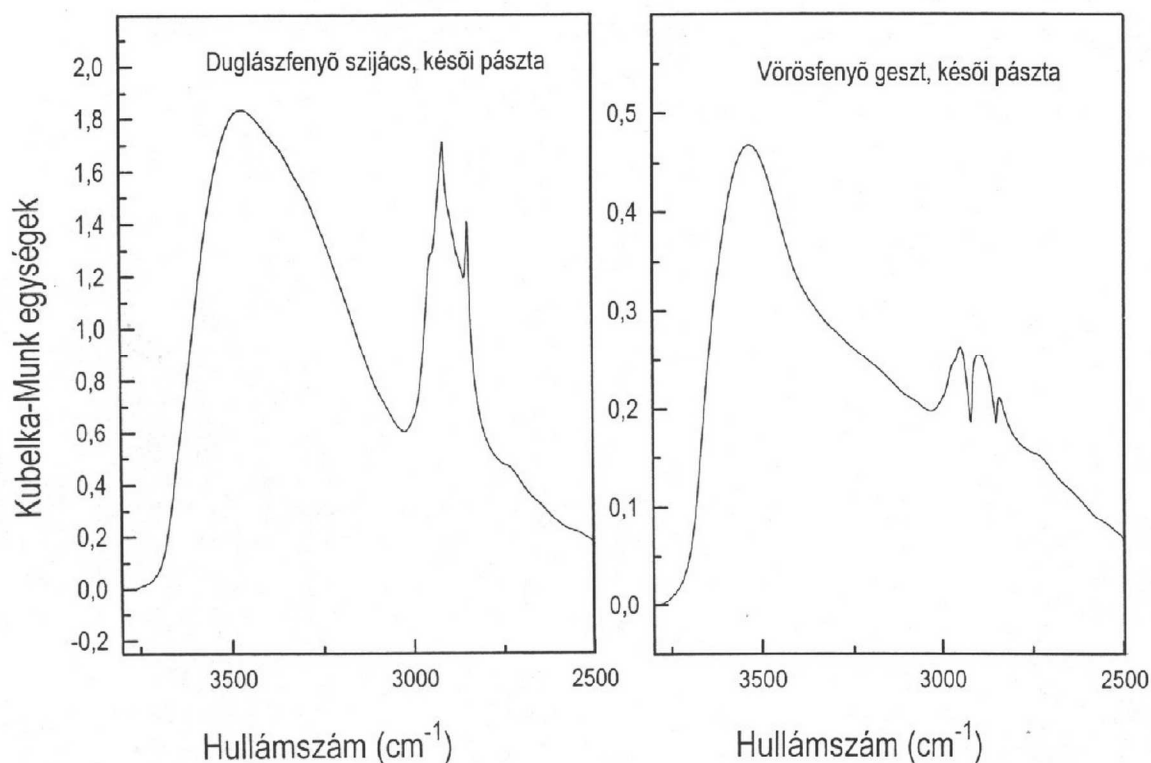
Az 1850-850 cm^{-1} között jelentkeznek az egyes fafajokra és pásztnál jellemző sajátosságok, ezért ezt a tartományt a faanyag ujjlenyomat-tartományának nevezik.

A vizsgált minták infravörös spektrumában általam észlelt legintenzívebb sávok helyzetét és asszignációját *Marchessault (1962)*, *O' Brian és Hartman (1969)*, *Tolvaj és Faix (1995)*, *Kimura és munkatársai (1995)*, *Pandey és Theagarajan (1997)*, *Agarwal és Ralph (1997)* valamint *Kosíková (2001)* alapján a II. táblázatban foglaltam össze.

Az ultraibolya lézerrel történt besugárzás minden egyes minta színképében jelentős változásokat idézett elő. A változások fafajonként és pásztnál eltérőek, de karakterisztikusak, ezért célszerű a lombos fákat és a fenyőféléket külön tárgyalni.

Hullámszám (cm^{-1})	Kémiai csoport, kötés
3700-3050	OH-csoportok
3000-2900	CH_n -csoportok vegyértékrezgése (aszimmetrikus)
2900-2800	CH_n -csoportok vegyértékrezgése (szimmetrikus)
1780-1700	nem konjugált helyzetben lévő $\text{C}=\text{O}$ kötések a keton-, acetil-, és karboxilcsoportokban
1675-1660	konjugált helyzetben lévő $\text{C}=\text{O}$ kötések a ligninben
1650	víz
1600	COO^- ionok vegyértékrezgése (aszimmetrikus) CO kötések
1595	aromás vázrezgés a ligninben (sziringil egységek)
1539	?
1510	aromás vázrezgés a ligninben
1460	CH_3 a ligninben és a hemicellulózban CH_2 a cellulózban
1456	cellulóz
1430	CH_2 a cellulózban
1425	COO^- ionok vegyértékrezgése (szimmetrikus)
1398	COO^- ionok
1373	CH kötések a cellulózban és a hemicellulózban
1336	aromás vázrezgés a ligninben (sziringil egységek) CH , $\text{C}-\text{OH}$ csoportok CH_2 a cellulózban és a hemicellulózban
1320	CH_2 a cellulózban és a hemicellulózban CH kötések
1273	aromás gyűrűkhöz kapcsolódó metoxilcsoportok (guajacil egységekre jellemző sáv) $\text{C}=\text{O}$ vegyértékrezgés
1240-1230	$\text{C}=\text{O}$ kötések az acetil csoportokban aromás gyűrűkhöz kapcsolódó metoxilcsoportok (guajacil egységekre jellemző sáv) OH-csoportok
1209	?
1173-1166	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ a cellulózban és a hemicellulózban (aszimmetrikus)
1132-1127	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ a cellulózban és a hemicellulózban (szimmetrikus) aromás gyűrűkhöz kapcsolódó CH -csoportok piranózgyűrű vázrezgése a cellulózban és a hemicellulózban
1116-1110	piranózgyűrű vázrezgése a cellulózban és a hemicellulózban
1095	cellulóz, hemicellulóz
1043-1000	nem aromás CO kötések cellulóz
897	cellulóz piranózgyűrűjének C_1-H kötése

II. táblázat: A faanyag infravörös spektrumában található
legintenzívebb sávok helyzete és asszignációja



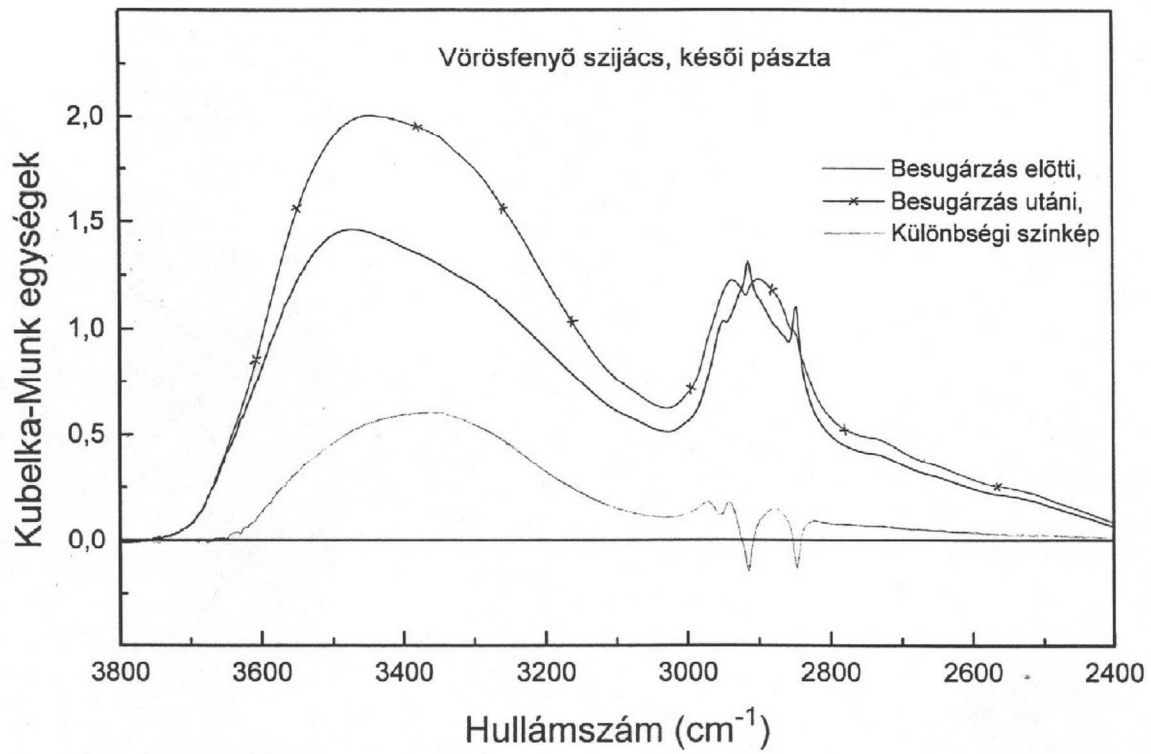
2. ábra. Két jellegzetes sávak az OH- és a CH_n -régióban

4.1. Fenyőfélék

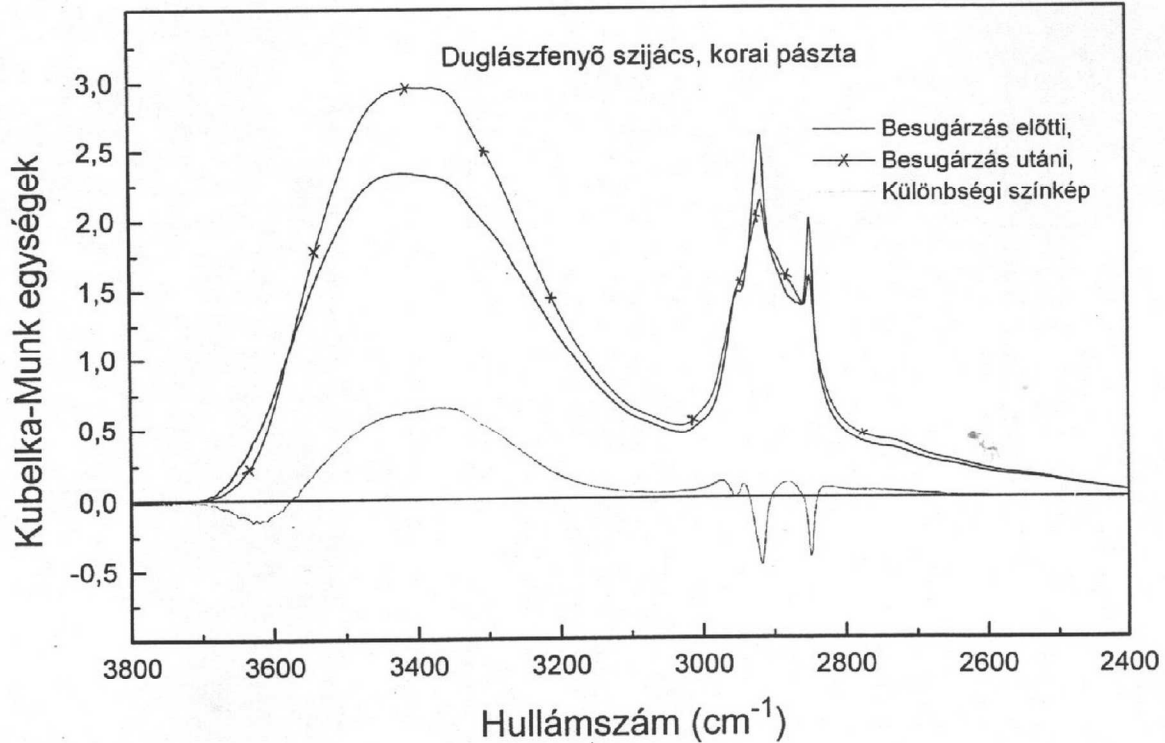
4.1.1. A $3800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ közötti tartomány változása

Az OH-csoportok széles sávjának ($3700\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$) intenzitása minden egyes minta esetén jelentősen növekedett. A sáv baloldali lefutása az eseteknek felében alig változott (3. ábra), míg másik felében meredekebbé vált, vagyis a nullvonalról kiindulva a besugárzott minta spektrumgörbéje először a nem besugárzott alatt fut, majd keresztezve azt, fölé megy. Ez a különbségi színeképeken a $3700\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban egy széles negatív csúcsot eredményez $3650\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$ közötti minimummal, fajtától függően (4. ábra).

Az OH-sáv alacsonyabb hullámszámok felé lefutó oldala szintén meredekebbé vált a besugárzás hatására, de itt végig a nem besugárzott minta spektrumgörbéje felett fut, így a különbségi színekép a pozitív tartományban marad, de csökken. Összességében azt mondhatjuk, hogy a cukorsüveghez hasonló hidroxilsáv besugárzás után magasabb és karcsúbb lett.



3. ábra. A vörösfenyő szijács késői pásztájának színeképe az OH- és a CH_n -régióban



4. ábra. A duglászfenyő szijács korai pásztájának színeképe az OH- és a CH_n -régióban

A korábbi publikációk ebben a tartományban intenzitáscsökkenésről számolnak be. *Dirckx és munkatársai (1987/a, 1987/b)* a 3350 cm^{-1} környékén tapasztalt csökkenést a fában kötött víz távozásának tulajdonították. *Tolvaj és Faix (1995)* a víz távozása mellett az intramolekuláris hidrogénhidas kötések tönkremenetelével magyarázták a 3500 cm^{-1} környéki abszorpciócsökkenést, melyből a cellulóz másodlagos szerkezetének felbomlására következtettek. Ugyancsak ez utóbbi magyarázatot adta *Kosíková és Tolvaj (1998/a)* a 3500 cm^{-1} környéki csökkenésre faanyag esetében. Ugyanakkor a besugárzott és nem besugárzott mintából kivont ligninfrakciónál ezen sáv esetén növekedés mutatkozott (*Kosíková és Tolvaj 1998/b*). *Hon (1988)* valamint *Hon és Feist (1992)* felfigyeltek egy kiugró, éles új sáv megjelenésére a besugárzás során 3550 cm^{-1} környékén, melyet a hidroxid csoportok megjelenésének tulajdonítottak. Erről a változásról azonban egyetlen más szerző sem számol be, így *Tolvaj és Faix (1995)* alapján mérési hibaként lehet értékelni.

Az általam tapasztalt magasabbá válás egyértelműen a hidroxilcsoportok számának növekedését mutatja. Ezt az eddigieknek ellentmondó megfigyelést okozhatja a hagyományostól eltérő besugárzási mód. A rövid idő alatt érkező nagy energiájú impulzus hatására feldurvulhat a minta felülete, ami így a levegőből több nedvességet képes megkötni. Ez az *ex-situ* adszorbeálódott nedvesség jelentkezik a hidroxilsáv növekedésében.

A karcsúbbá válásra két lehetséges magyarázat kínálkozik. A faanyag építőelemeinek molekuláiban sok hidroxilcsoport van sokféle helyzetben. A különböző helyzetekben levő OH-csoportok rezgési energiái kismértékben eltérnek egymástól (*Dinya*). Az ezeknek megfelelő, egymáshoz közeli elnyelési sávok összegeként jön létre a faanyag színeképében a széles OH-sáv. Az ultrabolya fényvel való besugárzáskor a különböző helyzetekben levő OH-kötések különbözőképpen viselkednek – erre utal a *Kosíková és Tolvaj (1998/a, 1998/b)* által leírt ellentétes értelmű intenzitásváltozás a faanyag és a belőle kivont lignin esetében. Előfordulhat, hogy a széles sáv széleinek közelében elnyelő hidroxilcsoportok száma kisebb mértékben nő, esetleg csökken (baloldali szél felé), mint a sáv közepe táján elnyelőké. Ez pontosan a fent leírt alakú különbségi színeképet eredményezi a $3700\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban. A másik lehetséges magyarázat a hidrogénhidas kötések megszűnése ultrabolya fény hatására. A faanyagban, elsősorban a cellulózban számos hidrogénhidas kötés található (*Németh 1997, 20-21. old.*). A hidkötés alacsony energiája miatt csak a távoli infravörös tartományban nyel el, viszont a kötésben részt vevő hidroxilcsoport O–H kötése megnyúlik, sokkal érzékenyebb lesz a

környezeti hatásokra, a rezgési energiaszintjei elmosódnak, aminek következtében az eredetileg éles OH-sáv kiszélesedik (*Dinya 349-350. old.*). Az intramolekuláris hidrogénhidás kötések 3350 cm^{-1} alatt, az intermolekuláris kötések pedig afölött okoznak változást az infravörös spektrum OH-régiójában (*Fengel és Ludwig 1991*). Szinte bizonyos, hogy az ultraibolya fény a gyenge hidrogénhidás kötések egy részét tönkreteszti. Ez pedig okozhatja a hidroxilsáv karcsúbbá válását. A legvalószínűbb az, hogy mindkét folyamat közrejátszik a sáv alakításában.

A CH_n -csoportok széles sávja két éles csúcsot tartalmaz 2910 és 2845 cm^{-1} környékén. A kettő közül az előbbi a nagyobb intenzitású. Ennek magasabb hullámszámok felé eső oldalán található még egy jelentős váll 2947 cm^{-1} környékén. Egyes minták esetében szabad szemmel felfedezhető még egy alig látható váll 2895 cm^{-1} környékén is, melynek jelenlétére inkább csak a 2910 cm^{-1} -es csúcs nem egyenes vonalú lefutásából és a besugárzás utáni hangsúlyozottabb megjelenéséből következtethetünk. A vörösfényő gesztjének késői pásztájánál a CH_n -csoportok elnyelési sávja két csaknem azonos intenzitású, lekerekített csúccsal jelentkezik 2950 és 2890 cm^{-1} környékén, s mindkettő rendelkezik még egy-egy mellécsúccsal 2972 és 2844 cm^{-1} környékén (2. ábra).

Ez utóbbi kivételével minden minta esetén csökken a két csúcs (2910 és 2845 cm^{-1}) intenzitása, míg a 2947 cm^{-1} környéki váll növekszik (4. ábra). Szintén nő a 2895 cm^{-1} környéki – az eredeti mintán alig észrevehető – váll intenzitása, aminek következtében a 2910 cm^{-1} környéki csúcs kiszélesedni látszik. E két váll intenzitásnövekedése a vörösfényő szijácsának késői és a lucfényő késői pásztájánál olyan nagy mértékű, hogy csaknem elfedi a 2845 cm^{-1} -es éles csúcs csökkenését, s a besugárzott minta CH_n -sávja két azonos intenzitású lekerekített csúccsal jelentkezik 2945 és 2895 cm^{-1} környékén (3. ábra).

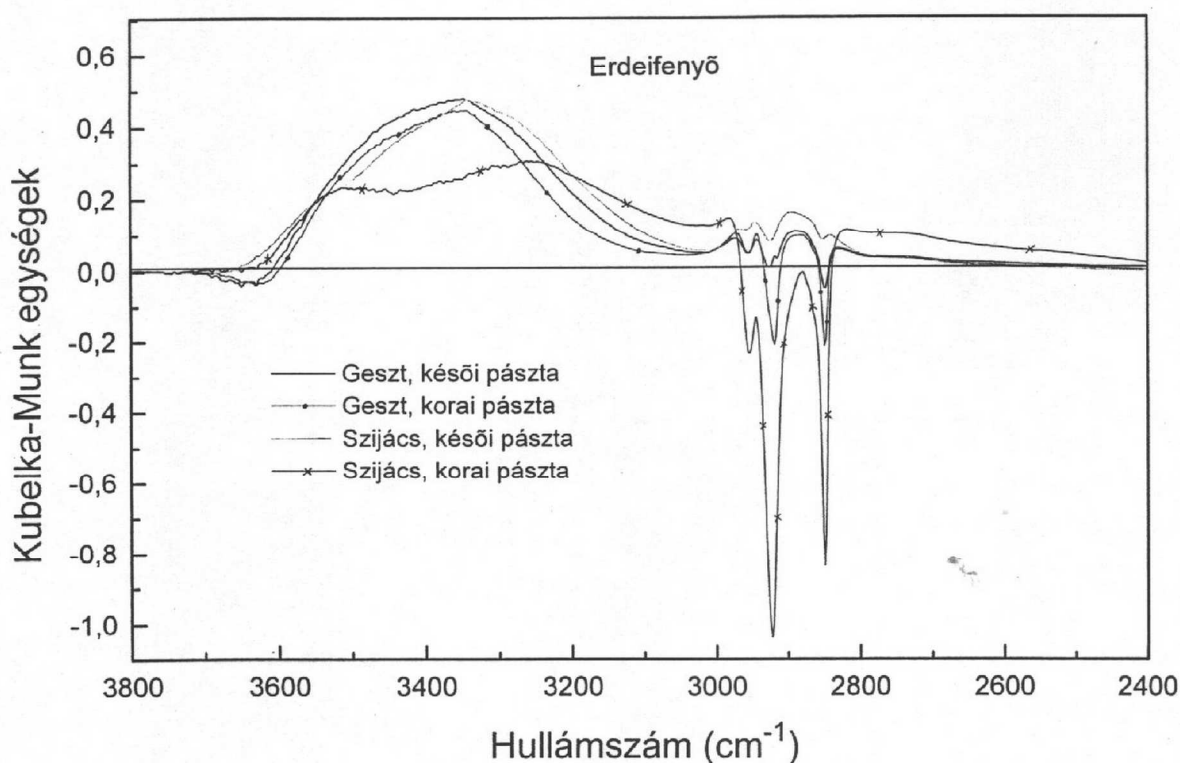
A vörösfényő gesztjének késői pásztájánál a CH_n -sávban mindenütt növekedés volt tapasztalható az ultraibolya besugárzás hatására.

A hagyományos módon történő besugárzás során – a publikációk tanúsága szerint – nem történik jelentős abszorpcióváltozás a CH_n -régióban (*Dirckx és munkatársai 1987/a, 1987/b, Ostmeier és munkatársai 1989, Forsskåhl és Janson 1992, Pandey és Khali 1998, Kosíková és Tolvaj 1998/a*). *Tolvaj és Faix (1995)* az itt tapasztalt intenzitáscsökkenést – korábbi cikkekre hivatkozva – mérési hibaként értékelték.

Megfigyeléseim alapján az ultraibolya lézerefény jelentős változást okoz a CH_n -csoportok sávjának intenzitásában. Valószínűsíthető, hogy különbözőképpen hat a különböző helyzetű $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ csoportokra. A besugárzás hatására ezek egy

részének koncentrációja növekedik, másik részének koncentrációja csökken. A többféle folyamat együttesen hozza létre a 3000-2800 cm^{-1} -es hullámszámtartomány megfigyelt változásait. Bár az alapszínképeken a csúcsok egymáshoz viszonyított intenzitása és a sávalak fafajonként és pásztánként kissé eltér egymástól, a különbségi színképek alakja hasonló minden minta esetén, amelyből az a következtetés vonható le, hogy fajtától függetlenül azonos folyamatok játszódnak le a CH_n -tartományban a lézertény hatására.

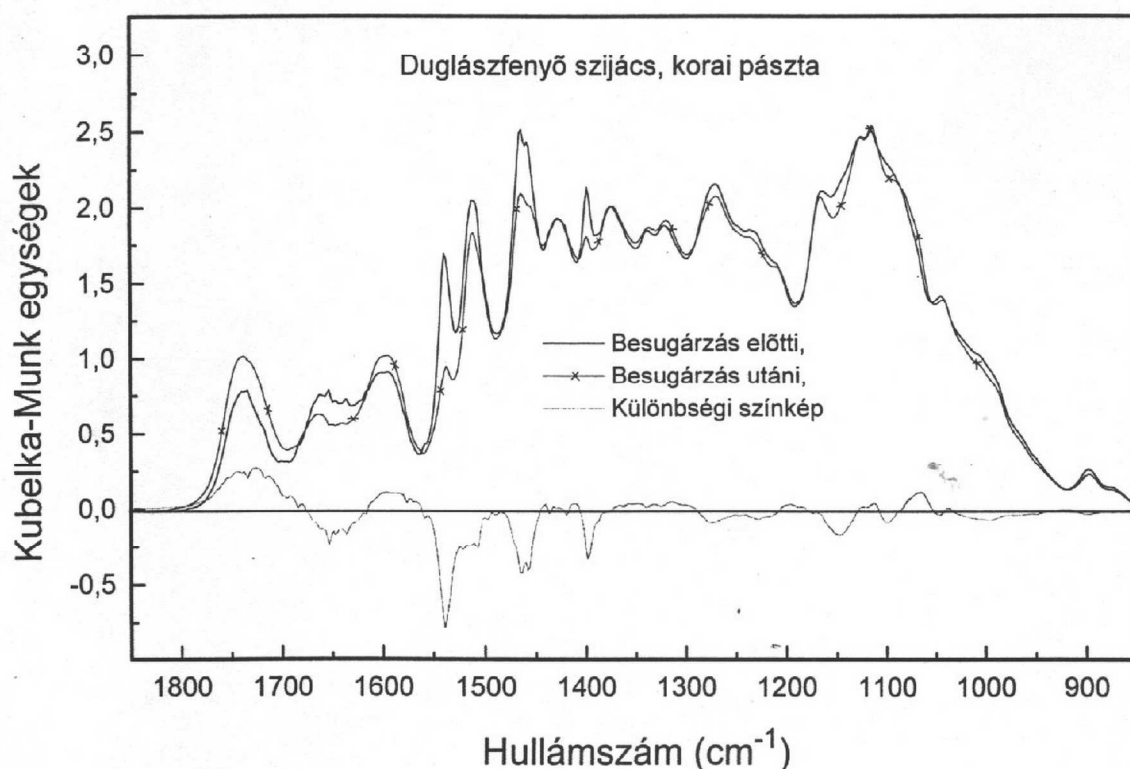
Egy fajtán belül a négy pásztá különbségi színképeit összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy minden vizsgált fajtánál a geszt késői pásztájának színképe változott a legkevésbé, s a szijács korai pásztájáé a leginkább. Ez egyaránt igaz az OH-és a CH_n -régióra is. Feltűnően keveset változott a vörösfenyő gesztjének késői pásztája. Az erdeifenyő négy pásztájának színképe közel megegyező mértékben változott az OH-régióban, a CH_n -régióban viszont itt tapasztalhatók a legnagyobb szélsőségek. A szijács korai pásztájának a 2910 és 2845 cm^{-1} környéki sávjának csökkenése sokszorosa a többi pásztánál megfigyeltnek (5. ábra).



5. ábra. Az erdeifenyő négy pásztájának különbségi színképei

4.1.2. Az 1850-850 cm^{-1} közötti tartomány változása

Az ujjlenyomat-tartomány sávjai összetettek és bonyolultak. Néhány olyan elnyelési sáv is található az általam felvett színeképeken, amelyek következetesen jelentkeznek egyes fafajok pásztaínál, de asszignációjukra vonatkozó adatokat nem találtam a faanyag spektrumával foglalkozó szakirodalomban. Az intenzitásváltozások is összetettek és nem minden tartományban egyértelműek, még egy fafajon belül sem. A részletes elemzés előtt célszerű áttekinteni a legjellemzőbb változásokat (6. ábra). Az 1780-1700 cm^{-1} -es tartományban tapasztalható a legnagyobb növekedés. 1650 cm^{-1} környékén csökkenés mutatkozik, melyet újabb széles növekedés követ az 1620-1560 cm^{-1} -es tartományban. Az 1537-1510 cm^{-1} -es tartományban, az 1460 és az 1393 cm^{-1} környékén figyelhető meg a legnagyobb mértékű intenzitáscsökkenés. Természetesen az 1373 cm^{-1} -es sáv intenzitása változatlan, erre a maximumra végeztem el a besugárzott minta normálását. Csökkenés tapasztalható még az 1273 cm^{-1} környékén is. Az ennél kisebb hullámszámú tartományokban viszont nem egyértelmű a változás.

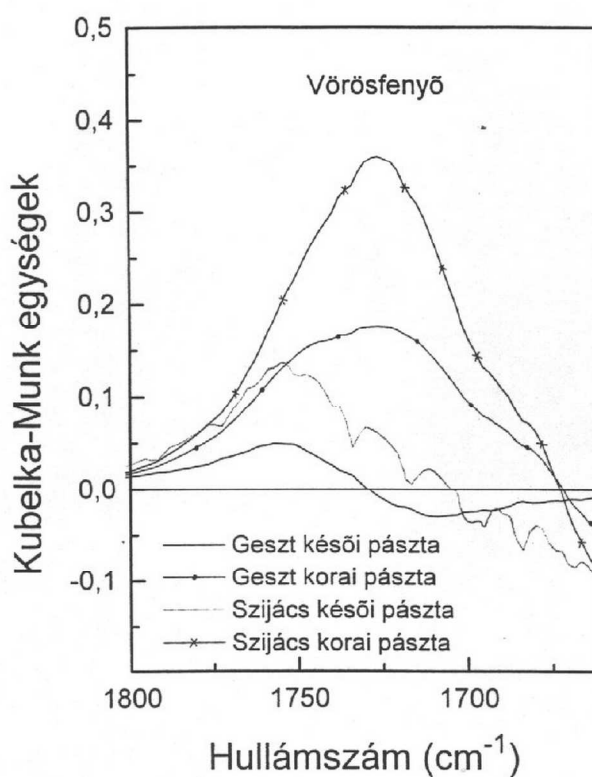


6. ábra. A duglászfenyő szijács korai pásztajának színeképe az ujjlenyomat-tartományban

Az 1780-1700 cm^{-1} -es tartományban található a nem konjugált karbonilcsoportok elnyelési sávja. Ilyen kötés a faanyag alkotóelemeiben sok helyen található, ezért ez egy viszonylag széles, egymástól alig elkülöníthető csúcsokból és vállakból álló sávként jelentkezik a színeképeken. A lézerrel való besugárzás hatására egyértelmű növekedés tapasztalható ebben a tartományban, mely a nem konjugált helyzetben levő karbonilcsoportok számának növekedését mutatja. Ez az egyik olyan változás, amelyről minden olyan cikk beszámol, amely a fotodegradáció infravörös spektroszkópiás elemzésével foglalkozik.

Méréseimben a különbségi színeképeken sokkal tagoltabb ez a sáv, mint az eredeti színeképeken, több, jól elkülöníthető csúcsból áll, melyek helyzete pásztánként és fafajonként eltér egymástól néhány cm^{-1} -rel. Többnyire egy fafajon belül a késői pásztáknál a különbségi színeképen 1750 cm^{-1} környékén mutatkozik egy kiugró maximum, míg a korai pásztáknál 1727 cm^{-1} környékén találjuk a legkiemelkedőbb növekedési sávot (7. ábra). Ez nagyjából egyezik a publikációk nagy részében említett egy vagy két növekedési sáv helyzetével. Ezek közül a magasabbik az észterek C=O kötéseire jellemző sáv, akkor jelenik meg a színeképben, ha a lignin észterkötéssel kapcsolódik szénhidráthoz, míg az alacsonyabbik tartozik minden más nem konjugált karbonilcsoporthoz (Kosíková 2001).

A korai és a késői pásztánál észlelt eltéréseket a járulékos anyagok is okozhatják, melyek eltérő mennyiségben vannak jelen az egyes pásztákban. Ezek kicsiny koncentrációjuk miatt nem jelentkeznének önálló csúccsal az ujjlenyomat-tartományban, de a fotodegradációt befolyásolják. Ezt alátámasztják a vörösfenyőnél nyert eredmények, ahol a járulékos anyagok relatíve jelentős mennyiségben vannak.



7. ábra. A vörösfenyő négy pásztájának különbségi színeképei

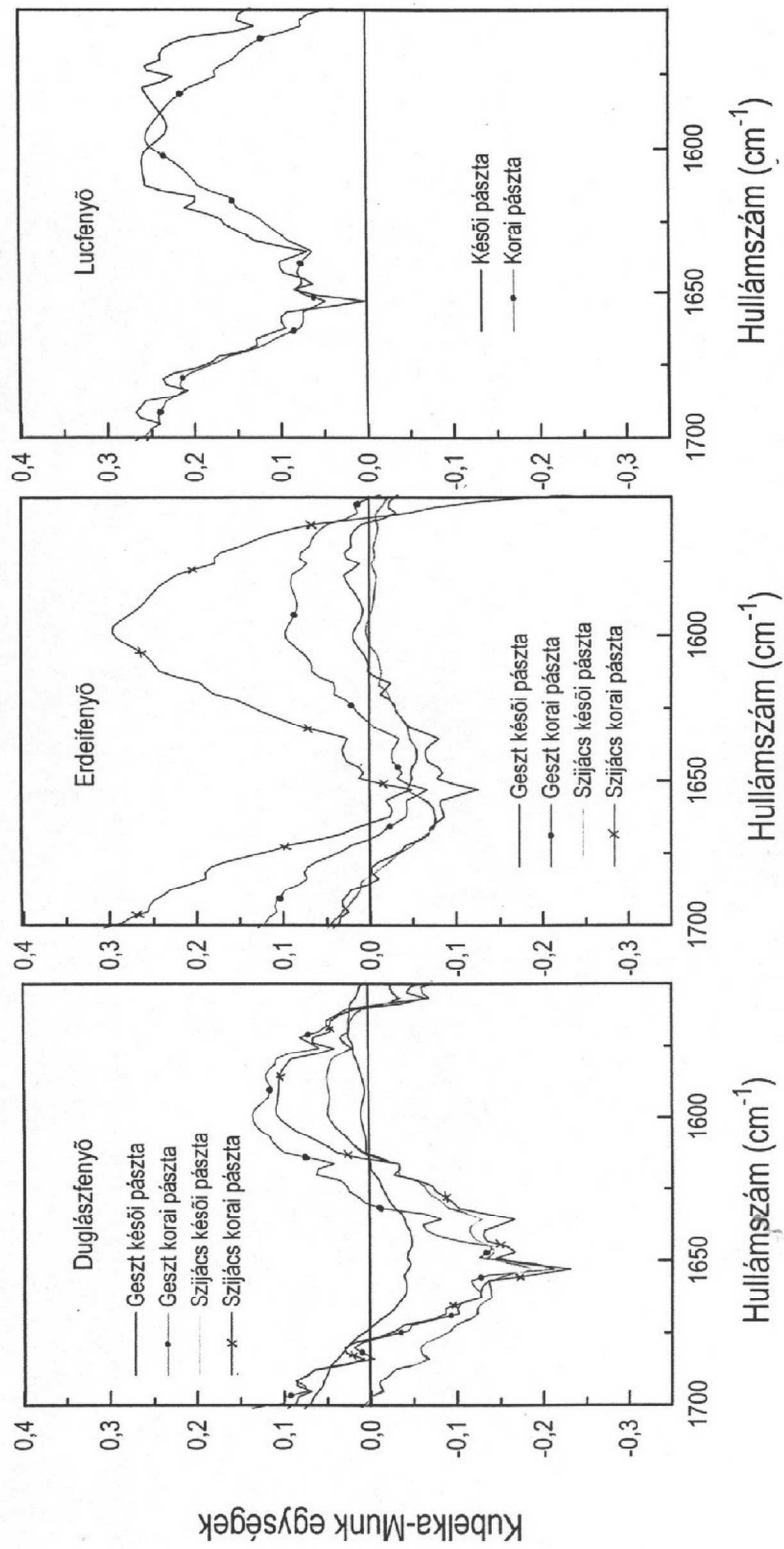
Tolvaj (1991/a, 1991/b) szintén a különbségi színekép segítségével különítette el a különböző típusú karbonilcsoportok sávjait ebben a tartományban. Ő egymástól kissé távolabb, 1772 és 1710 cm^{-1} környékén találta a legjelentősebb intenzitásváltozást. Kimutatta, hogy ezek közül a magasabbik sáv tisztán az ultraibolya fény hatására mutat növekedést, míg az alacsonyabbik növekedésében a hő is közrejátszik.

Méréseimben az 1710 cm^{-1} környéki sáv nem jelentkezik önálló csúcsként, legfeljebb vállként a különbségi színeképeken, növekedése beleolvad a széles sáv növekedésébe. A vörösfenyő gesztjének késői pásztajánál 1710 cm^{-1} környékén határozott csökkenés mutatkozik. Ezt az eddigieknek részben ellentmondó megfigyelést a hagyományostól eltérő besugárzási mód okozhatta.

Csökkenés figyelhető meg az 1650 cm^{-1} -es sáv környékén, amely az elsősorban a ligninben található konjugált karbonilcsoportok elnyelési tartománya. Ugyanakkor a víznek is itt van egy abszorpciós maximuma (*Dinya 468. old.*), amely kevés pászta kivételével mindegyik vizsgált minta besugárzás előtti színeképében megtalálható egy hegyes csúcsként az 1650 cm^{-1} -es hullámszám közvetlen közelében. Ez a hegyes csúcs a besugárzás utáni színeképről teljes egészében hiányzik, amiből *Dircx és munkatársaival (1987/a, 1987/b)* összhangban arra következtethetünk, hogy a besugárzás hatására víz távozik a minta felületéről. Az ultraibolya sugárzás felszakítja a vízmolekulákat megkötő hidrogénhidás kötéseket. Ez megerősíti a korábban említett megfigyelés egyik lehetséges magyarázatát, miszerint az OH-csoportok 3700-3050 cm^{-1} -es elnyelési tartományában a sáv keskenyedését a hídkötések felszakadása okozza.

Az 1650 cm^{-1} környéki sáv intenzitásváltozásáról a szerzők nem írnak egységesen. Fenyők esetén *Anderson és munkatársai (1991/b)* csökkenésről számolnak be, *Tolvaj és Faix (1995)* fenyők esetén nem tapasztaltak értékelhető változást. Kísérleteimben inkább a csökkenés dominált ezen sáv környékén. A duglász- és a vörösfenyő esetén a különbségi színeképeken egy viszonylag szélesebb negatív tartomány figyelhető meg, az erdeifenyőnél keskenyebb, míg a lucfenyőnél a spektrumgörbe végig a nullvonal fölött halad (8. ábra).

Az 1620-1560 cm^{-1} -es tartományban egymáshoz közel található a lignin két elnyelési maximuma, melyek jól elkülönülnek egymástól az egyes minták színeképein. Az 1595 cm^{-1} környéki sáv a sziringilkomponensek aromás gyűrűinek vázrezgéséhez tartozik (*Németh 1997, 50. old.*), míg az 1605-1600 cm^{-1} környéki sáv asszignációja nem egységes a szakirodalomban. Van, amelyik a karboxilátionokhoz rendeli (*O' Brian és Hartman 1969, Marchessault 1962, Kimura és munkatársai 1995*), van, amelyik a CO kötéseknek tulajdonítja (*Faix és Németh 1988, Tolvaj és Faix 1995*). A publikációk nagyobb része



8. ábra. A duglász-, az erdei- és a lucfenyő pásztainak különbségi színeképei

csökkenésről számol be ebben a tartományban (*Hon és Feist 1986, Horn és munkatársai 1994, Tolvaj 1991/b, Pandey és Khali 1998*), melyet elsősorban a lignin aromás gyűrűinek felbomlásával indokolnak. *Anderson és munkatársai (1991/b)* valamint *Tolvaj és Faix (1995)* nem tapasztaltak változást fenyők esetében 1600 cm^{-1} környékén. *Kalinins (1966)* 1613 cm^{-1} környékén növekedést tapasztalt.

Az ultraibolya lézerrel való besugárzás hatására széles intenzitásnövekedés mutatkozott $1620\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ között. A tisztán az aromás gyűrűk vázrezgéséhez tartozó 1510 cm^{-1} körüli sáv csökkenése egyértelműen arra utal, hogy az aromás gyűrűk ultraibolya fény hatására felszakadnak. Ezért az 1600 cm^{-1} körüli sáv alakításában olyan folyamatok is részt vesznek, amelyek végeredményeképpen a fenyőligninben kis mennyiségben előforduló sziringil egységekhez kapcsolható 1595 cm^{-1} -es sáv csökkenését elfedi a közelben elnyelő csoportok koncentrációjának növekedéséből fakadó intenzitásnövekedés. A lucfenyő késői pásztájának különbségi színeképén ebben a tartományban a növekedés a többitől eltérően nem egy 1600 cm^{-1} körüli pozitív csúccsal jelentkezik, hanem ezen a környéken egy kisebb völgy található (8. ábra). Ennek jelenléte magyarázható azzal, hogy ennél a mintánál a sziringil egységek bomlása csökkenti a közelben elnyelő kémiai csoportok számának szaporodásából származó abszorpciónövekedés mértékét.

Jelentősen csökkent az intenzitás az $1550\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban minden minta esetén. Ez a csökkenés négy sáv köré csoportosul: $1537, 1510, 1460$ és 1398 cm^{-1} (6. ábra). Az abszorpció csökkenése az $1537, 1460$ és az 1398 cm^{-1} -es sávok esetén keskeny tartományban és éles csúccsal jelentkezik. Az 1537 cm^{-1} környéki elnyelési sáv minden egyes minta esetén megtalálható a nem besugárzott pászták színeképeiben vagy önálló csúcsként, vagy az 1510 cm^{-1} -es csúcs mellécsúcsa, vállaként. Asszignációjára vonatkozóan nem találtam utalást a faanyag színeképével foglalkozó szakirodalomban. Csökkenése olyan nagy mértékű, hogy sok minta esetében a különbségi színeképen a hozzá tartozó negatív csúcs át is fedti az eddigi kutatások alapján legnagyobb csökkenést mutató 1510 cm^{-1} -es sávot.

Az 1460 cm^{-1} környéki elnyelési sáv a faanyag színeképében kettős csúccsal jelentkezik: 1464 cm^{-1} körül a lignin és a hemicellulóz CH_2 - és CH_3 -csoportjai okoznak abszorpciós maximumot (*Kimura és munkatársai 1995*), míg az 1456 cm^{-1} -es sávot *Agarwal és Ralph (1997)* a cellulózhoz rendeli. Mindkét sáv határozott csökkenést mutat, amely mind a lignin, mind a cellulóz károsodására utal.

Az 1398 cm^{-1} környéki sáv erőteljes csökkenésével kapcsolatban nem vonhatunk le egyértelmű következtetést. A sáv asszignációjára vonatkozóan nincs pontos adat a szakirodalomban. *Agarwal és Ralph (1997)* a lignin és a cellulóz színképében is észleltek egy-egy vállat 1400 cm^{-1} környékén, de a faanyag színképében nem tesznek említést róla. *Dinya (77. és 470. old.)* alapján ez a sáv a CH_2 - és a CH_3 -csoportokhoz rendelhető. *Kosíková (2001)* szerint ez az ionizált karboxilcsoportok tipikus elnyelési sávja.

Az 1456 és 1398 cm^{-1} környéki sávok között található még egy abszorpciós maximuma a faanyagnak 1430 - 1425 cm^{-1} környékén. Ezt a maximumot több elnyelési sáv alkotja: az 1430 cm^{-1} -es sáv a cellulóz CH_2 -csoportjaihoz tartozik, míg az 1425 cm^{-1} -es sáv a karboxilátionok elnyelési sávja. Ebben a tartományban csak kismértékű változás tapasztalható, egyes minták esetén növekedés, másoknál csökkenés. *Faix és Németh (1988)* rámutattak, hogy a DRIFT spektroszkópiában a besugárzott és a nem besugárzott minta színképeiben a kis különbségek nem interpretálhatók, mert a DRIFT spektrumot a felületi tulajdonságok is befolyásolják. Ez alapján ebben a tartományban a változást nem tulajdonítom az ultraibolya fény hatásának.

A minden egyes minta színképében feltűnő 1537 és 1398 cm^{-1} környéki sávok csökkenéséről egyetlen korábbi szakirodalom sem számol be. Az 1460 cm^{-1} környéki sávok csökkenését csak kevés publikáció említi. *Anderson és munkatársai (1991/b)* fenyőfélékből készített mintáknak fénnyel és vízzel való együttes kezelése esetén tapasztaltak abszorpciós csökkenést 1466 cm^{-1} -nél. Ezt az aromás gyűrűkkel hozták kapcsolatba. *Pandey és Khali (1998)* szintén említik, de nem interpretálják az 1465 cm^{-1} környéki csökkenést. A közeli cellulózsáv (1456 cm^{-1}) csökkenéséről egyetlen szerző sem ír. Ezen új megfigyeléseim a hagyományostól eltérő besugárzási mód eredményei. A rövid idő alatt a felületre juttatott energia a cellulózmolekulákat is károsítja. Az említett sávok változásának kémiai magyarázatához további kutatások szükségesek.

Az 1340 - 1315 cm^{-1} -es tartományban két elnyelési maximum (1336 és 1320 cm^{-1} környékén) található a felvett színképeken. A szakirodalom alapján mindkét sáv több kémiai összetevőhöz is rendelhető. *Marchessault (1962)*, *O' Brian és Hartman (1969)* valamint *Kimura és munkatársai (1995)* mindkét sávot a cellulóz CH_2 -csoportjainak egyik rezgéstípusához rendelik. Az 1336 cm^{-1} -es sávot *Agarwal és Ralph (1997)* a lignin és a cellulóz spektrumában egyaránt észlelték, *Németh (1997, 50. old.)* szerint a lignin sziringilkomponenseinek is jellegzetes elnyelési sávja, míg *Tolvaj és Faix (1995)* a C–H és C–OH csoportokkal hozzák kapcsolatba. Az 1317 cm^{-1} -es sávot *Agarwal és Ralph (1997)* a hemicellulóz (xylán) spektrumában észlelték, *Tolvaj és Faix (1995)* a CH kötésekhez

kapcsolják. A vizsgált minták többségénél ezen sávok változása jelentéktelen, míg néhány esetben 1320 cm^{-1} környékén csekély növekedés tapasztalható, mely nem elegendően nagy ahhoz, hogy az ultraibolya lézerfény hatásának tulajdonítsuk.

Jelentős a csökkenés az 1273 cm^{-1} környéki elnyelési sáv esetén, mely minden mintánál jelentkezik kisebb-nagyobb mértékben. Ez a sáv a fenyők ligninjében nagyarányban előforduló guajacil egységek metoxilcsoportjainak jellemző elnyelési sávja (Németh 1997, 50. old.). Az abszorpciócsökkenés az 1510 cm^{-1} környéki csökkenéssel együtt a lignin aromás gyűrűinek károsodására utal. Ez szintén egy olyan változás, amelyről csaknem minden, a témában írt publikáció említést tesz.

Az 1273 cm^{-1} -nél alacsonyabb hullámszámtartományban a fenyők különbségi színeképei nem mutatnak egyértelmű változást. Nagymértékű abszorpciónövekedések és csökkenések jellemzik ezt a régiót, de egy fafajon belül a pásztták teljesen különbözően viselkednek, valamint a különböző fafajokat tekintve az azonos pásztták szintén nem mutatnak hasonló változást.

Az általam felvett színeképeken mintegy tíz olyan önálló csúcs illetve váll található ebben a tartományban, amelyek minden pászttánál megfigyelhetők.

Az 1234 cm^{-1} környéki sáv intenzitása a legtöbb esetben csak kismértékben változik, és a változás jellege nem egyértelmű, intenzitáscsökkenés és növekedés egyaránt tapasztalható a különböző pászttáknál. Egyedül az erdeifenyő esetén mutatkozik mind a négy pászttánál csökkenés. Az $1240\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban egymáshoz közel található az OH-csoportok (Tolvaj és Faix 1995), az acetilcsoportok C=O kötései (O' Brian és Hartman 1969), a guajacil egységekhez kapcsolódó $C_{\text{aromás}}\text{-O}$ kötések (Kimura és munkatársai 1995) elnyelési sávja. Ezek a kötések nem egyformán reagálnak az ultraibolya lézerfényrel történő besugárrásra ezért nem mutatkozik egyértelmű változás ebben a tartományban.

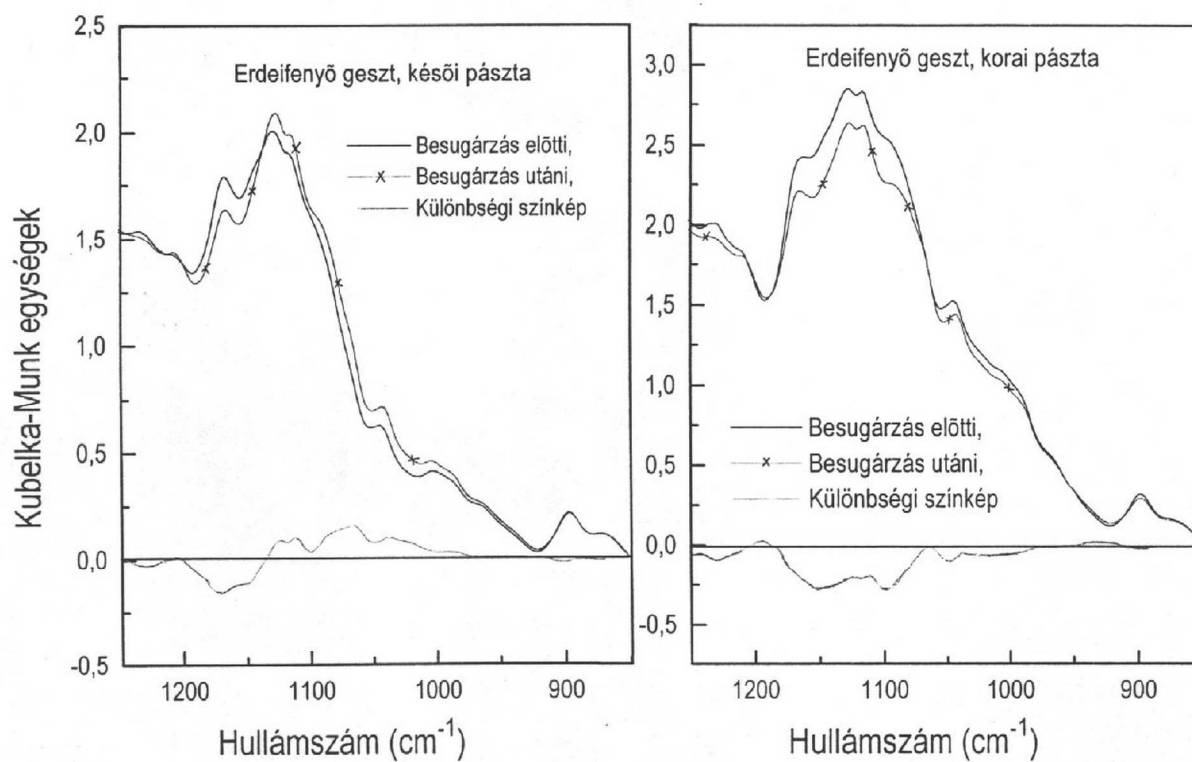
Az előbbinél kisebb intenzitással, néhol nem is önálló csúcsként, hanem vállként jelentkezik 1209 cm^{-1} környékén egy elnyelési maximum. Ennek asszignációjára vonatkozó megállapításokat nem találtam a szakirodalomban. Az ultraibolya lézerfény hatására ennek a sávnak intenzitása az esetek nagy részében nem változik, kisebb részében jelentéktelen növekedést mutat. Kosíková (2001) alapján tipikus jelenség, hogy a lignin szabad fenolos hidroxilcsoportjának koncentrációja növekedik besugárrás hatására, s ez egyik lehetséges oka az 1209 cm^{-1} környéki sáv intenzitásnövekedésének.

Az 1173-1169 cm^{-1} közötti maximum, mely a cellulóz és a hemicellulóz C–O–C kötéseinek aszimmetrikus vázrezgéséhez kapcsolható (Tolvaj és Faix 1995), a lucfenyő és a vörösfenyő gesztjének korai pásztját kivéve minden minta esetén jelentős csökkenést mutat. Anderson és munkatársai (1991/b) 1170 cm^{-1} , MacLeod és munkatársai (1995) pedig 1160 cm^{-1} környékén észleltek növekedést faanyag esetén.

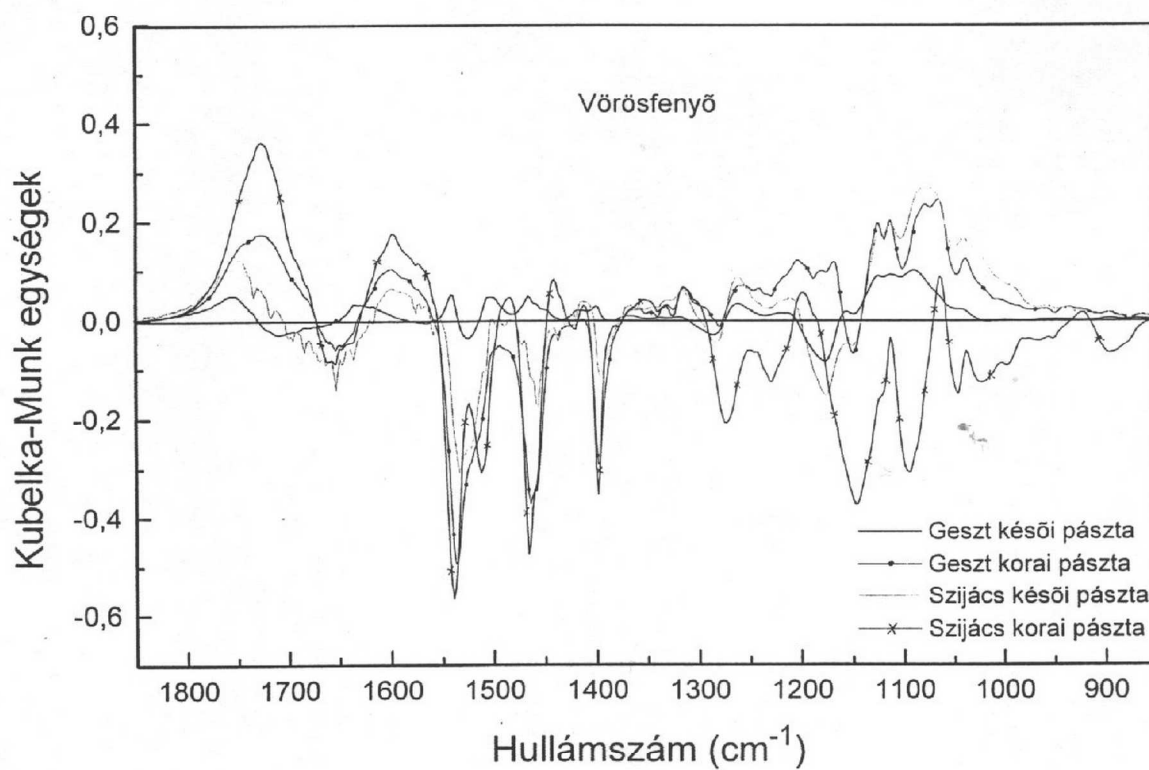
Az 1132-1127 cm^{-1} közötti és az 1116 cm^{-1} környéki elnyelési sáv mindegyikét több kémiai csoporthoz is rendeli a szakirodalom. Ennek megfelelően az intenzitásváltozások sem azonosak a vizsgált mintáknál. A leggyakrabban mutatkozó tendencia a következő: mindkét sáv intenzitása erősen növekedik, az 1132 cm^{-1} környéki csúcs esetenként alacsonyabb hullámszámok felé tolódik, és az 1116 cm^{-1} -es sáv jobbra lefutó oldala a besugárzás után végig fölötte halad a besugárzás előtti spektrumgörbének, így az 1090 és az 1043 cm^{-1} környéki vállak is növekedést mutatnak (9. ábra). Ettől a tendenciától négy pászta változása jelentősen eltér. A duglászfenyő szijácsának korai pásztája olyan kismértékű változást mutat ebben a tartományban, hogy azt nem tulajdoníthatjuk az ultraibolya fény hatásának (6. ábra). Az erdeifenyő szijácsának és gesztjének valamint a vörösfenyő szijácsának korai pásztája esetén jelentős intenzitáscsökkenés mutatkozik az 1160-1043 cm^{-1} -es tartományban (9. ábra). Ezen tartomány változásáról a szakirodalom sem ír egységesen.

A változások jellegének nagymértékű különbözősége származhat abból, hogy a faanyag pásztái a besugárzott felület közelében különböző arányokban tartalmazzák az ebben a tartományban elnyelő alkotóelemeket, melyekre a lézerefény különbözőképpen hat. Mivel az egymáshoz közeli sávok különböző mértékű csökkenése és növekedése együttesen alakítja ki az egész tartományra jellemző változást, ezért attól függően tapasztalhatunk egy eredő növekedést vagy csökkenést, hogy a két folyamat közül melyik van túlsúlyban a másikhoz képest. A degradációs folyamatok pontosabb megismeréséhez ezért inkább azokat a sávokat célszerű tanulmányozni, amelyeket a szakirodalom csak egyetlen kémiai kötéshez rendeli hozzá. Ilyen sáv az 1170 cm^{-1} környéki, amely a cellulóz és a hemicellulóz C–O–C kötéseinek aszimmetrikus vázrezgéséhez tartozik. A sáv intenzitásának határozott csökkenése azt mutatja, hogy az ultraibolya lézerral való besugárzás hatására a cellulóz molekuláris szerkezete felbomlik.

Megjegyzendő, hogy ez az a tartomány (1200-1000 cm^{-1}), amelyben a DRIFT technikával felvett színeképeken bizonyos torzulások jelentkezhetnek (Zavarin és munkatársai 1990, Michell 1991, Anderson és munkatársai 1991/a, Faix és Böttcher 1992). Ezek a torzulások nagymértékben függenek a vizsgált felület érdekességétől: minél



9. ábra. Két jellegzetes abszorpcióváltozás az 1200 cm^{-1} alatti hullámszámtartományban



10. ábra. A vörösfenyő négy pásztajának különbségi színeképei

simább a felület, annál inkább felléphetnek az anomáliák (*Zavarin és munkatársai 1990*). Szinte lehetetlen olyan mintákat készíteni különböző fafajokból és pásztákból, amelyek felületének érdekessége megegyezik, ezért elképzelhető, hogy a szerzők által leírt torzulások különböző mértékben az általam felvett spektrumokon is jelentkeztek. Figyelembe véve, hogy az ultraibolya lézerefény milyen nagy felületi teljesítménysűrűséggel sugároz, számolhatunk azzal, hogy a minta felülete olyan mértékben feldurvulhatott, hogy a színeképeken tapasztalt intenzitásváltozások az anomáliák mértékének változásával magyarázhatók.

A cellulóz piranózgyűrűjének C₁-H kötéséhez tartozó 897 cm⁻¹-es sáv a besugárzás során a legtöbb vizsgált minta esetén egyáltalán nem változott, néhány esetben pedig a változás mértéke elhanyagolható, nem tulajdonítható a lézerefény hatásának.

Ha az 1850-850 cm⁻¹ közötti tartományban egy fafajon belül vizsgáljuk a négy pászta különbségi színeképeit, megállapíthatjuk, hogy a geszt késői pásztája változott a legkevésbé. Ez különösen igaz a duglászfenyőre és a vörösfenyőre. A legnagyobb változáson pedig a geszt és szijács korai pásztáinak színeképei mentek át, többszörösen meghaladva a geszt késői pásztájának változását (10. ábra).

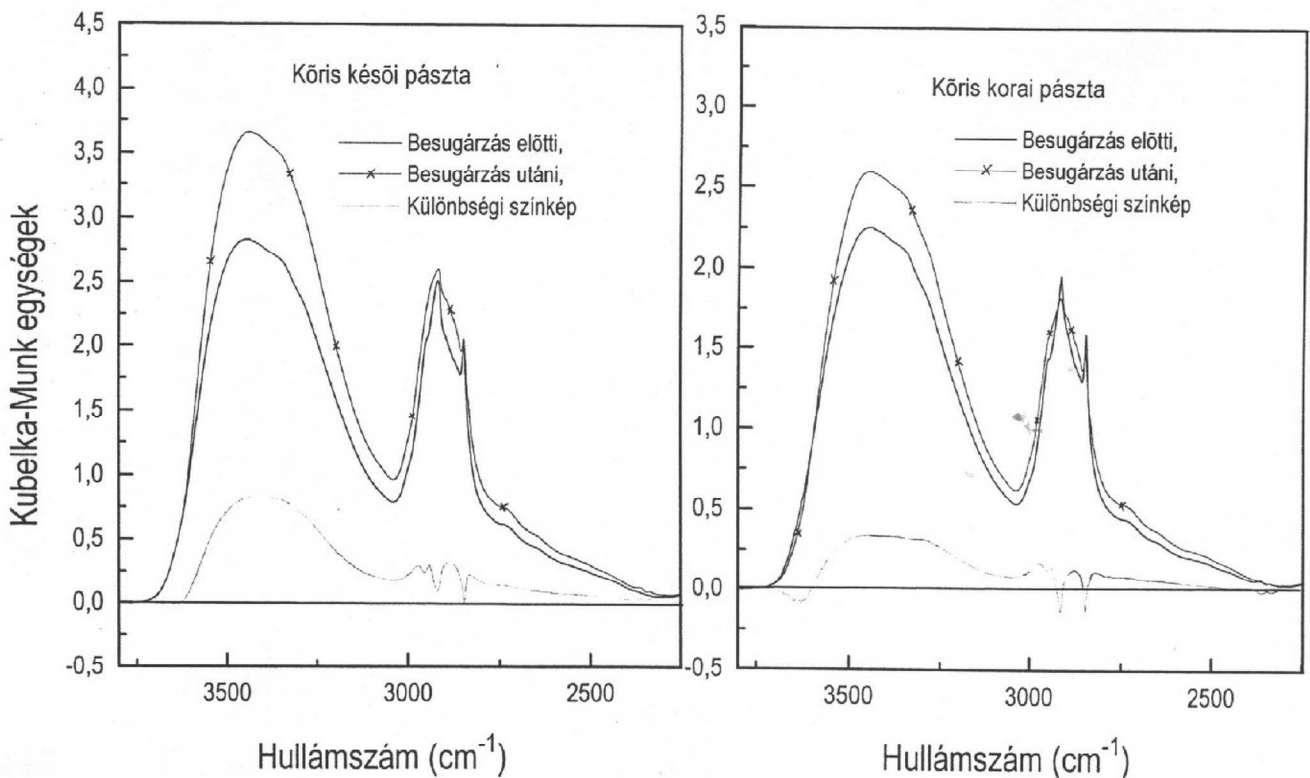
Jellemző, hogy a több járulékos anyagot tartalmazó pászták sokkal ellenállóbbak az ultraibolya fényvel szemben. A járulékos anyagok olyan kis mennyiségben találhatóak a faanyagban, hogy nem jelennek meg önálló elnyelési sávval a színeképben. A felületre jutó fény egy részét azonban elnyelik, ők maguk degradálódnak, ami szintén nem jelenik meg az infravörös spektrumban, viszont ezáltal kevesebb energia jut a faanyag többi alkotórészének degradálására. A színeképző vegyületek jelentős része a fotodegradáció során stabil gyököket képez, melyek védik a fát a fotodegradációval szemben (*Németh 1997. 74. old.*). Ezért a több járulékos anyagot tartalmazó fák vagy pászták fotostabilabbak.

4.2. Lombos fák

4.2.1. A 3800-2500 cm^{-1} közötti tartomány változása

Az OH-csoportok sávjának ($3700\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$) változásáról hasonló mondható el, mint a fenyőfélénél. A sáv intenzitása nagymértékben növekedett minden egyes minta esetén, két oldala meredekebbé vált, ami egy karcsúbb sávot eredményez. A magasabb hullámszámok felé lefutó oldal a sáv tövében együtt fut a besugárzás előtti spektrumgörbével. A különbségi színek ezen szakaszán csak a kőris és a bükk korai pászta esetén tapasztalható negatív sáv (11. ábra).

A CH_n -csoportok elnyelési sávjának alakja hasonló a fenyőkéhez. A két főcsúc intenzitásváltozása viszont már nem egyértelmű. A 2910 cm^{-1} környéki sáv egyes minták esetén növekedik (kőris késői, akác mindkét pászta), másoknál határozottan csökken (kőris korai, juhar mindkét pászta) (11. ábra). A bükk színekének változása ebben a tartományban eltér a többitől, ezért azt külön részletezem. A 2845 cm^{-1} környéki csúc

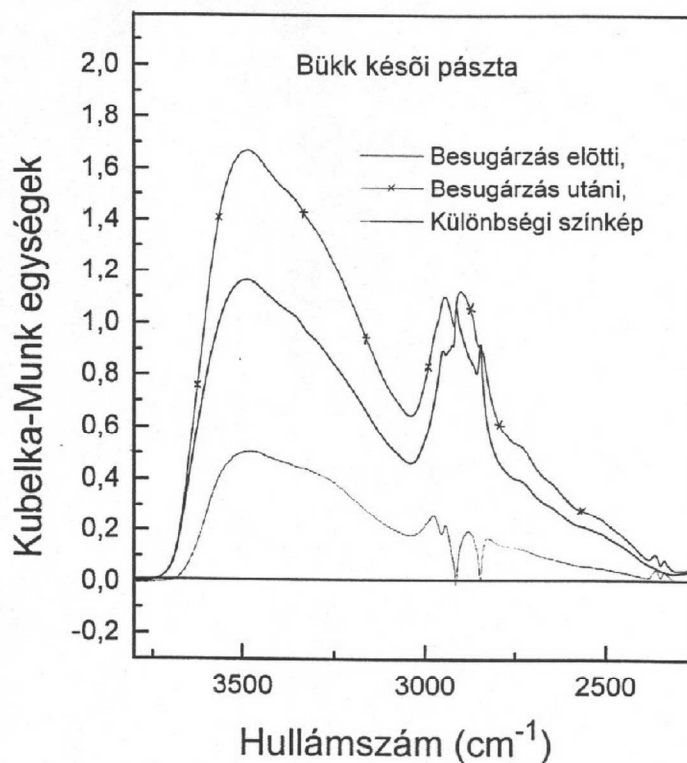


11. ábra. A kőris késői (a) és korai (b) pásztajának színeképe az OH- és a CH_n -régióban

változása a kőris késői és az akác mindkét pászta esetén olyan kismértékű, hogy nem tulajdoníthatjuk az ultraibolya fény hatásának (11.a ábra). A kőris korai és a juhar mindkét pászta esetén szignifikáns a csökkenés (11.b ábra). A két váll (2947 és 2895 cm^{-1} környékén) intenzitása a kőris és az akác mindkét pásztaánál erősen növekedik, ez a növekedés meghaladja a 2910 cm^{-1} -es főcsúcs intenzitásnövekedését, ezért a besugárzás utáni színekben ez a sáv kiszélesedik.

A különböző típusú változások ellenére a vizsgált minták különbségi színekének alakja a CH_n -tartományban nagyon hasonló egymáshoz és a fenyőféléknél tapasztaltakhoz, legfeljebb abban térnek el, hogy a nullvonalhoz viszonyított helyzet más.

A bükk késői pásztajának színekben szintén megtalálható a 2910 és a 2845 cm^{-1} környéki két hegyes csúcs és a két váll, melyek közül a 2947 cm^{-1} környéki önálló mellékcsúcsként jelentkezik. A besugárzás hatására bekövetkező változás a lucfenyő késői és a vörösfenyő szijácsának korai pásztaééhoz hasonló: az éles csúcsok helyett két lekerekített maximum jelenik meg 2940 és 2895 cm^{-1} környékén (3. és 12. ábra). Valószínűleg a két váll nagymértékű növekedése okozza ezt a változást a két főcsúcs viszonylagos változatlansága mellett. A különbségi színek a többi fafaj pásztaínál tapasztaltakkal egyező, amiből arra következtethetünk, hogy lényegében hasonló folyamatok játszódnak le a lombos fafajoknál és a fenyőfélék nagy részénél ebben a tartományban.



12. ábra. A bükk késői pásztajának színekben az OH- és a CH_n -régióban

A bükk korai pásztajának színeképen három jól elkülöníthető csúcs található 2930, 2900 és 2845 cm^{-1} környékén. Ezek változása jelentéktelen.

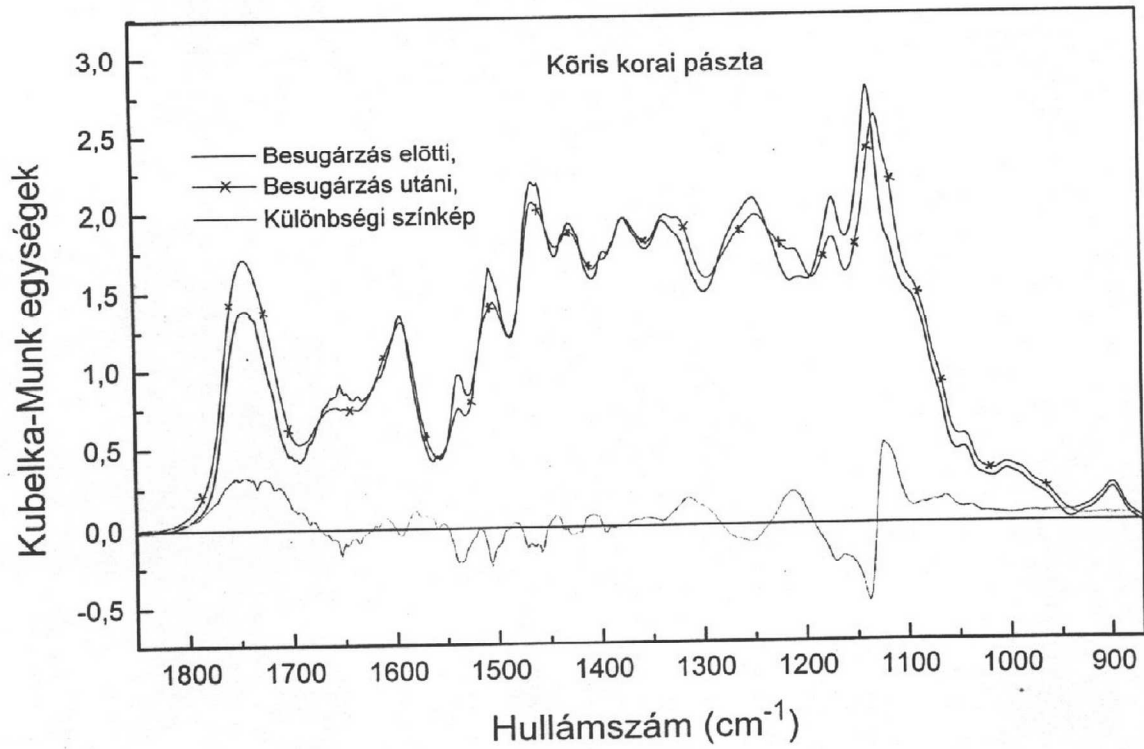
Mind a fenyőfélékre, mind a lombos fafajokra általánosan elmondható, hogy az OH-csoportok elnyelési tartományában az intenzitásnövekedés a jellemző, a CH_n -csoportoknál viszont növekedés és csökkenés egyaránt tapasztalható. A 2910 és 2845 cm^{-1} környékén található elnyelési sávok csökkennek, míg a 2947 és 2895 cm^{-1} környéki vállak növekednek. Ez a faanyag alkotóelemeinek különböző helyzeteiben levő CH-, CH_2 - és CH_3 -csoportok mennyiségének változásával hozható kapcsolatba. A 2910 és 2845 cm^{-1} környékén elnyelő csoportok száma csökken, míg a 2947 és 2895 cm^{-1} környékén elnyelőké növekedik. Ez a két folyamat minden minta esetén lejátszódik – erre utal a különbségi színeképek alakjának hasonlósága –, de attól függően, hogy az adott minta esetén melyik mennyiségi változás kerül túlsúlyba a másikhoz képest, a különbségi színekép az alapvonal alá és fölé is tolódhat.

Egy fafajon belül a két pászta különbségi színeképeit összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a bükk és a kőris esetén a késői pászta, a juhar esetén a korai pászta változott nagyobb mértékben. Az akácnál nincs jelentős különbség a két pászta változásának mértékében. Legkevésbé változott a bükk korai és a juhar késői pásztajának színeképe. Az OH-régióban a kőris késői pászta, a CH_n - régióban a juhar korai pászta ment át a legnagyobb változáson.

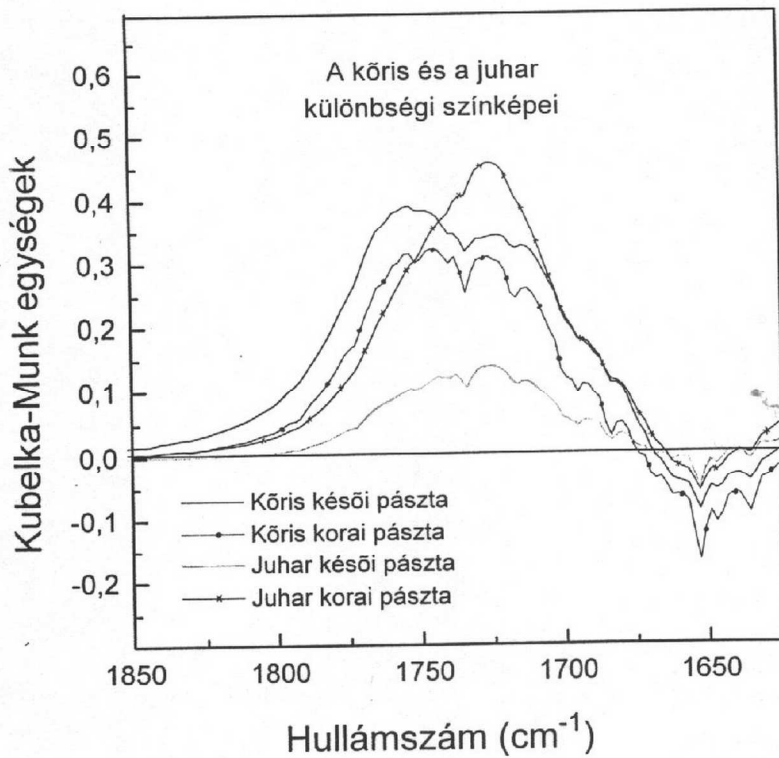
4.2.2. Az 1850-850 cm^{-1} közötti tartomány változása

Az ujjlennyomat-tartomány sávjainak változása nagyvonalakban hasonlít a fenyőféléknél tapasztaltakra, de található olyan jellegzetes eltérések, amelyek kizárólag a lombos fafajok faanyagaira jellemzők (13. ábra).

A nem konjugált karbonilcsoportokhoz tartozó 1780-1700 cm^{-1} -es tartományban nagymértékű növekedés tapasztalható. A különbségi színeképek itt is jóval tagoltabbak a besugárzás előtti és utáni színeképeknél, ami a sáv összetettségére utal. A legnagyobb növekedésen az 1755 cm^{-1} és az 1720 cm^{-1} környéki sávok mentek át, hasonlóan a fenyőkhöz, de a változás egymáshoz viszonyított mértéke nem a pásztaiktól, hanem a fafajtól függ. A kőrisnél, akácnál és a bükknél a magasabb hullámszámú maximum, a juharnál az alacsonyabb növekedett nagyobb mértékben (14. ábra).



13. ábra. A köris korai pásztajának színeképe az ujjlenyomat-tartományban

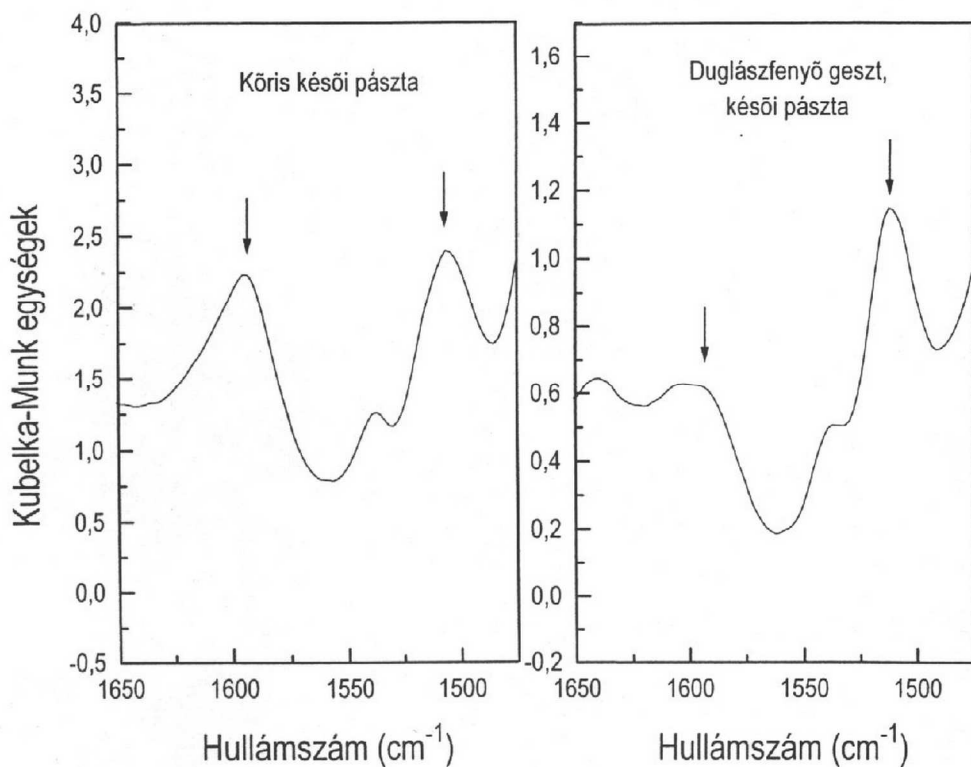


14. ábra. A köris és a juhar pásztaínak különbségi színeképei

A faanyagban kötött víznek tulajdonítható 1650 cm^{-1} környéki hegyes csúcs a besugárzás utáni színeképből teljesen hiányzik, amit a víz távozása okoz. A juhar mindkét, az akác korai pásztája esetén ezen a környéken más változás nem tapasztalható a besugárzás hatására, a kőris és a bükk esetén kismértékű a csökkenés, míg az akác késői pásztája esetén a besugárzás utáni spektrumgörbe kissé fölötte halad a besugárzás előttié. A kismértékű változás arra utal, hogy a konjugált helyzetben levő karbonilcsoportok koncentrációjának növekedése és csökkenése a besugárzás hatására a lombos fák esetén kiegyensúlyozottabb folyamat, mint a fenyők esetén, ahol szintén a csökkenés dominált, de nagyobb mértékben. A szerzők lombos fák esetén inkább növekedésről számolnak be (*Anderson és munkatársai 1991/b, Pandey és Khali 1998*).

Az $1620\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban a változás jelentősen eltér a fenyőféléknél tapasztaltaktól. Ott minden minta esetén határozottan növekedett az abszorpció mértéke, míg a lombos fák esetén ez nem egyértelmű. A lombos fák mintáinak az alapszíneképeiben itt egy keskenyebb, hegyesebb elnyelési sáv található, amelynek 1590 cm^{-1} környékén van maximuma. Ez a sáv a lombos fák ligninjében nagyobb mennyiségben megtalálható sziringilkomponenshez rendelhető (*Németh 1997, 50. old.*), mely komponenst a fenyőfélék ligninje csak kis mennyiségben tartalmaz. Ezért ez a sáv alkalmas a fenyők és a lombos fák színekép alapján való megkülönböztetésére: a lombos fáknál az intenzitása csaknem eléri az 1510 cm^{-1} -es sáv intenzitását, mely a fenyőfélék és a lombos fajok ligninjében egyaránt nagymennyiségben megtalálható guajacilkomponenshez rendelhető, míg a fenyőféléknél az 1590 cm^{-1} -es sáv intenzitása sokkal kisebb az 1510 cm^{-1} -es sávénál (*Németh 1997, 50. old.*) (15. ábra).

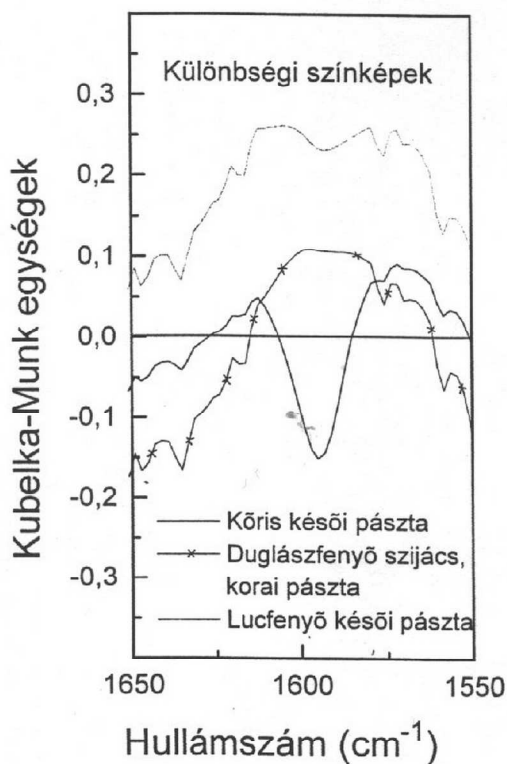
Az $1620\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban a sávalakot tehát a lignin sziringil komponenseinek, a karboxilátionoknak és a CO kötéseknek az elnyelése alakítja ki. Ez a sáv a lombos fák esetében a maximum (1590 cm^{-1}) közelében erősen csökken és kiszélesedik, ami a különbségi színeképen egy 1590 cm^{-1} környéki negatív és két (1610 és 1575 cm^{-1} környéki) pozitív csúccsal jelentkezik. A csökkenést a sziringil egységek felbomlása, a kiszélesedést a közelben elnyelő kötések koncentrációjának növekedése okozza. A két folyamat közül a lombos fák esetén az aromás gyűrűk felbomlása a domináló, míg a fenyőféléknél a sziringilkomponens kis koncentrációja miatt a csökkenést elfedi a karboxilátionok, CO kötések számának növekedése. Egyedül a lucfenyő késői pásztájának pozitív tartományban futó különbségi színeképén 1600 cm^{-1} környékén található sekély völgy utal a gyűrűk bomlására (16. ábra).



15. ábra. A sziringil (1590 cm^{-1}) és a guajacil (1510 cm^{-1}) egységekhez rendelhető két sáv lombos fajok és fenyőfélék színeképeiben

Az akác mindkét és a bükk késői pásztájánál értékelhetetlenül kismértékűek az ebben a tartományban lejátszódó változások.

Az $1550\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban tapasztalt változások a fenyőfélékéhez hasonlóak. Jelentős az intenzitáscsökkenés az 1537 , 1510 , 1460 és 1398 cm^{-1} -es elnyelési sávok környékén. A különbségi színeképen az 1537 cm^{-1} -es sáv jobban elkülönül az 1510 cm^{-1} -es sávtól, mint a fenyőknél, és a legtöbb esetben közel azonos intenzitású negatív csúcsként jelentkezik mindkettő, míg a fenyőknél általában az 1537 cm^{-1} -es sáv intenzitása a nagyobb. Ez alól kivétel a juhar korai és a bükk késői pásztája, ahol az 1537 cm^{-1} -es sáv csökkenésének mértéke jóval meghaladja az 1510 cm^{-1} -es sáv csökkenését.

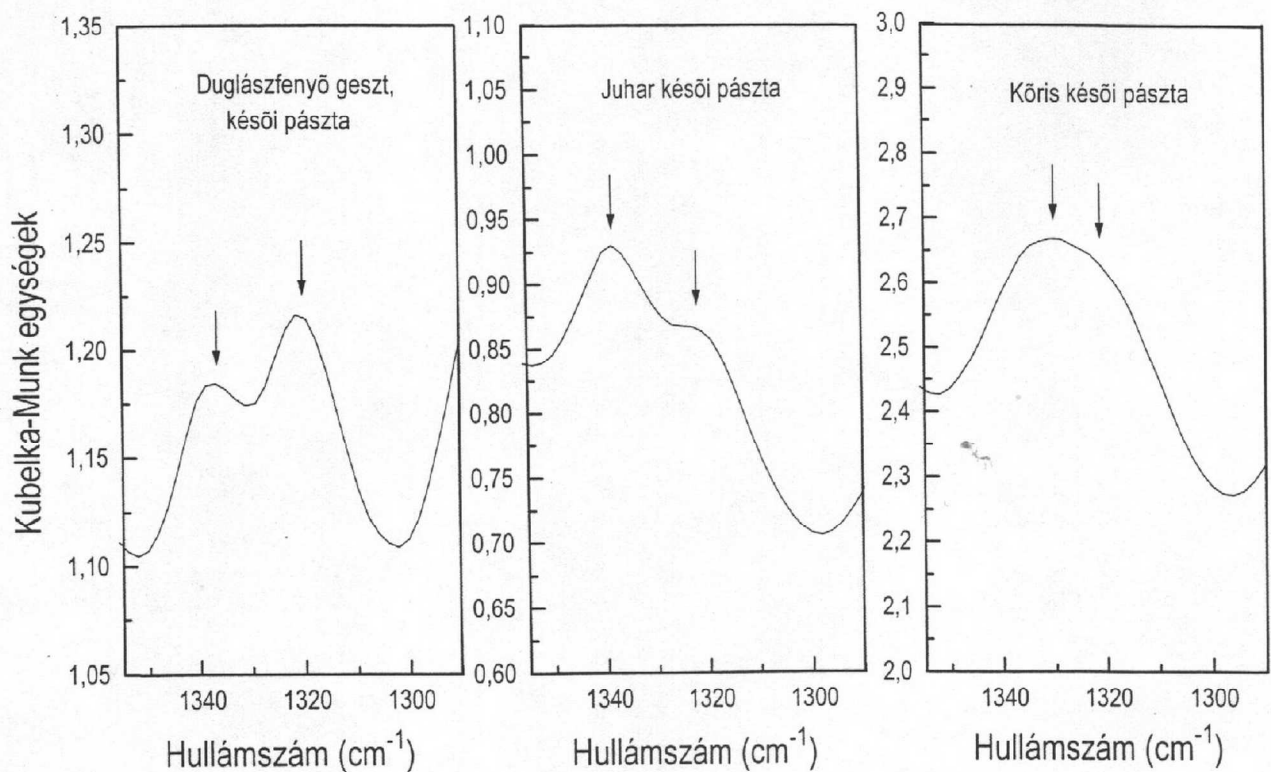


16. ábra. A köris, a duglász- és a lucfenő különbségi színeképei az 1590 cm^{-1} környékén

Jelentős különbség még a fenyőfélékhez képest, hogy az 1430-1425 cm^{-1} -es tartomány összetett sávja csaknem minden vizsgált minta esetén szignifikáns csökkenést mutat.

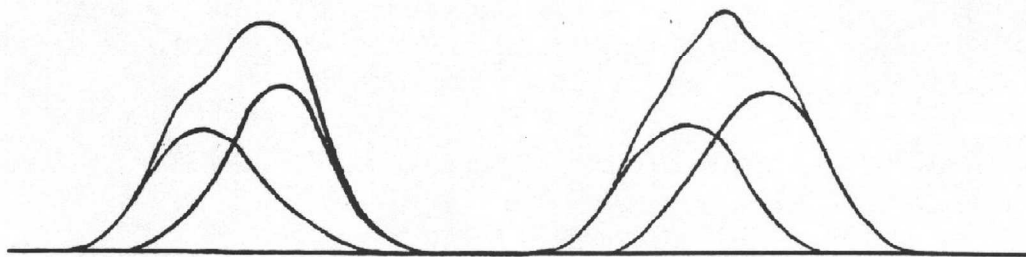
Az 1340-1315 cm^{-1} -es tartomány két elnyelési maximumának intenzitásaránya szintén alkalmas a lombos fafajok és a fenyőfélék megkülönböztetésére. A fenyőknél itt két jól elkülönülő sáv található 1336 és 1320 cm^{-1} környékén, melyek közül az utóbbi intenzitása kissé meghaladja az előbbiét. A lombos fáknál ez az összetett sáv inkább egy csúccsal jelentkezik 1336 cm^{-1} környékén, amelynek 1320 cm^{-1} körül van egy válla (17. ábra). Ez a különbség abból ered, hogy a lombos fák ligninje sokkal nagyobb arányban tartalmaz sziringil egységeket, mint a fenyők ligninje, melynek egyik jellegzetes elnyelési sávja 1336 cm^{-1} környékén található (Tolvaj és Faix 1995, Németh 1997, 50. old.). Ezért ennek a sávnak az intenzitása a közeli 1320 cm^{-1} -es sávot részben elfedi, így az csak vállként jelentkezik.

Az ultraibolya lézerténnel történő besugárzás hatására az 1336 cm^{-1} környéki sáv intenzitása alig változik (akárcsak a fenyőféléknél), míg az 1320 cm^{-1} környéki váll szignifikáns növekedést mutat, melynek következtében a besugárzás utáni színekben a két sáv jobban elkülönül egymástól (13. ábra).



17. ábra. Az 1336 cm^{-1} -es sziringil sáv és a közeli 1320 cm^{-1} -es (CH-, CH_2 -csoportok) sáv fenyőfélék és lombos fák színekéiben

Az 1280-1230 cm^{-1} -es tartományban a lombos fafajoknál egy széles, összetett elnyelési sáv jelentkezik, amely sokkal kevésbé tagolt, mint a fenyőfélék esetén. A fenyőféléknél ebben a tartományban az 1273 cm^{-1} környéki elnyelési sáv a legintenzívebb, ennek vállaként jelentkezik az 1235 cm^{-1} környéki sáv minden minta esetén, és néhány mintánál 1245 cm^{-1} környékén is feltűnik egy kisebb váll (6. ábra). Ezzel szemben a lombos fafajoknál 1273 cm^{-1} környékén nem találunk önálló csúcsot, ez az elnyelési sáv beleolvad abba a széles, összetett sávba, melynek a kőris mindkét pásztája esetén 1250 cm^{-1} -nél, juharnál 1245 cm^{-1} -nél, az akácnál és a bükknél pedig 1265 cm^{-1} környékén van a maximuma (13. ábra). A különbség okát ismét a fenyőfélék és a lombos fafajok ligninjének eltérő összetételével magyarázhatjuk. A fenyőligninben jóval nagyobb arányban előforduló guajacil egységek okoznak kiugró maximumot 1273 cm^{-1} környékén a fenyők színképében. A lombosfa lignin kisebb arányban tartalmazza ezt az aromás összetevőt, így a színképen is kisebb intenzitással jelenik meg a rá jellemző elnyelési sáv, és beleolvad az 1280-1230 cm^{-1} -es tartományban található egymáshoz közeli, hasonló intenzitású sávok szuperpozíciójaként létrejövő széles sávba. Két egymáshoz közeli, hasonló intenzitású, viszonylag széles sáv szuperpozíciójaként létrejöhet olyan sáv szerkezet, amelynek maximumhelye nem tartozik önálló elnyelési sávhoz (két ilyen lehetőséget mutat a 18. ábra), ezért a lombos fafajok színképeiben ebben a tartományban megjelendő összetett sáv maximumának azonosítása nem célszerű.



18. ábra. Két egymáshoz közeli, hasonló intenzitású, viszonylag széles sáv szuperpozíciójaként létrejövő sáv szerkezet maximumhelyét az összetevők intenzitás- és sáv szélesség-viszonyai határozzák meg

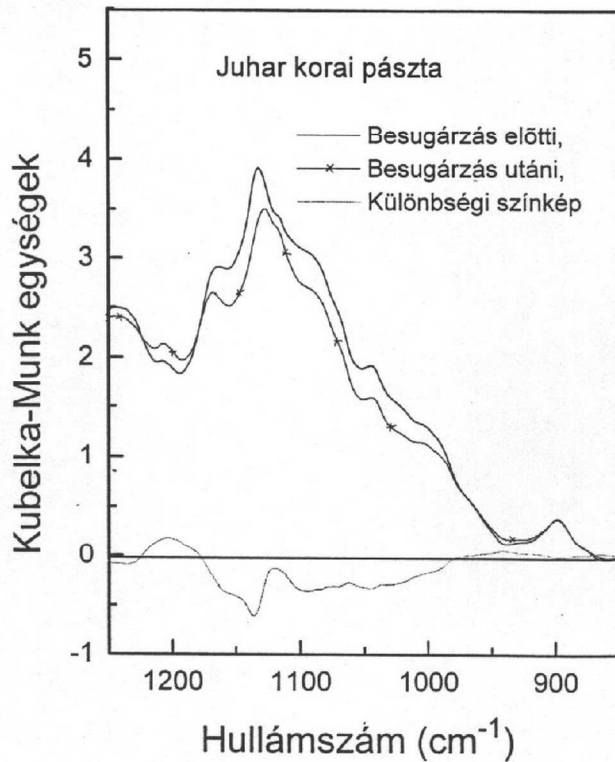
Az 1280-1230 cm^{-1} -es tartományban a juhar kivételével minden faj esetén határozott a csökkenés. A juhar késői pásztája alig változik, míg a korai pásztája kismértékű csökkenést mutat. A tartományon belül a csökkenés 1270-1250 cm^{-1} között a legintenzívebb, míg az alacsonyabb hullámszámok esetén a besugárzási spektrumvonal fölötte halad a besugárzás előttinek. Ennek oka a közeli 1210-1203 cm^{-1} közötti váll

erőteljes növekedése (13. ábra), mely a fenyők esetében legfeljebb kismértékben volt tapasztalható.

A fenyők és a lombos fafajok együttes vizsgálatával ezen tartomány intenzitásváltozása alapján azt állapíthatjuk meg, hogy az ultraibolya lézertény hatására a lignin aromás szerkezete károsodik.

Az 1200 cm^{-1} -nél alacsonyabb hullámszámtartományban a lombos fafajok különbségi színeképei némileg egyértelműbb változást mutatnak, mint a fenyőfélék színeképei. Az $1173\text{-}1169\text{ cm}^{-1}$ közötti maximum minden egyes minta esetén jelentősen csökken. Ez, a juhar kivételével az ujjenyomat-tartomány legnagyobb mértékű csökkenése. Az $1138\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ közötti

éles csúcs minden minta esetén $8\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ -rel az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik a besugárzás hatására, és intenzitása a juhar késői és az akác korai pászta kivételével erősen csökken. A két kivételnél az intenzitás alig változik. A juhar korai pásztaánál az $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban a változások az erdeifenyő szijácsának és gesztjének valamint a vörösfenyő szijácsának korai pásztaánál tapasztalt változásokhoz hasonlóak: jelentős a csökkenés, a besugárzás utáni



19. ábra. A juhar korai pásztajának abszorpcióváltozása az 1200 cm^{-1} alatti hullámszámtartományban

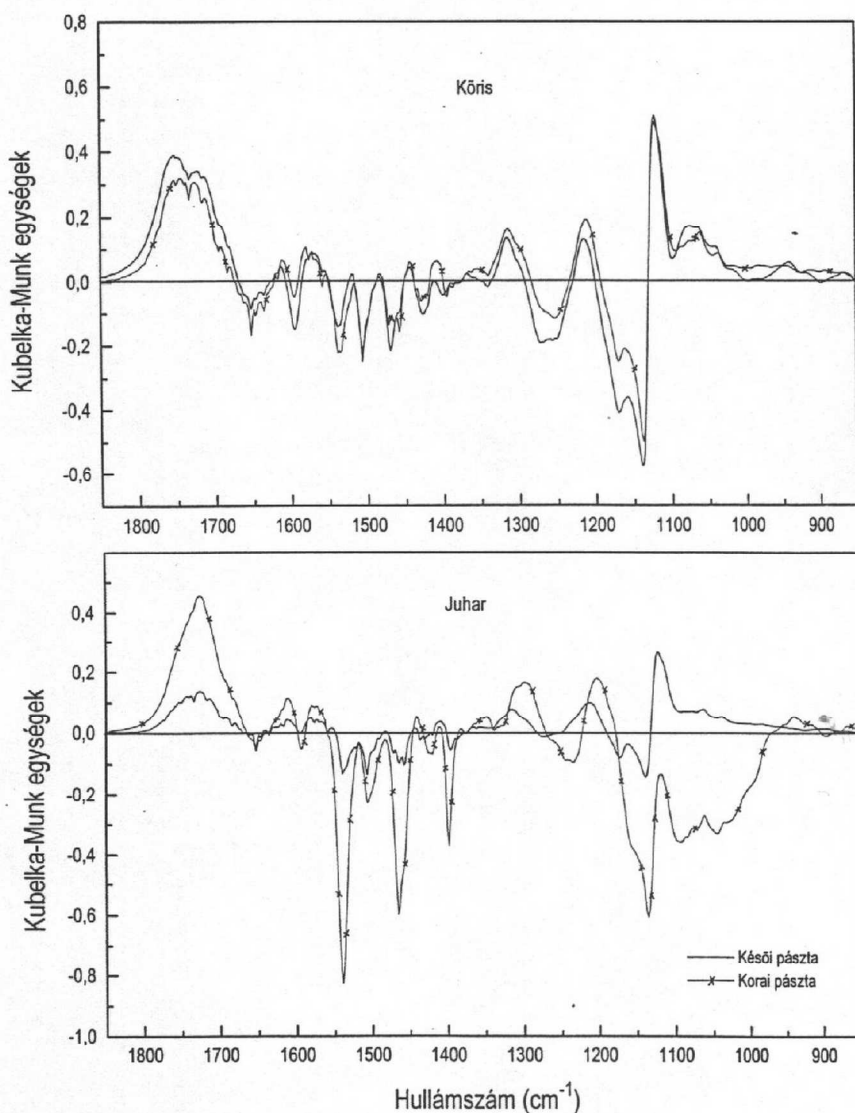
spektrumgörbe a besugárzás előtti alatt fut (9. és 19. ábra). A többi minta esetén az 1130 cm^{-1} -nél alacsonyabb hullámszámtartományban a lefutó spektrumvonal végig a besugárzás előtti vonal fölött, illetve az akác késői pásztaánál nagyjából azzal együtt fut.

Az $1138\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ közötti maximum jobbra tolódásának oka lehet valamelyik közeli váll (1116 cm^{-1} vagy 1095 cm^{-1}) erőteljesebb intenzitásnövekedése, vagy a csúcs és a váll besugárzást követő intenzitásviszonyainak megváltozása. A jobbra tolódás a fenyőfélék esetén kisebb mértékű és csak azoknál a mintáknál jelentkezik, amelyeknél szignifikáns az intenzitásnövekedés. Ezen összetett sáv változásából szintén nem vonhatunk le egyértelmű következtetést.

Az $1173\text{--}1169\text{ cm}^{-1}$ közötti sáv fenyőféléknél és lombos fafajoknál egyaránt tapasztalt csökkenése a cellulóz nagyarányú károsodására utal.

A cellulóz piranózgyűrűjének $\text{C}_1\text{--H}$ kötéséhez tartozó 897 cm^{-1} -es sáv intenzitása a besugárzás hatására a lombos fafajoknál sem változott, tehát az általam alkalmazott kísérleti körülmények között alkalmas referenciasávnak.

Egy fafajon belül a két pászta összehasonlítva azt mondhatjuk, hogy az ujjlenyomat-tartományban nincs olyan nagy különbség a geszt két pásztajának változása között, mint a fenyőféléknél. A kőrishnél és az akácnál ez a különbség elhanyagolható. A bükknél elsősorban az $1780\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban jelentkezik a két pászta változása között eltérés, a többi elnyelési sáv nagyjából azonos mértékű változáson ment át a korai és a késői pásztaánál is. A juharnál viszont jelentős az eltérés a két pászta színeképének változása között, a korai pásztaé jóval nagyobb mértékű (20. ábra).



20. ábra. A kőrish és a juhár pásztaának különbségi színeképei

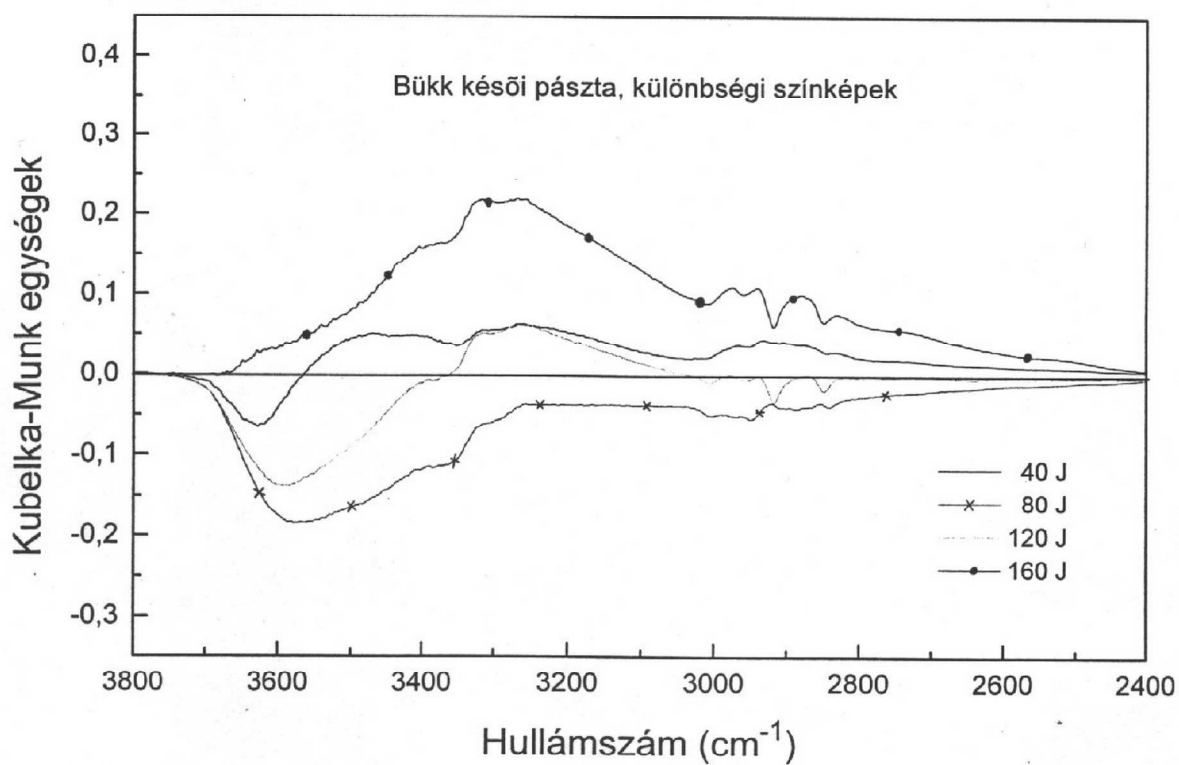
5. A spektrumban létrejövő abszorpcióváltozások energiafüggése

5.1. A 3800-2500 cm^{-1} közötti tartomány változása

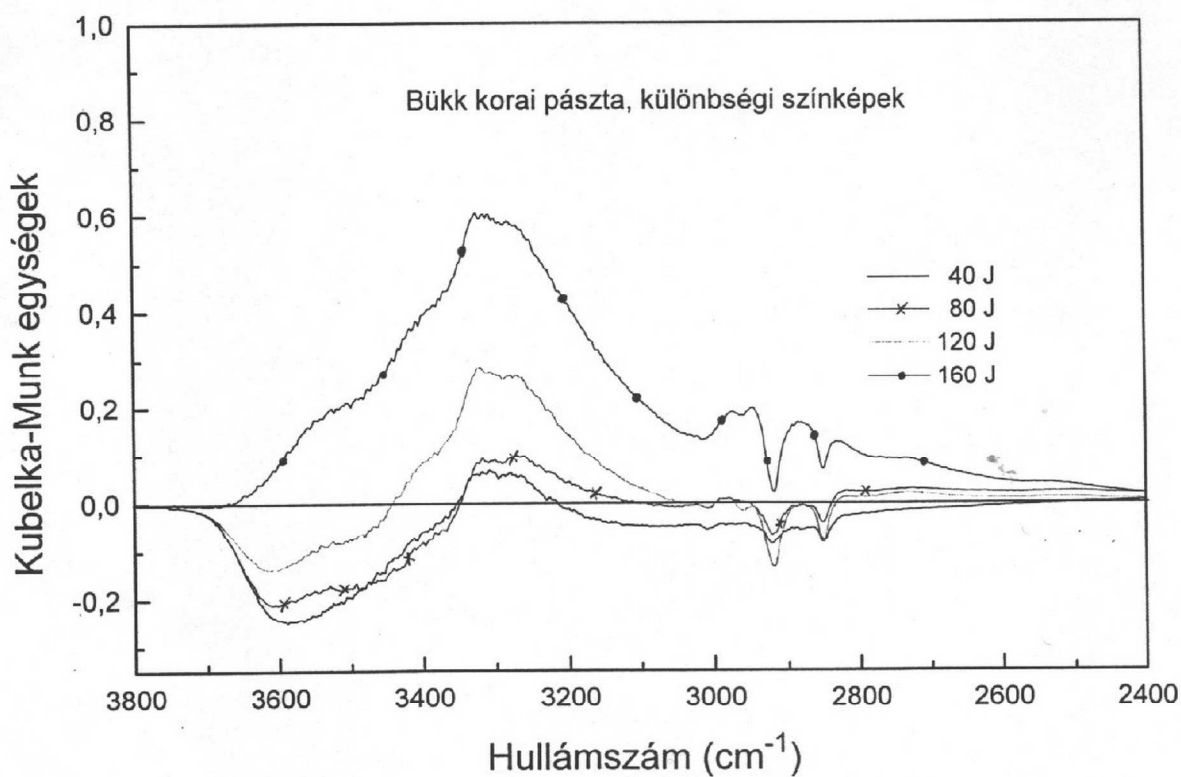
Az OH-csoportok széles tartományában (3700-3050 cm^{-1}) az elnyelt energiától függően abszorpciócsökkenés és növekedés is megfigyelhető. Kevesebb energia hatására a sáv baloldali lefutása, sőt egyes minták esetén a maximum is erőteljes csökkenést mutat. 40 és 80 J hatására sokkal inkább ez a csökkenés a jellemző, mint a sáv közepe táján és jobboldalán tapasztalható abszorpciónövekedés. Egyes minták esetén (vörösfenyő gesztjének két pásztaja, bükk késői pásztaja) kevés energiamennyiség elnyelése hatására a teljes OH-tartományban csökkenés figyelhető meg (21. ábra), míg másoknál (vörösfenyő szijácsának késői pásztaja, bükk korai pásztaja) jelentéktelen növekedés a tartomány közepén és az alacsonyabb hullámszámok felé lefutó oldalán (22. ábra). A vörösfenyő gesztjének késői pásztajánál 80 J, a bükk késői pásztajánál pedig 120 J besugárzása után is elhanyagolható a növekedés mértéke.

A besugárzott energiamennyiség növekedésével a sáv maximumhelye környékén és a jobbra lefutó oldalon az abszorpció határozottan növekedik, három- és négyszeres besugárzás hatására a tartománynak ezen a részén a különbségi színek végig a nullvonal fölött halad. Ezzel egyidejűleg a tartomány baloldalán eleinte jelentkező meghatározó jellegű csökkenést növekedés követi, 160 J energia besugárzása után a különbségi színek az erdeifenyő gesztjének korai pásztaja kivételével a spektrumgörbe minden minta esetén a nullvonal közvetlen közelében fut, miközben a negatív csúcs helye balra tolódik (21., 22. ábra). *Tolvaj és Faix (1995)* megfigyeléseiben ebben a tartományban a 3550 cm^{-1} környéki sáv a besugárzás kezdetén gyorsan csökkent, majd ez lelassult, de nem következett be növekedés. Ez a sáv a széles OH-tartomány bal oldalán található, ahol lézerrel elvégzett besugárzás hatására a kezdeti gyors intenzitáscsökkenést növekedés követi kísérleteimben.

Ezek a megfigyelések alátámasztják azt a megállapítást, hogy a besugárzás során több folyamat is lejátszódik az OH-tartományban. Először azok a folyamatok mennek végbe, amelyek következtében a sáv baloldalán az abszorpció csökken. Ez lehet a gyenge hidrogénhidás kötések felszakadása, mely már kevesebb energia besugárzása esetén is bekövetkezik. Ezzel párhuzamosan, de lassabban megy végbe a hidroxilcsoportok



21. ábra. A bükk késői pásztajának az egyes besugárzások utáni különbségi színeképei az OH- és a CH_n-tartományban



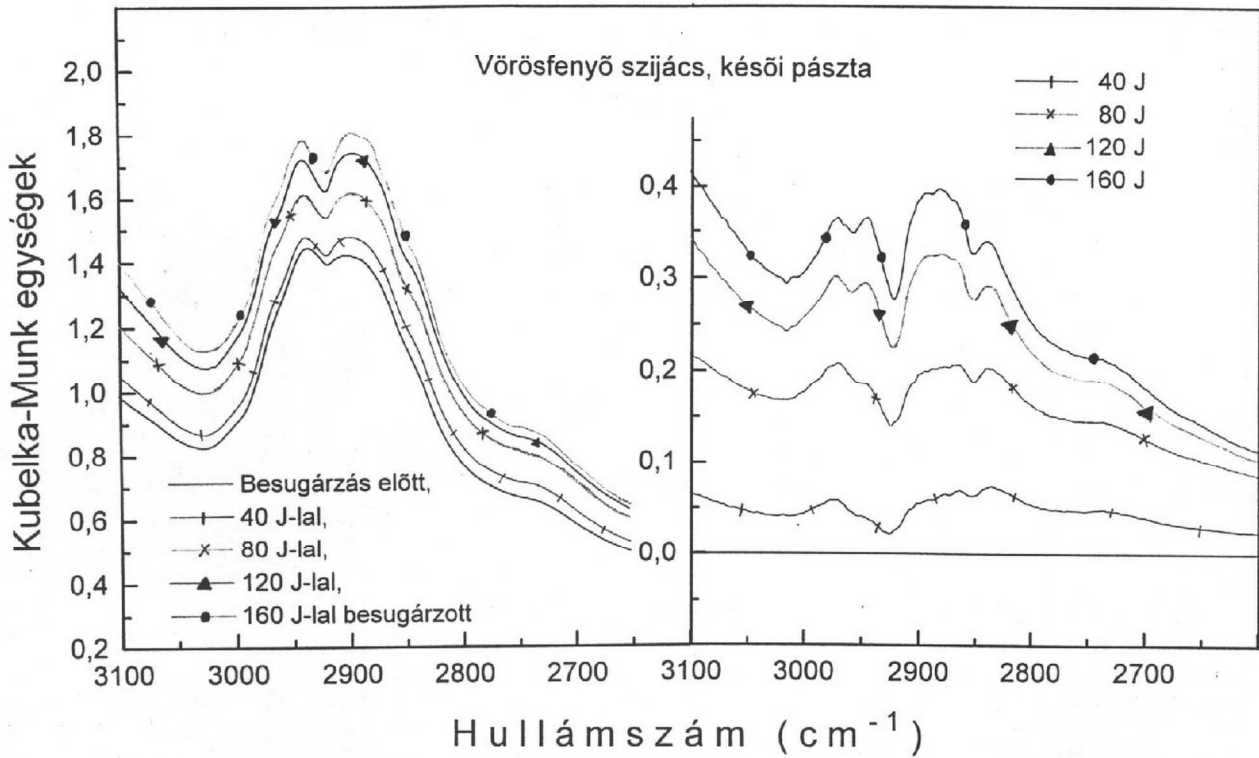
22. ábra. A bükk korai pásztajának az egyes besugárzások utáni különbségi színeképei az OH- és a CH_n-tartományban

keletkezése, melynek egyik oka lehet a 4.1.1. fejezetben említett felületfeldurulás, aminek következtében a felület több nedvességet képes megkötni. Ezzel új hidrogénhidas kötések is kialakulnak, amihez tartozó abszorpciónövekedés elfedi a hidrogénhidas kötések tönkremeneteléből származó kezdeti abszorpciócsökkenést.

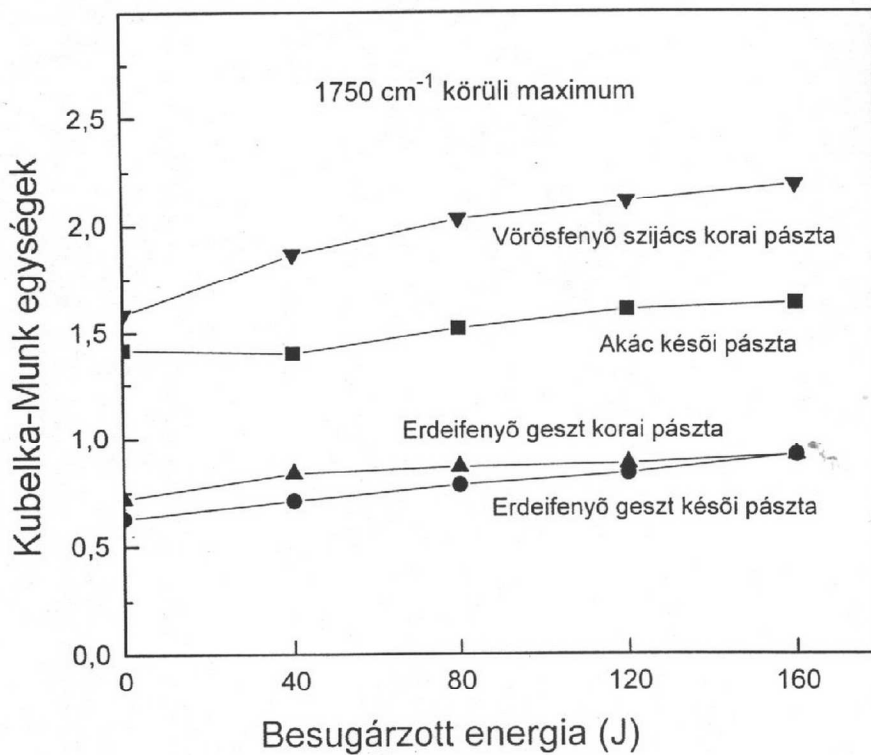
Az előző kísérletsorozatban 5000 impulzussal (100 J) belótt famintáknál az OH-régió baloldali részében az egyes mintáknál tapasztalt abszorpciócsökkenés sokkal kisebb mértékű, mint az azonos fafaj azonos pásztájánál 3x40 J hatására létrejövő csökkenés. Ez a megfigyelés azt sugallja, hogy a változások mértékét nem csak az elnyelt energia határozza meg, hanem az is, hogy az adott energiamennyiséget mennyi idő alatt kapja meg a minta. A rövidebb idő alatt beérkező energia hatására nagyobb a változás, mint a szakaszosan hosszabb ideig tartó sugárzás esetén.

A CH_n -régióban a sávalak minden vizsgált minta esetén két lekerekített maximummal jelentkezik 2930 és 2895 cm^{-1} környékén, a hozzájuk tartozó rejtett sávokkal, melyekre a lefutó oldalak egyenletlenségéből lehet következtetni. A vörösfenyő gesztjének késői pásztája a 4.1.1. fejezetben leírtakhoz hasonló. Az alapszínképek ily módon különböznek az előző kísérletsorozat mintáinak alapszínképeitől, ahol a CH_n -sáv két éles csúccsal (2910 és 2845 cm^{-1} környékén) és néhány vállal jelentkezett. Hasonlítanak viszont a vörösfenyő szijácsának késői, a lucfenyő és a bükk gesztjének késői pásztája besugárzás utáni színképéhez ebben a tartományban (3. ábra). A sávalak tehát bizonyos fokú degradációról árulkodik, melyet a minták a mesterséges szárításkor szenvedhettek el. Ezek alapján megállapítható, hogy a CH_n -régió abszorpcióváltozásait nem csak az ultrabolya fény okozza, hanem azok a 70-75 °C-os hőmérsékleten lejátszódó hődegradáció eredményeként is létrejöhetnek.

Ebben a tartományban szintén több folyamat játszódik le. Kisebb energiamennyiségek esetén (40, 80 J) a lombos fafajoknál abszorpciónövekedés és csökkenés is előfordul, míg 160 J hatására szinte csak abszorpciónövekedés volt megfigyelhető a vizsgált minták színképeiben (21., 22. ábra). A fenyőféléknél egységesebb a változás jellege, mint a lombos fafajoknál. Minden fenyőminta esetén nagyobb energiamennyiség hatására növekedik az abszorpció mértéke, miközben a két maximum közötti sekély völgy mélyebbé válik. A vörösfenyő gesztjének két pásztája kivételével (az első besugárzás [40 J] utáni jelentéktelen abszorpciócsökkenés) a spektrumvonalak a különbségi színképeken a nullvonal fölött futnak, s alakjuk a harmadik (120 J) és a negyedik (160 J) besugárzást követően válik az előző fejezetekben leírtakhoz hasonlóvá (23. ábra).



23. ábra. Az egyes besugárzások utáni spektrumgörbék (bal oldalon) és a hozzájuk tartozó különbségi szinképek (jobb oldalon) a CH_n -tartományban



24. ábra. Az 1750 cm^{-1} körüli sáv maximumértékei a besugárzott energia függvényében

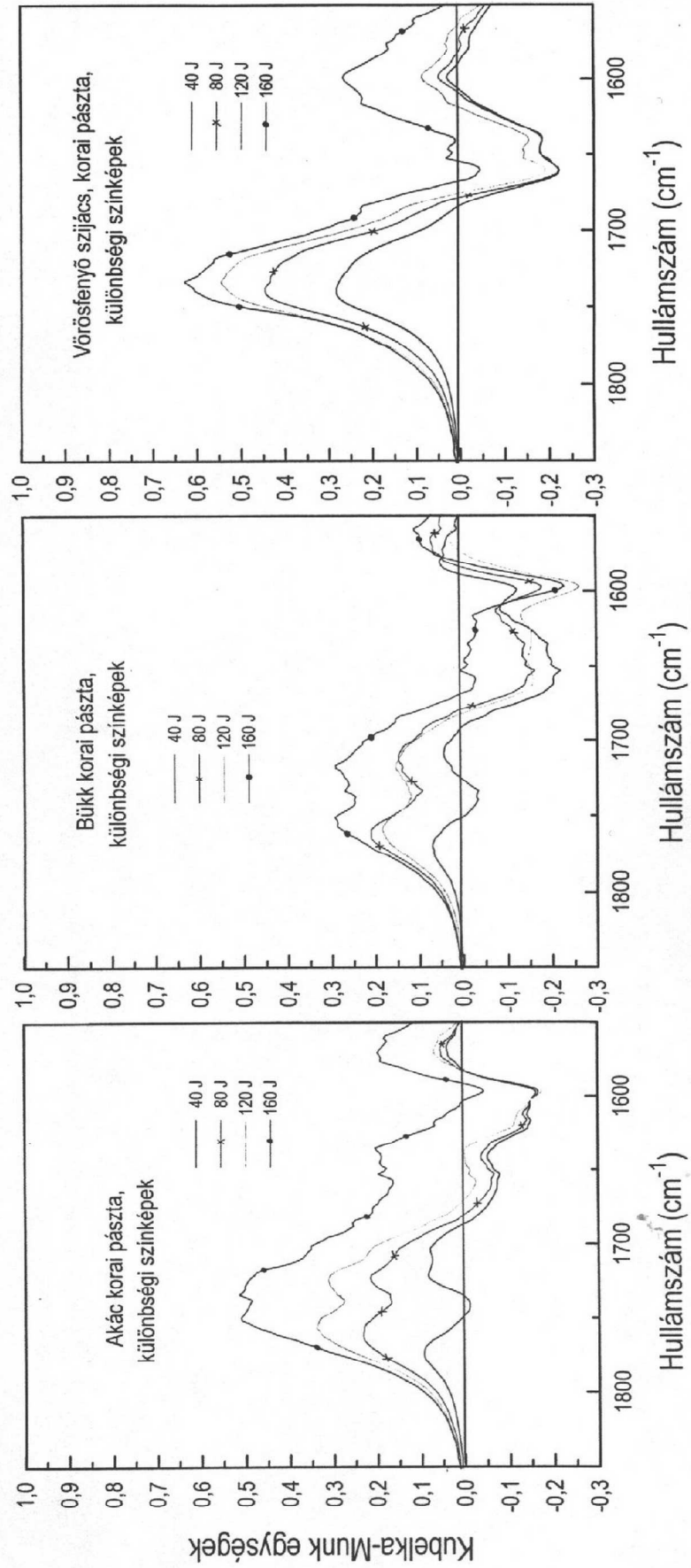
Ugyanilyen változáson megy át az akác késői pásztája is. A bükknél nagyobb energia esetén is megfigyelhető a csökkenés, de 160 J hatására a különbségi színekben a spektrumvonal szintén a pozitív tartományban fut (21., 22. ábra). A csökkenés mértékét ebben a tartományban is meghaladja az abszorpciónövekedés mértéke. *Tolvaj és Faix (1995)* a CH_n -régióban a fajok egy részénél hasonló változást tapasztaltak, mint az OH-régióban: kezdeti csökkenést, mely később lelassul. Más részüknél (pl. lucfenyő) viszont a gyors csökkenést nagyon lassú növekedés követte. Azonban hivatkozva *Forsskahl és Janson (1992)* korábbi munkájára e növekedést műhibaként értékelték.

Megfigyeléseimből az a következtetés vonható le, hogy kellően nagy energiamennyiség hatására minden fajtánál növekedés tapasztalható, míg kevesebb energia esetén jobban megmutatkoznak a fajfajti sajátosságok a 3800-2500 cm^{-1} -es tartományban.

5.2. Az 1850-850 cm^{-1} közötti tartomány változása

A nem konjugált karbonilcsoportok sávja (1780-1700 cm^{-1}) minden minta esetén folyamatos növekedést mutat. A vörösfenyő szijácsának két pásztája, gesztjének korai pásztája és az akác késői pásztája esetén a növekedés az energiamennyiség növekedésével lelassul (24. ábra). Ez a megfigyelés jól egyezik a korábbi publikációkban leírtakkal, melyek szerint a besugárzási idő függvényében növekedik az intenzitás a nem konjugált karbonilcsoportok sávjában a csak fényvel való kezelés hatására (*Anderson és munkatársai 1991/b, Horn és munkatársai 1994, Tolvaj 1991/b*).

Az akác és a bükk korai pásztáinál az eredetileg tagolatlan sávban a különbségi színek tanúsága szerint a növekedés két jól elkülönülő maximum környékén indul meg. A bükknél 1767 és 1711 cm^{-1} , az akácnál 1770 és 1720-1702 cm^{-1} környékén találunk kettő, illetve az akácnál kezdetben három növekedési maximumot. A besugárzási energia növekedésekor az intenzitás is növekedik, miközben a két csúcs fokozatosan közelebb kerül egymáshoz, a közöttük levő mély völgy eltűnik. A negyedik besugárzás után az akác különbségi színekben az 1753 cm^{-1} -es és az 1735 cm^{-1} -es sávok, míg a bükknél az 1753 és az 1720 cm^{-1} -es sávok a legintenzívebbek. A többi pásztánál ez a tagoltság nem jelentkezik ilyen élesen (25. ábra).

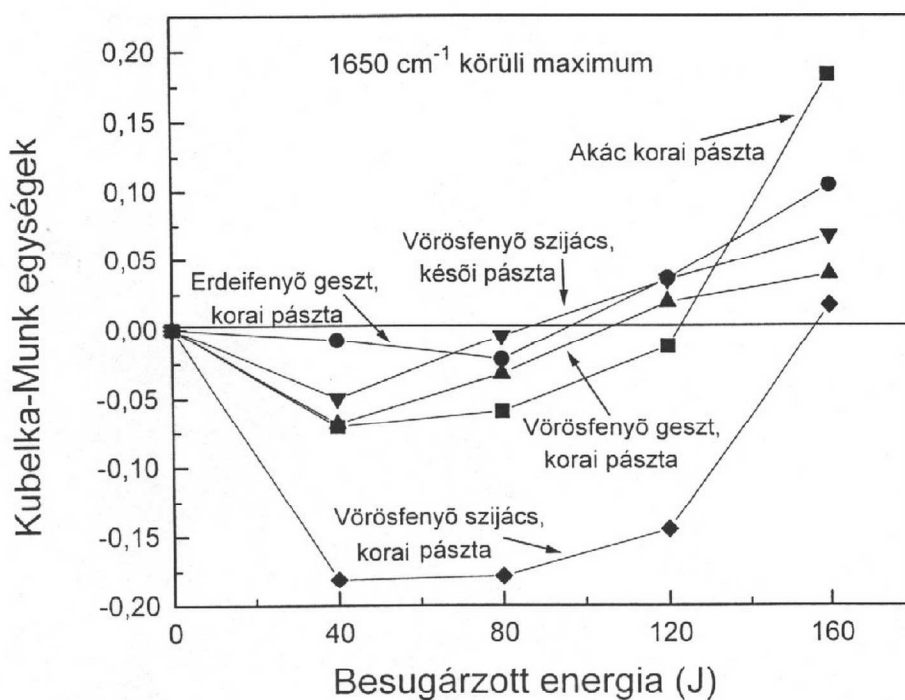


25. ábra. Az egyes besugárzások utáni különbözőségi színképek az 1850-1550 cm^{-1} -es tartományban

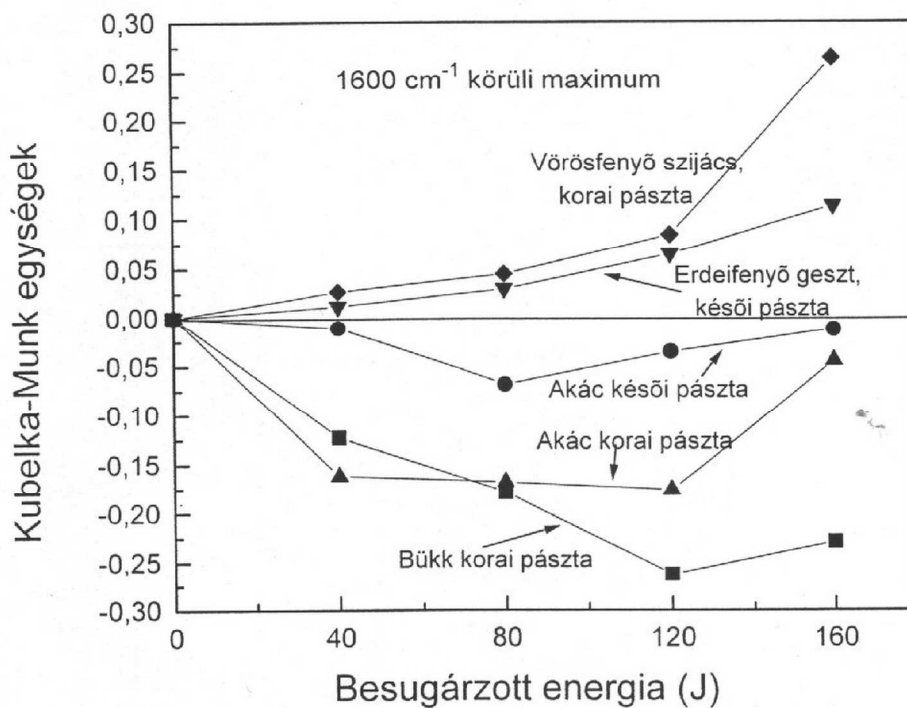
A korábbi publikációk tanúsága szerint a nem konjugált CO-csoportok elnyelési tartományában mind a lombos fafajok esetén (*Hon és Feist 1986*), mind a fenyőfélék esetén (*Hon és Chang 1984*) a két legjelentősebb sáv közül (1735 és 1720 cm^{-1}) az alacsonyabbik változott nagyobb mértékben. *Tolvaj és Faix (1995)* a két sáv (1780 - 1763 és 1730 - 1710 cm^{-1} között) intenzitásváltozásának időbeli lefolyásában nem talált különbséget a fenyőfélék esetén, míg a lombosoknál (elsősorban az akácnál) szembeszökő volt a különbség: az alacsonyabbik sáv gyorsan növekedett a besugárzás elején, majd lelassult, a magasabbik végig egyenletes növekedést mutatott.

Az 1650 cm^{-1} -es sáv környékén (konjugált karbonilcsoportok és a fában kötött víz) a kezdeti csökkenést minden minta esetén növekedés követi. 160 J energia besugárzása után a különbségi színekben a spektrumvonalak a nullvonal fölött futnak (26. ábra). Az 1660 cm^{-1} -es sáv időbeli változását illetően hasonló jelenségről számolnak be *Dirckx és munkatársai (1987/a, 1987/b)* a faanyagok oxigén jelenlétében történő besugárzása esetén. Valószínűleg először a vízmolekulákat megkötő gyenge hidrogénhidás kötések szakadnak fel az energia elnyelése következtében. De csökken a konjugált karbonilcsoportok száma is, mert az intenzitáscsökkenés nem a vízre jellemző egyetlen hegyes csúccsal jelentkezik, hanem szélesebb tartományban. További energia-besugárzás hatására a konjugált karbonilcsoportok száma növekedni kezd, mely növekedés – fafajtól függően – előbb-utóbb meghaladja a csökkenés mértékét. Ez a megfigyelés azt sugallja, hogy a konjugált karbonilcsoportok több kémiai folyamatban is részt vesznek, ezek egy részének eredményeképpen növekedik a koncentrációjuk, másik részében csökken. A különböző pásztnál az elnyelt energia mennyiségétől függ, hogy mely folyamat a meghatározó. Ez lehet az oka annak, hogy a 100 J -al (5000 impulzussal) besugárzott minták színeikben nem találtunk egységesen abszorpciónövekedést vagy csökkenést.

Az 1620 - 1560 cm^{-1} -es tartomány (sziringil egységek és a lignin karboxilációi) abszorpcióváltozásainak időbeli lefolyásával is foglalkozó publikációk mind a fenyők (*Horn és munkatársai 1994*), mind a lombos fafajok (*Hon és Feist 1986, Tolvaj és Faix 1995*) esetén folyamatos intenzitáscsökkenésről számolnak be. Megfigyeléseim ezekkel ellentétesek. A fenyők esetén – a vörösfenyő gesztjének késői pászta kivételével, ahol értékelhetetlenül kicsi a változás – egyértelmű növekedés tapasztalható, mely kezdetben lassabban megy végbe, később felgyorsul (25. és 27. ábra). A lombos fafajok pásztaínál kevesebb energia hatására a sziringil egységek bomlása dominál. Az 1590 cm^{-1} környéki



26. ábra. Az 1650 cm^{-1} körüli maximumérték változása a besugárzott energia függvényében



27. ábra. Az 1600 cm^{-1} körüli maximumérték változása a besugárzott energia függvényében

sáv intenzitása először csökken, majd növekedik. Mintától függ, hogy mekkora energiamennyiség elnyelése esetén következik be a növekedés. A bükk korai pásztája esetén az első három besugárzás mindegyike csökkenti ezen sáv intenzitását, míg a negyedik besugárzás után a különbségi színeképen a spektrumgörbe a harmadik besugárzás utáni görbe fölött fut (25. és 27. ábra). Az akác korai pásztájánál az első besugárzást követő intenzitáscsökkenés után a második és a harmadik besugárzás nem okoz jelentős intenzitásváltozást az 1590 cm^{-1} környéki sáv abszorpciójában, míg 160 J energia besugárzása után erőteljes a növekedés (25. és 27. ábra). Az akác késői pásztájánál kevésbé jelentős a csökkenés. Itt a harmadik besugárzást követően tapasztalható intenzitásnövekedés a második utánihoz képest (27. ábra).

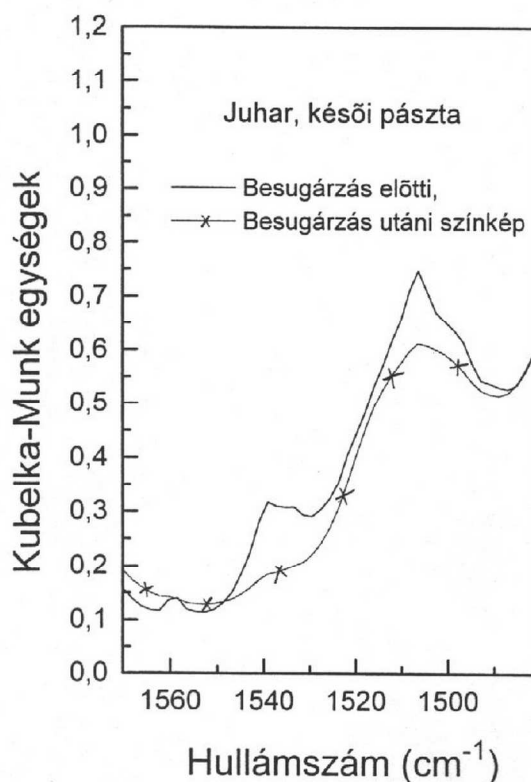
A lignin karboxilációjához kapcsolható sávkiszélesedés következtében a lombos fafajok különbségi színeképein elsősorban az 1590 cm^{-1} -nél alacsonyabb hullámszámok esetén tapasztalható intenzitásnövekedés nagyobb energiamennyiség elnyelése után. A növekedés ütemére vonatkozóan nem tehetünk általános megállapítást. Az akác korai és a bükk késői pásztájánál folyamatos a növekedés, kezdetben lassú, majd felgyorsul, míg az akác késői és a bükk korai pásztájánál növekedés és csökkenés is tapasztalható kevesebb energia esetén (25. ábra). A harmadik és a negyedik besugárzás minden minta színeképeben abszorpciónövekedést okoz.

A tartomány abszorpcióváltozását befolyásoló folyamatok közül kevesebb energia elnyelése esetén elsősorban a lignin sziringilkomponenseinek felbomlása megy végbe. Ezzel párhuzamosan a karboxilátionok mint fotodegradációs bomlástermékek koncentrációja folyamatosan növekedik, de ezt a növekedést a sziringil egységek felbomlása eleinte elfedi. Az elnyelt energia növekedésével csökken az aromás gyűrűk koncentrációja a minta felületén, aminek következtében az 1590 cm^{-1} -es sáv abszorpciócsökkenése mérséklődik. Nagyobb energia esetén a karboxilátionok keletkezése túlsúlyba kerül a gyűrűk felbomlásával szemben, aminek következtében az 1590 cm^{-1} körüli szélesebb tartományban növekedik az abszorpció. A degradációnak ebben a szakaszában a különbségi színeképen a gyűrűk bomlását jelentő negatív csúcs közelebb kerül a nullvonalhoz. A fenyőféléknél, ahol a lignin eleve kis mennyiségű sziringilkomponenst tartalmaz, a karboxilátionok növekedése már kis energiák esetén is meghaladja a gyűrűk felbomlását, ezért nem tapasztalható 1590 cm^{-1} környékén abszorpciócsökkenés 40 J energia belövése után sem. A sziringil egységek felbomlásának hatása legfeljebb abban nyilvánul meg, hogy az intenzitás kezdetben csak lassan növekedik.

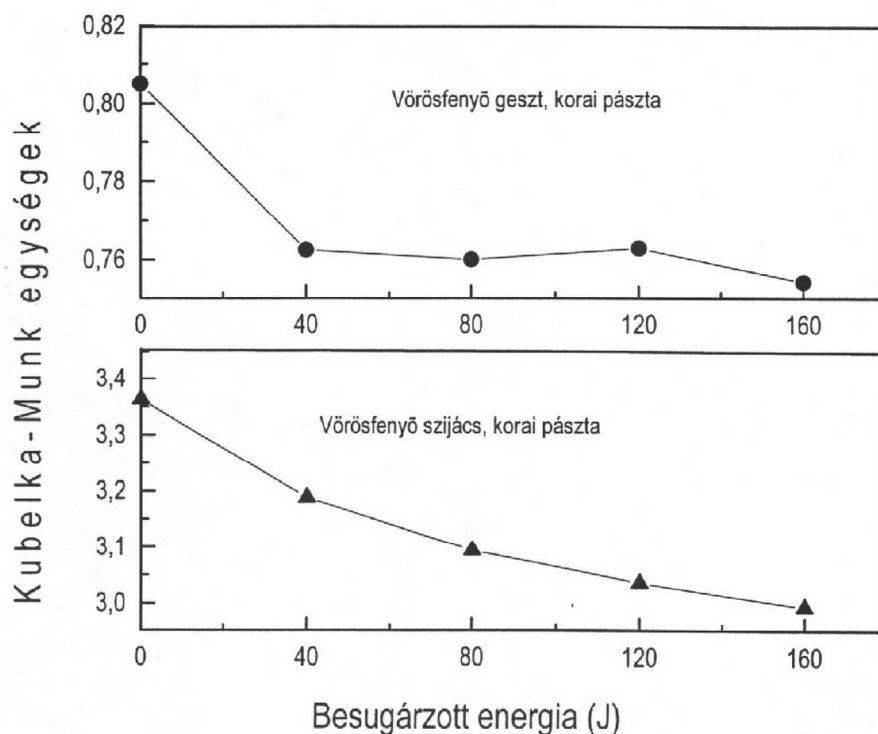
Az 1550-1390 cm^{-1} -es tartományban a szakaszosan elvégzett többszöri besugárzás hatására a változások kissé eltérnek az egyszeri 5000 impulzussal (100 J) elvégzett kísérletsorozatnál tapasztaltaktól. Az alapszínképekben az akác kivételével egyáltalán nem jelenik meg az 1537 cm^{-1} környéki éles elnyelési sáv. Az akác mindkét pásztajának színképén is csak gyenge váll található ezen a helyen. Ennek egyik lehetséges magyarázata a minták előéletében keresendő: az 5000 impulzussal belőtt minták a kísérletsorozat előtt semmiféle hőkezelést nem kaptak, míg az energiafüggési vizsgálatokhoz használt minták a mesterséges szárítás

során jelentős hődegradációt szenvedhettek. Az ultraibolya sugárzásra is rendkívül érzékenyen reagáló 1537 cm^{-1} környéki csúcs egyes minták besugárzás utáni színképében szintén csak vállként van jelen (28. ábra). Elképzelhető, hogy a néhány napos szárítás során bekövetkezett hődegradáció hatására tűnt el a színképből.

Az aromás gyűrűk jellegzetes elnyelési sávja 1510 cm^{-1} környékén minden minta esetén jelentősen csökken már az első besugárzást (40 J) követően is. A minták egy részénél (vörösfenyő szijácsának, erdeifenyő gesztjének korai pászta, bükk mindkét pászta, akác korai pászta) a csökkenés végig folyamatos, de mértéke lelassul. Az ultraibolya lézerefény már kis energiák hatására is nagymértékben károsítja a lignin aromás gyűrűt. A degradáció előrehaladtával csökken a gyűrűk koncentrációja a minták felületén, ezért az 1510 cm^{-1} -es sáv abszorpciósökkenése is mérséklődik, hasonlóan az 1590 cm^{-1} -es sáv lombos fáknál tapasztalt abszorpciósökkenéséhez. A vörösfenyő többi pásztajánál és az akác késői pásztajánál az első besugárzást követő csökkenés után a további kezelés nem okoz jelentős intenzitásváltozást a minták színképében 1510 cm^{-1} környékén (29. ábra). Ezeknél a mintáknál már 2000 impulzus (40 J) hatására végbemegy a felszínközeli aromás gyűrűk teljes degradációja. Megfigyeléseim egyeznek a szakirodalomban leírtakkal.



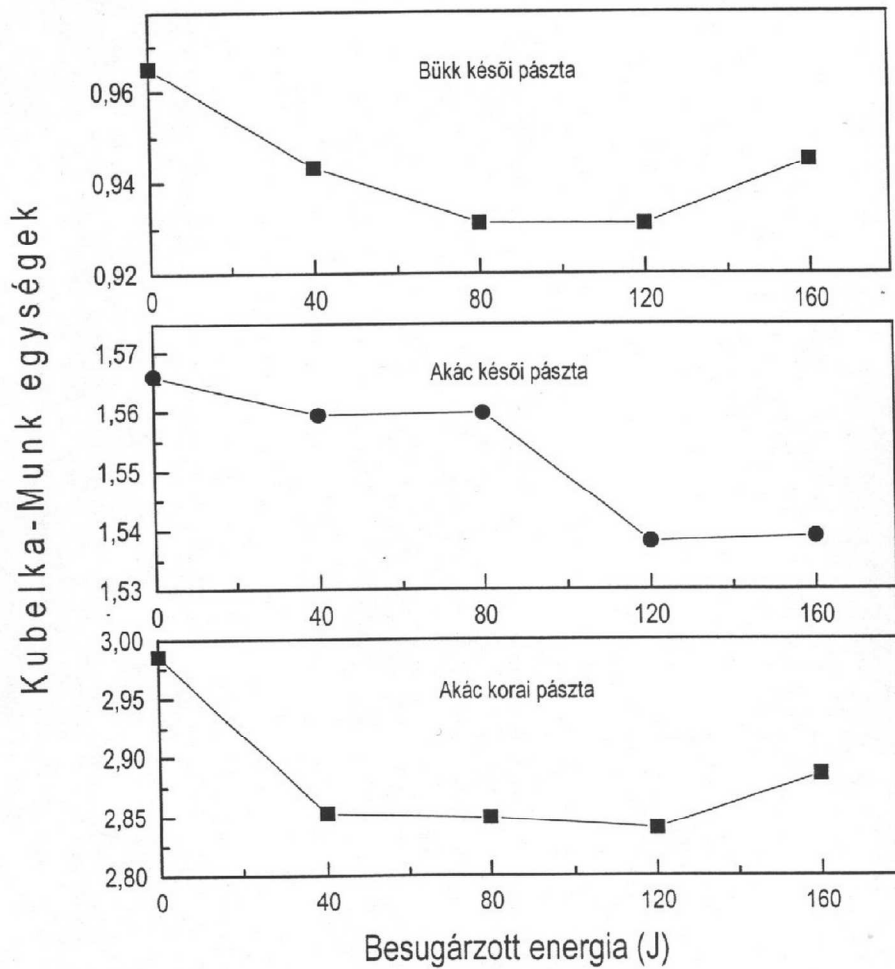
28. ábra. A juhar késői pásztajának színképén megjelenő 1537 cm^{-1} körüli sáv a besugárzás után már csak vállként látható



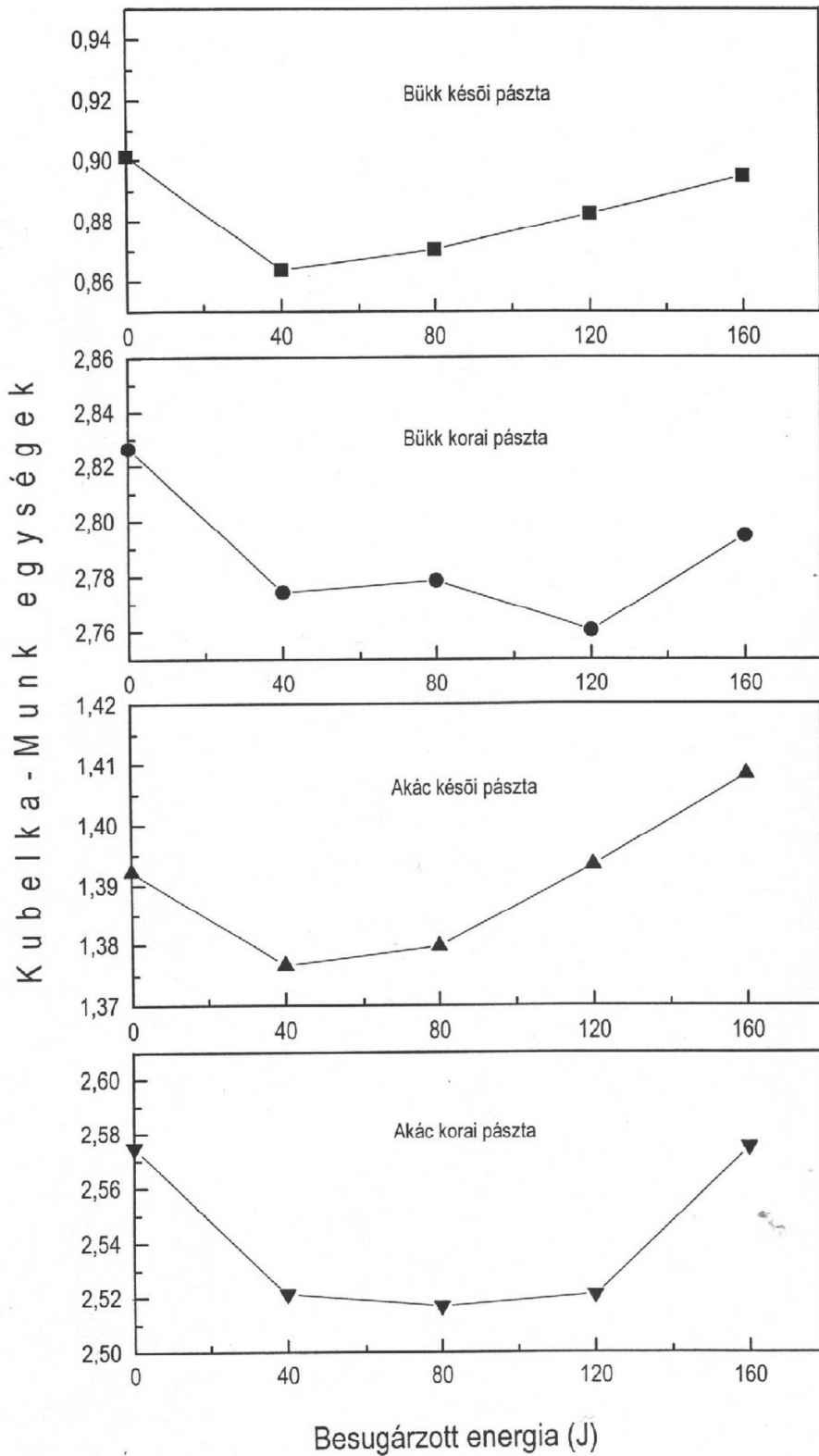
29. ábra. Az 1510 cm^{-1} körüli sáv maximumértékei a besugárzott energia függvényében

Az 1460 , 1425 és az 1398 cm^{-1} környéki sávok intenzitása a fenyőféléknél nem változik jelentősen a szakaszos besugárzás hatására. A lombos fafajok pásztáinál szignifikáns a csökkenés 1460 és 1425 cm^{-1} környékén, de jóval kisebb mértékű, mint az egyszeri 5000 impulzussal (100 J) való besugárzás hatására létrejött változások. Az 1460 cm^{-1} környéki sáv abszorpciója a bükk késői és az akác korai pásztájánál kezdetben csökken, majd növekedik, míg az akác késői pásztájánál folyamatos a csökkenés (30. ábra). Az 1425 cm^{-1} környéki sáv mind a négy vizsgált pásztánál kezdeti csökkenést majd növekedést mutat (31. ábra). Ezen két sáv időbeli változására alig található utalás a szakirodalomban. *Tolvaj és Faix (1995)* cikkében szereplő grafikonokról leolvasható, hogy az 1468 cm^{-1} -es sáv az amerikai nyárnál kezdetben gyorsan csökkent, majd lassan és egyenletesen, míg a lucfenyőnél a kezdeti gyors csökkenést lassú emelkedés követte.

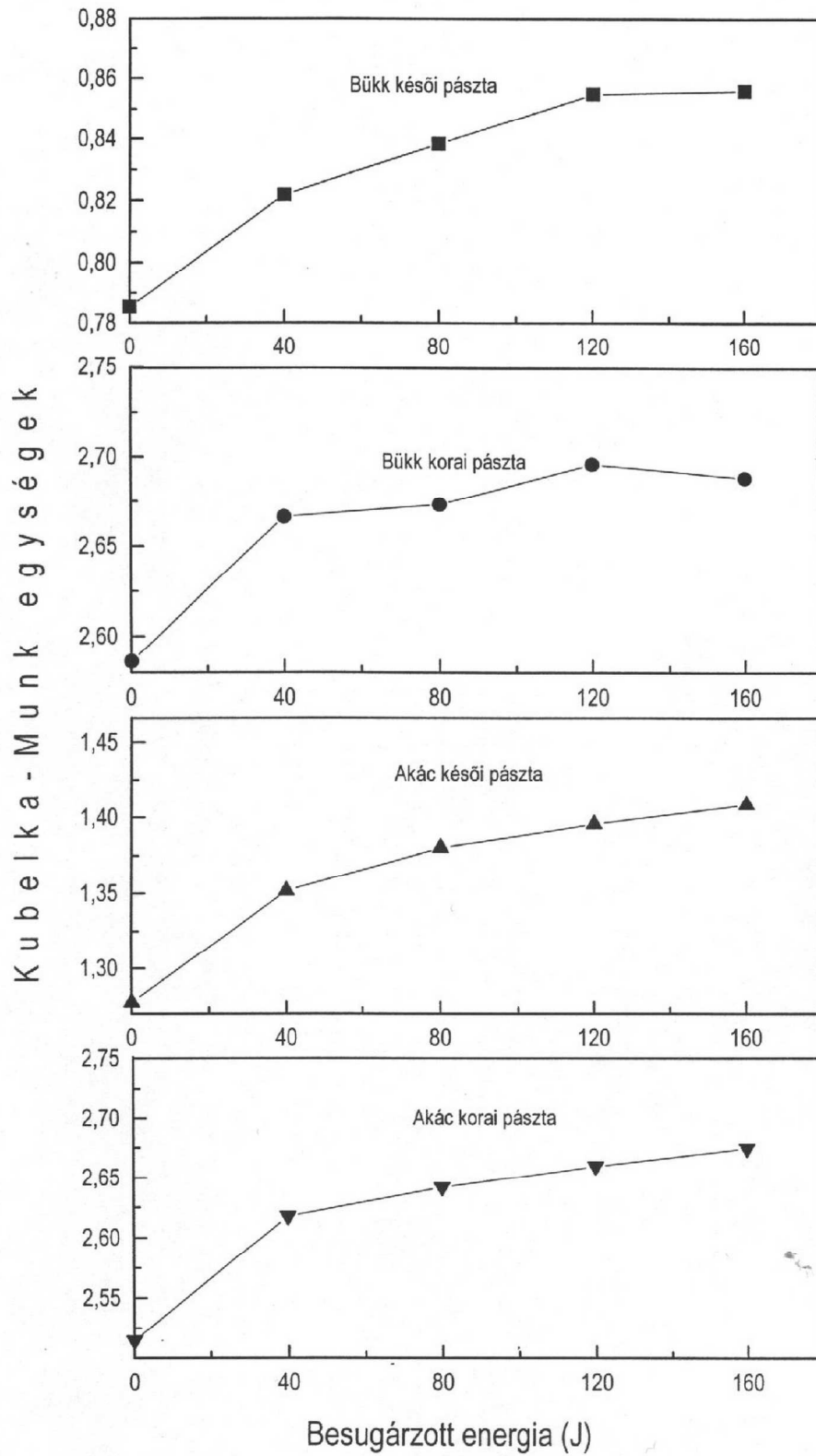
Az 1340 - 1315 cm^{-1} közötti sávok változása a fenyőknél jelentéktelen, míg a lombos fafajoknál 1317 cm^{-1} környékén nagymértékű növekedés tapasztalható. Az akácnál minden besugárzást követően növekedik az abszorpció, míg a bükknél a negyedik besugárzás nem változtat rajta (32. ábra). Az ebben a tartományban végbemenő abszorpcióváltozások időfüggésével egyetlen publikáció sem foglalkozik.



30. ábra. Az 1460 cm^{-1} körüli sáv maximumértékei a besugárzott energia függvényében

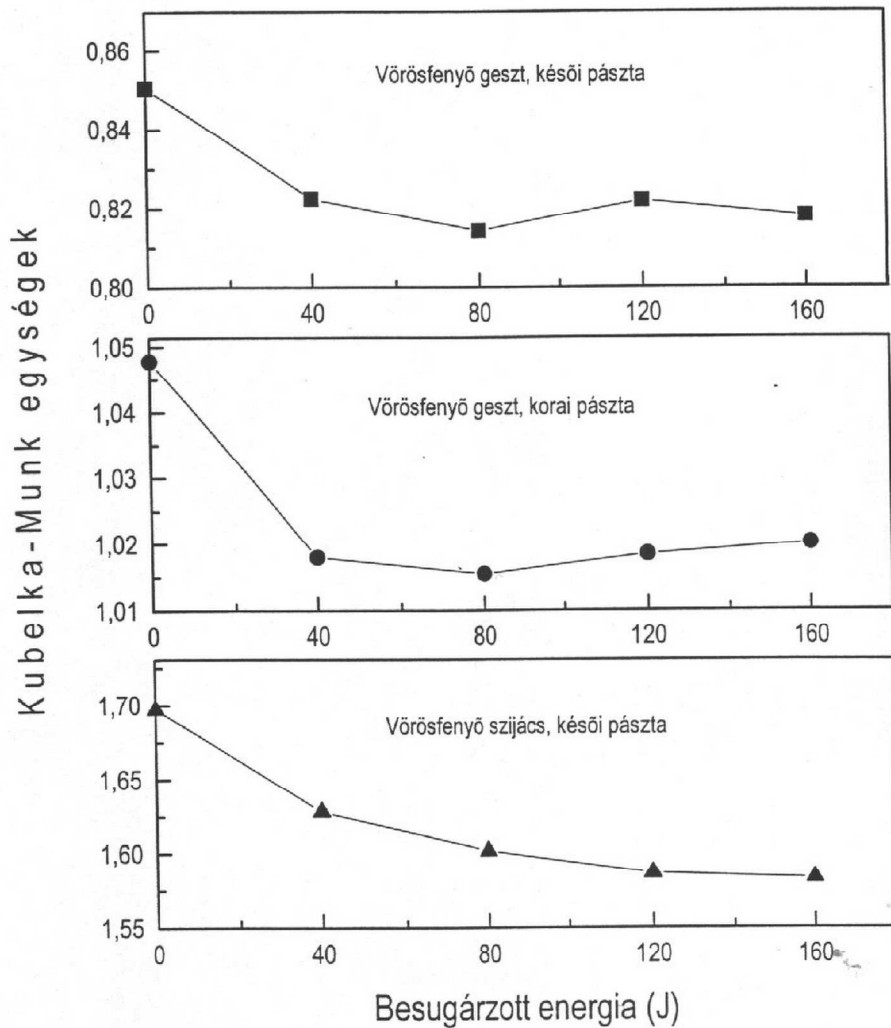


31. ábra. Az 1425 cm^{-1} körüli sáv maximumértékei a besugárzott energia függvényében



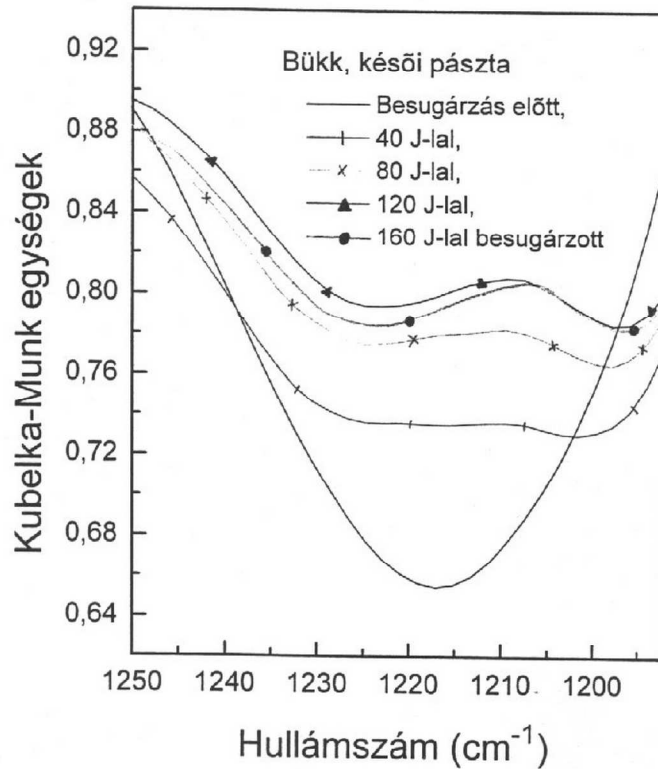
32. ábra. Az 1317 cm^{-1} körüli sáv maximumértékei a besugárzott energia függvényében

A lignin guajacil egységeihez tartozó 1273 cm^{-1} környéki sáv minden vizsgált minta esetén jelentős csökkenést mutat. A csökkenés folyamatos a vörösfenyő szijácsának mindkét pásztájánál, az erdeifenyő és a bükk korai pásztájánál. A vörösfenyő gesztjénél, az erdeifenyő és a bükk késői pásztájánál az első besugárzást követő csökkenés után nem változik jelentősen a sáv intenzitása (33. ábra). Megfigyeléseim egyeznek a szakirodalomban leírtakkal (Tolvaj és Faix 1995, Hon 1983, Hon és Chang 1984).



33. ábra. Az 1273 cm^{-1} körüli sáv maximumértékei a besugárzott energia függvényében

A vörösfenyő szijácsának korai pásztajánál folyamatos csökkenés tapasztalható az 1234 cm^{-1} környéki összetett sáv intenzitásában, míg a többi mintánál nincs jelentős változás ezen a környéken. Szintén folyamatos, de csökkenő mértékű növekedés mutatkozik a lombos fajok pásztaínál az 1209 cm^{-1} környéki (azonosítatlan) sáv intenzitásában. Az alapszínképeken többnyire nem látható sáv a bükk késői pásztajánál a negyedik besugárzást követően már gyenge önálló csúcsként jelentkezik (34. ábra). Ez utóbbi sáv változásáról



34. ábra. Az 1209 cm^{-1} körüli sáv gyenge önálló csúcsa fejlődik a besugárzott energiamentiség növekedésével

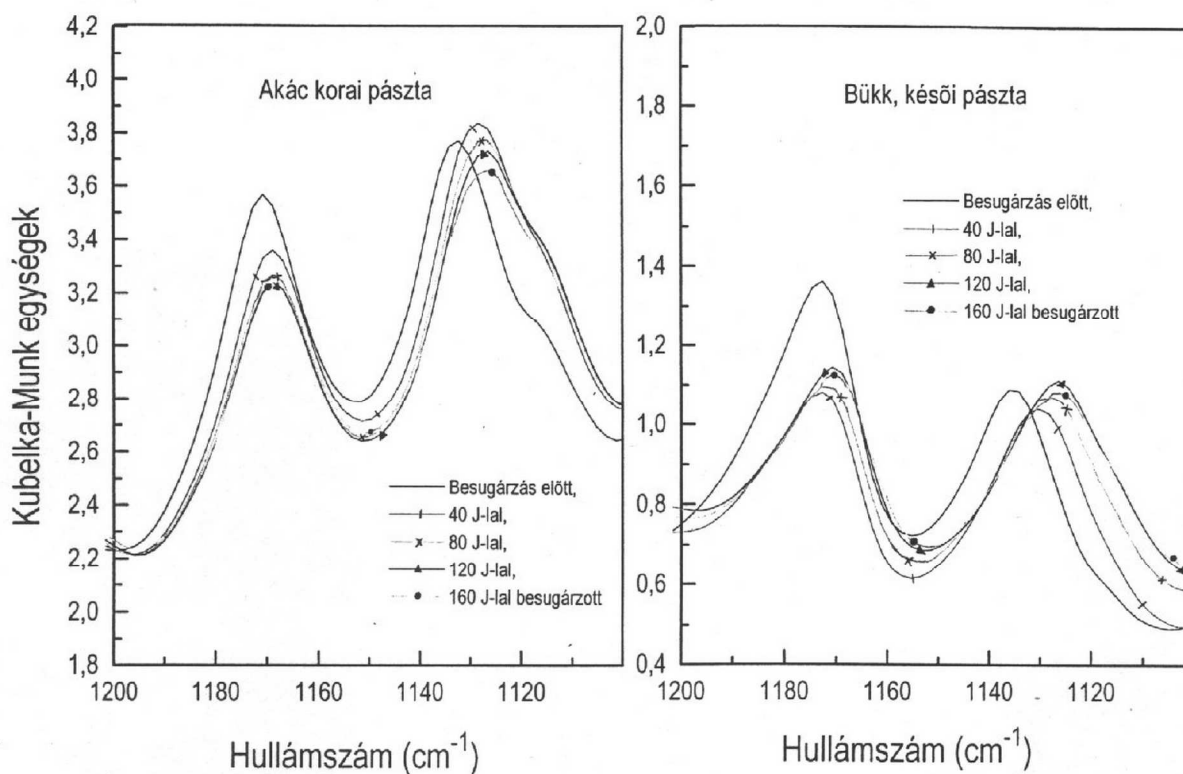
külön nem tesznek említést a szerzők, viszont a publikációkban szereplő grafikonokról leolvasható, hogy az egyes fajoknál 1200 cm^{-1} környékén tapasztalható kezdeti növekedés később megáll, esetleg csökkenni is kezd.

A cellulóz és a hemicellulóz C–O–C csoportjaihoz tartozó 1170 cm^{-1} környéki elnyelési sáv intenzitása minden minta esetén folyamatosan és mérséklődő ütemben csökken (35. ábra). Ez a megfigyelés jól egyezik a szakirodalomban leírtakkal.

Az 1130 cm^{-1} környéki több kémiai csoporthoz is tartozó sáv intenzitása a fenyőfélnél és az akác késői pásztajánál folyamatosan nő, maximumhelye folyamatosan jobbra tolódik. A többi mintánál növekedés és csökkenés is tapasztalható az egyes besugárzásokat követően, de a jobbra tolódás folyamatos, függetlenül attól, hogy az abszorpció növekedett vagy csökkent (35. ábra).

Minden minta esetén folyamatos de csökkenő mértékű növekedés tapasztalható az 1090 és az 1045 cm^{-1} környéki vállak intenzitásában.

A cellulóz piranózgyűrűjének C₁–H kötéséhez tartozó 897 cm^{-1} -es sáv a szakaszos besugárzás hatására egyetlen minta esetén sem változik.



35. ábra. Az egyes besugárzások utáni spektrumgörbék az 1170 és az 1130 cm^{-1} körüli sávok tartományában

5.3. Az energiafüggési vizsgálatok összefoglalása

A faanyag felületén az ultraibolya fény hatására több kémiai folyamat is lejátszódik. Ezek több tényezőtől is függenek, melyek közül az egyik az elnyelt energia mennyisége.

Azok a széles elnyelési sávok, amelyek a faanyag alkotóelemeiben sokféle helyzetben megtalálható azonos kémiai csoportokhoz tartoznak (pl. 3700-3050 cm^{-1} : OH-csoportok; 2930-2895 cm^{-1} : CH_n -csoportok; 1780-1700 cm^{-1} : nem konjugált karbonil-csoportok, stb.), nem mutatnak egységes változást különböző mennyiségű energia elnyelése esetén. A kezeltlen minta színképében található sávintenzitásnál kisebb és nagyobb intenzitásúak is lehetnek a kezeléseket utáni minták azonos sávjai attól függően, hogy mekkora energiával sugároztuk be őket. Továbbá a széles sávon belül a különböző helyeken különböző mértékű a csökkenés és a növekedés (pl. az OH-régióon belül az alacsonyabb és a magasabb hullámszámú tartományokban tapasztalt növekedés és csökkenés), aminek következtében a sávon belüli intenzitásviszonyok megváltoznak. Mindez azt mutatja, hogy a faanyagban nagy mennyiségben előforduló, több helyzetben is

megtalálható kémiai csoportok és kötések különbözőképpen viselkednek azonos energiamennyiség elnyelése esetén. Egy részük koncentrációja csökken, más részüké növekedik. A többféle változás egymáshoz viszonyított mértéke függ az elnyelt energiától, így előfordul, hogy ugyanazon minta esetén kis energiák elnyelése után csökkenést, nagy energiák elnyelése után növekedést tapasztalunk. Az pedig már a mintától illetve a fafajtól függ, hogy mekkora energiamennyiség elnyelése esetén melyik folyamat dominál a sok közül, azaz például 100 J energia besugárzása után (5000 impulzus) a degradációnak éppen melyik szakaszában tartunk, melyik állapothoz tartozó színeképet vesszük fel.

Hasonló mondható el azoknak a tartományoknak az intenzitásváltozásáról is, ahol egymáshoz közel található két vagy több különböző kémiai csoport elnyelési sávja (pl. 1650 cm^{-1} környéke: konjugált karbonilcsoportok és a fában kötött víz; $1620\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$: sziringil egységek és a lignin karboxilátionjai; $1460, 1425, 1130\text{ cm}^{-1}$ környéki sávok). Ezen tartományoknál az egyik sáv intenzitása a besugárzás kezdetén erőteljesen csökken, azaz az elnyelt energia a megfelelő kötések felszakítására fordítódik, eközben a kötésekhez tartozó kémiai alkotóelemek koncentrációja csökken a minta felületén, így a beérkezett energia egyre kevesebb hányada tud a további kötésfelszakításra fordítódni, túlsúlyba kerülhetnek azok a folyamatok, amelyek a csökkenő sávhoz közeli másik sáv abszorpciónövekedését eredményezik. Ha ezek a folyamatok nagymértékben meghaladják a csökkenést, akkor előfordulhat, hogy a besugárzás utáni színeképen a spektrumgörbe a kezeletlen minta görbéje fölé kerül (1650 cm^{-1} környéke 160 J energia elnyelése után). Ha a növekedés kisebb mértékben haladja meg a csökkenést, akkor a besugárzás utáni spektrumvonal a kezeletlen mintáé alatt marad, de a kevesebb energia elnyeléséhez tartozó színekép megfelelő görbéje fölé kerül ($1590, 1460, 1130\text{ cm}^{-1}$ környéke). Ha csak egyszeri alkalommal elvégzett besugárzás hatását vizsgáljuk, akkor az előző esetben a felvett színeképen fafajtól függően tapasztalhatunk abszorpciónövekedést is (lucfenyő mindkettő és akác késői pásztája), csökkenést is (többi fafaj). A második esetben pedig mindenképpen abszorpciócsökkenés mutatkozik. Az is előfordulhat, hogy a két folyamat (növekedés és csökkenés) bizonyos energiamennyiség hatására egyensúlyba kerül egymással, ilyenkor nem tapasztalunk jelentős abszorpcióváltozást (1425 cm^{-1} környéki sávok a fenyők esetén a szakaszos besugárzás esetén; 1130 cm^{-1} környéki sávok a juhar késői és az akác korai pásztájánál 5000 impulzus esetén).

Azok a sávok, amelyek egyetlen kémiai alkotóelemhez rendelhetők (1510 cm^{-1} környéke: aromás gyűrűk; 1273 cm^{-1} környéke: guajacil egységek; 1170 cm^{-1} környéke: C–O–C kötések a cellulózban), és a közelükben nem található más elnyelési maximum,

egységes változást (általában csökkenést) mutatnak. A csökkenés folyamatos, de lassuló ütemű, mely egy bizonyos energiamennyiség elnyelése után le is állhat. Ennek a magyarázata az, hogy a sávokhoz tartozó felszínhez közeli kémiai kötések a besugárzás hatására felszakadnak, eközben csökken a koncentrációjuk, így további energia elnyelése esetén már kevesebb azonos kötés tud felszakadni. A folyamat addig folytatódik, amíg a minta felszínéhez közeli kötések teljes degradációja le nem játszódik. Ezt követően további energia-besugárzás hatására a tönkrement kötésekhez tartozó sávok abszorpciója nem csökken tovább.

Mindezek a tapasztalatok azt mutatják, hogy ultraibolya lézerefény hatására a minta felületén fafajtól és pásztától függetlenül lényegében hasonló folyamatok játszódnak le. A színképváltozásban a fafaji sajátosságok kevesebb energia elnyelése esetén mutatkoznak meg, míg kellően nagy energia besugárzása után felvett színekben az abszorpcióváltozások egységesebbek, egyre inkább eltűnnek a fafaji jellegzetességek. A kezelt minta színekének felvételekor a felszín degradációs fokának megfelelő pillanatnyi állapotot rögzítjük. Az ekkor észlelt abszorpcióváltozások mintánkénti különbözősége eredhet a kiinduló színek különbözőségéből (fafaji, felületi tulajdonságok), de abból is, hogy az adott energiamennyiség elnyelése után melyik minta a degradációnak mely szakaszában tart. Az abszorpcióváltozások mértéke az energia növelésével lelassul, ami azt mutatja, hogy kellően nagy energia esetén a felület teljes degradációja megtörténik, a további besugárzás már nem okoz abszorpcióváltozást.

A degradációt nem csak az energia mennyisége, hanem a besugárzás időtartama is befolyásolja. Erre utal az a megfigyelés, hogy bizonyos sávok abszorpciója 100 J (5000 impulzus) energia egyszerre való besugárzása esetén nagyobb mértékben változott, mint 120 vagy akár 160 J energia 40 joule-onkénti szakaszos besugárzása esetén. Az ultraibolya lézerefény elnyelésekor lejátszódó folyamatok következtében melegszik a minta felülete. Nagyobb energia egyszerre való elnyelésekor nagyobb a hőmérsékletemelkedés, mint kevesebb energia elnyelésekor. A szakaszos besugárzáskor két egymást követő kezelés között eltelt idő alatt a minta felülete szobahőmérsékletre hűl, s így a teljes kezelés során egyszer sem ér el akkora hőmérsékletet, mint az egyszeri nagy energiával való besugárzáskor. Magasabb hőmérsékleten pedig számolni lehet a degradációs folyamatok felgyorsulásával.

6. Az új tudományos eredmények összefoglalása

6.1.

A hagyományostól eltérő olyan módszert dolgoztam ki a faanyag ([7], [66]) és összetevőinek ([78], [65]) ultraibolya fény hatására bekövetkező fotodegradációjának vizsgálatára, melynek lényege az, hogy a korábbi kísérletekben használt mesterséges UV sugárzók helyett lézert használok a faminták besugárzásához.

- 6.1.1. Az alkalmazott impulzuslézer nagyságrendekkel nagyobb energia- és teljesítménysűrűséggel szállítja az energiát a minta felületére, mint a természetes napfény vagy a hagyományos UV sugárzók.
- 6.1.2. A minták besugárzása egyszerűen és gyorsan elvégezhető. Egyetlen minta besugárzása az általam használt kísérleti beállításokkal kevesebb mint tíz percet vett igénybe.
- 6.1.3. A lézer jól meghatározott hullámhosszúságú fényt bocsát ki, így lehetőséget nyújt arra, hogy tisztán az ultraibolya fény hatására létrejövő fotodegradációt tanulmányozzuk, elkülönítve a látható és az infravörös tartomány hatásától.
- 6.1.4. Pontosan mérhető a mintára jutó energia, így lehetővé válik a fotodegradáció előrehaladta energiától való függésének a vizsgálata.
- 6.1.5. A mintára jutó összenergia, a lézerimpulzus energiája és frekvenciája valamint a lézerfény hullámhossza változtatható, így lehetővé válik több paraméter együttes és egymástól elkülönített hatásának vizsgálata is.

6.2.

Az ultraibolya lézerfényvel besugárzott faanyag infravörös színekében bekövetkező abszorpcióváltozások vizsgálata során a következőket állapítottam meg ([8], [9], [66]):

- 6.2.1. Az OH-csoportok széles sávjának ($3700-3050\text{ cm}^{-1}$) intenzitása minden egyes minta esetén jelentősen növekedett. A hagyományos UV sugárzókkal végzett kísérleteknél a publikációk itt kizárólag csökkenésről számolnak be, melyet én csak néhány esetben tapasztaltam a sáv baloldalán, de ennek mértéke jóval

elmaradt a sáv közepének intenzitásnövekedéséhez képest. A csökkenést elsősorban a hidrogénhidas kötések felszakadásának, a növekedést a feldurvult felület által a levegőből megkötött nedvességtartalom megjelenésének tulajdonítom.

6.2.2. A CH_n -régió két főcsúcsának (2910 és 2845 cm^{-1} környékén) intenzitása a legtöbb vizsgált mintánál csökkenést mutatott, míg a két legjelentősebb vállé (2947 és 2895 cm^{-1} környékén) növekedett. Ez alól néhány lombos pászta képez kivételt. Jelentős megfigyelés azonban az, hogy fafajtól függetlenül azonos folyamatok mennek végbe ebben a tartományban, amelyről a különbségi szinképek hasonló alakja tanúskodik. A szakirodalom ebben a régióban változatlanságról számol be.

6.2.3. Az ujljenyomat-tartományban végzett megfigyeléseim egy része egyezett a hagyományos UV sugárzókkal előidézett fotodegradáció ezen tartományban okozott abszorpcióváltozásaival. Ezek a következők:

- növekedett az intenzitás a nem konjugált helyzetben levő karbonilcsoportok sávjában (1780-1700 cm^{-1});
- a lignin aromás gyűrűinek 1510 cm^{-1} környéki karakterisztikus sávjának jelentősen csökkent az intenzitása;
- szintén jelentősen csökkent az intenzitása a fenyőligninben nagyarányban előforduló guajacil egységek 1273 cm^{-1} környéki karakterisztikus sávjának;
- fafajonként eltérő volt a változás az 1650 cm^{-1} -es sáv környékén, ahol jól felismerhető volt a faanyagban adszorbeált víz okozta intenzitáscsökkenés;
- szintén nem mutatkozott egységes intenzitásváltozás az 1170 cm^{-1} -nél alacsonyabb hullámszámtartományban.

Az a tény, hogy ezek a megfigyelések megegyeznek a szakirodalomban közöltekkel, azt jelzi, hogy vannak olyan hatások, amelyek az eltérő energiaközlési mód ellenére azonosak. Ebben a vonatkozásban a lézeres kezelés összehasonlítható a klasszikus módszerekkel.

6.2.4. Az eddig is ismert abszorpcióváltozások mellett felléptek olyan változások is, amelyekre alig vagy egyáltalán nem található utalás a szakirodalomban. Ezek a következők:

- Jelentősen csökkent az intenzitás az 1537, 1460, 1398 és 1170 cm^{-1} környéki sávoknál minden vizsgált minta esetén valamint 1425 és 1234 cm^{-1} környékén a lombos fafajoknál. Az 1456, 1425 és az 1170 cm^{-1} -es sávok erőteljes

intenzitáscsökkenése azt mutatja hogy a faanyag alkotóelemei közül nemcsak a lignin, hanem a cellulóz is jelentősen károsodik ultraibolya lézertény hatására; az 1398 cm^{-1} csökkenéséből nem vonható le egyértelmű következtetés; az 1234 cm^{-1} -es sáv csökkenése a lignin aromás szerkezetének károsodására utal, míg az 1537 cm^{-1} környéki sávval kapcsolatos megfigyelések további kutatásokat tesznek szükségessé.

- Növekedett az intenzitás a lombos fafajoknál 1320 és 1209 cm^{-1} környékén. Az előbbi több összetevő koncentrációjának változása, az utóbbit a lignin szabad fenolos hidroxilcsoportjának koncentrációnövekedése okozta.
- Az 1132 cm^{-1} környéki abszorpciós maximum alacsonyabb hullámszámok felé tolódott, melyet a felület feldurvulása okozott olyaténképpen, hogy a DRIFT-spektrum ezen tartományában fellépő felületi tulajdonságoktól függő anomáliák mértékét megváltoztatta (39. old.).

Ezek a megfigyelések azt mutatják, hogy a lézerrel előállított ultraibolya fény olyan kémiai kötések is felszakít, amelyeket a hagyományos módon történő besugárzás nem.

6.3.

Az ultraibolya lézertényvel besugárzott faanyag infravörös színekében bekövetkező abszorpcióváltozások energiafüggésének vizsgálata során a következőket állapítottam meg [publikálás alatt]:

6.3.1. Az OH- és a CH_n -régióban kisebb energiamennyiség hatására a szakirodalomban leírtakhoz hasonló jellegű változásokat tapasztaltam: abszorpciócsökkenés az OH-, viszonylagos változatlanság a CH_n -tartományban. Csak nagyobb energiamennyiség hatására jelentkezett markáns növekedés a hidroxilcsoportok elnyelési sávjában. Ennek oka az, hogy először a gyenge hidrogénhidas kötések mennek tönkre. Ugyanakkor az óriási teljesítménysűrűséggel besugárzott minta felülete egyre durvább lesz, a környező levegőből egyre több nedvességet képes megkötni. Ez a megkötött nedvességtartalom jelentkezik az OH-csoportok folyamatos intenzitásnövekedésében. A CH_n -tartomány változásával kapcsolatos magyarázatokat a 65. és a 67. oldalon részletezem.

6.3.2. Azok a sávok, amelyek egyetlen kémiai alkotóelemhez rendelhetők (1510 cm^{-1} környéke: aromás gyűrűk; 1273 cm^{-1} környéke: guajacil egységek; 1170 cm^{-1}

környéke: C–O–C kötések a cellulózban), és a közelükben nem található más elnyelési maximum, egységesen csökkenést mutattak. Ez folyamatos, de lassuló ütemű, mely egy bizonyos energiamennyiség elnyelése után le is állhat. Ennek magyarázatát a 67-68. részletezem.

6.3.3. Azok a tartományok, ahol egymáshoz közel található két vagy több különböző kémiai csoport elnyelési sávja (pl. 1650 cm^{-1} környéke: konjugált karbonilcsoportok és a fában kötött víz; $1620\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$: sziringil gyűrűk és a lignin karboxilátionjai; $1460, 1425, 1130\text{ cm}^{-1}$ környéki sávok), nem mutatnak egyértelmű változást a besugárzás során. A kezdeti csökkenést növekedés követte. Fafajtól függött, hogy mennyi energia elnyelése után következett be a növekedés, és hogy a növekedés mértéke meghaladta-e a kezdeti csökkenés mértékét. Ennek magyarázatát a 67. oldalon tárgyalom részletesen.

6.3.4. Az ultraibolya lézerefény hatására a minta felületén fafajtól és pásztától függetlenül lényegében hasonló folyamatok játszódnak le. A színekváltozásban a fafaji sajátosságok kevesebb energia elnyelése esetén mutatkoznak meg, míg kellően nagy energia besugárzása után felvett színekben az abszorpcióváltozások egységesebbek, egyre inkább eltűnnek a fafaji jellegzetességek. A kezelt minta színeképek felvételekor a felszín degradációs fokának megfelelő pillanatnyi állapotot rögzítjük. Az ekkor észlelt abszorpcióváltozások mintánkénti különbözősége eredhet a kiinduló színekpek különbözőségéből (fafaji, felületi tulajdonságok), de abból is, hogy az adott energiamennyiség elnyelése után melyik minta a degradációnak mely szakaszában tart. Az abszorpcióváltozások mértéke az energia növelésével lelassul.

6.4.

A fafajokat és az egyes pásztákat összehasonlítva a következőket állapítottam meg:

6.4.1. A fenyők és a lombos fafajok közötti eltérések az infravörös spektrum abszorpcióváltozásaiban elsősorban a kémiai összetételükkel magyarázhatók. A tűlevelűek ligninje jóval nagyobb mennyiségben tartalmaz guajacil egységeket, mint sziringil egységeket, míg a lombos fák ligninjében nagyjából azonos mennyiségben fordul elő e két alkotóelem. Ez a különbség megjelenik az alapszínekpeken is, és a degradáció hatására is eltérő változásokat okoz ezen két

komponens elnyelési sávjainak környezetében: az 1620-1560, az 1340-1315 és az 1280-1230 cm^{-1} -es hullámszámtartományokban.

6.4.2. Egyazon fafajon belül fenyőféléknél mindig a geszt késői pásztája változott a legkevésbé, míg a szijács korai pásztája a leginkább. A lombos fafajoknál nem volt ilyen egyértelmű különbség korai és késői pászta között. Itt az akác majd a bükk elnyelési sávjai változtak a legkevésbé.

6.4.3. Minden vizsgált minta közül a vörösfenyő gesztjének késői pásztája bizonyult messze a legellenállóbbnak az ultrabolya fotodegradációval szemben.

Azok a fafajok illetve pászták bizonyultak a legfotostabilabbaknak, amelyekben több járulékos anyag található. Ennek magyarázata az, hogy a járulékos anyagok mintegy védik a faanyagot az ultrabolya fotodegradációval szemben azáltal, hogy maguk is energiát nyelnek el a felületre eső sugárzásból, és a degradáció során stabil gyököket képeznek.

7. Javaslatok az értekezés eredményeinek hasznosítására, további kutatásra

Az általam kidolgozott hagyományostól eltérő besugárzási módszer előrelépést jelent a faanyag fotodegradációja terén végzett kutatásokban. A lézer alkalmazása lehetővé teszi gyors, pontos és reprodukálható kísérletsorozatok elvégzését. Az általam beállított besugárzási paraméterek (impulzusenergia, impulzusfrekvencia, mintára jutó összenergia, fénycsugárhossz) bármelyike változtatható. Javasolt ezen paraméterek faanyagdegradációra gyakorolt hatásának egymástól elkülönített és együttes vizsgálata. Pontosabb mérések elvégzése szükséges annak kiderítésére, hogy azonos energiameennyiség esetén a besugárzás időtartama hogyan befolyásolja a faanyag degradációját. Lényeges a fotodegradációnak a beérkező fény hullámhosszától való függésének feltárása is, hiszen a földfelszín védő ózonréteg vékonyodásával számolnunk kell a rövidebb hullámhosszú ultraibolya fény káros hatásaival is. További vizsgálatok szükségesek az általam felvett színekben megjelenő eddig még nem azonosított sávok ($1537, 1209 \text{ cm}^{-1}$) azonosításához, intenzitásváltozásuk interpretálásához. A fotodegradáció különböző tényezőktől való függésének megismerése után megindulhatnak a kutatások a különböző fotodegradáció elleni favédőszerek kifejlesztése irányában, melyek hatásosságának tesztelésére szintén kiválóan alkalmas az ultraibolya lézerrel való besugárzás hatásának vizsgálata.

Felhasznált Irodalom

- [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] **Ajuong, E. -M. A., M. C. Breese 1998.** Fourier Transform Infrared characterization of Pai wood (*Azelia africana* Smith) extractives. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56, 139-142.
- [3] **Anderson, T. H., F. W. Weaver, N. L. Owen 1991/a.** Anomalies in diffuse reflectanceinfrared spectra of wood and wood polymers. *Journal of Molecular Structure* 249, 257-275.
- [4] **Anderson, E. L., Z. Pawlak, N. L. Owen, W. C. Feist 1991/b.** Infrared Studies of Wood Weathering. Part I: Softwoods. Part II. Hardwoods. *Applied Spectroscopy* 45 (4), 641-652.
- [5] **Arnold, M., R. L. Lemaster, W. A. Dost 1992.** Surface Characterisation of weathered wood using a laser scanning system. *Wood Fib. Sci.* 24 (3), 287-293.
- [6] **Arnold, M., J. Sell, W. C. Feist 1991.** Wood weathering in fluorescent ultraviolet and xenon arc chambers. *Forest Products Journal* 41 (2), 40-44.
- [7] **Barta, E., L. Tolvaj, G. Papp, T. Nagy, S. Szatmári, O. Berkesi 1998/a.** Wood degradation caused by UV-laser of 248 nm wawelength. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56, 318.
- [8] **Barta, E., L. Tolvaj, T. Nagy, S. Szatmári, O. Berkesi, G. Papp 1998/b.** Hardwood degradation caused by 248,5 nm UV laser. *Arbora Publishers*, 1998, Zvolen, Slovakia, 59-60. „Wood Structure and Properties '98.“
- [9] **Barta, E., L. Tolvaj, T. Nagy, S. Szatmári, O. Berkesi, G. Papp 1999.** Photodegradation of Leaf-woods Caused by 248,5 nm Laser. *Drevársky Vyskum* 44 (1), 13-19.
- [10] **Browne, F. L., H. C. Simonson 1957.** The penetration of light into wood. *Forest Prod. Journal* 7 (10), 308-314.

- [11] **Budó Á., Mátrai T.:** Kísérleti fizika III. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985.
- [12] **Chang, S.-T., D. N.-S. Hon, W. C. Feist 1982.** Photodegradation and photoprotection of wood surfaces. *Wood and Fiber* 14 (2), 104-117.
- [13] **Chow, S. 1972.** Infrared spectral study of wood tissues from four conifers. *Wood Sci.* 5 (1), 27-33.
- [14] **Denes, A. R., R. A. Young 1999.** Reduction of Weathering Degradation of Wood Through Plasma-Polymer Coating. *Holzforschung* 53, 632-640.
- [15] **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.
- [16] **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.
- [17] **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 strength of different softwood species during natural weathering. *Holz als Roh- und Werkstoff* 54, 1-6.
- [18] **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.
- [19] **Dinya Z.:** Infravörös spektroszkópia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
- [20] **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.*
- [21] **Dirckx, O. G., D. M. Masson, X. M. Deglise 1987/b.** Photooxidation du bois. *Wood and Pulping Chemistry Symposium, Paris 1987.*
- [22] **Evans, P. D., A. J. Michell, K. J. Schmalzl 1992.** Studies of the degradation and protection of wood surfaces. *Wood Science and Technology* 26, 151-163.

- [23] **Evans, P. D., P. D. Thay, K. J. Schmalzl 1996.** Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effect on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. *Wood Science and Technology* 30, 411-422.
- [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] **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.
- [26] **Faix, O., Németh K. 1988.** Monitoring of wood photodegradation by DRIFT-spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff* 46, 112.
- [27] **Feist, W. C., E. A. Marz 1978.** Comparison of outdoor and accelerated weathering of unprotected softwoods. *Forest Prod. J.* 28 (3), 38-43.
- [28] **Fengel, D., M. Ludwig 1991.** Möglichkeiten und Grenzen der FTIR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Cellulose. *Das Papier* 45 (2), 45-51.
- [29] **Forsskåhl, 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.
- [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] **Hon, D. N.-S. 1983.** Weathering reactions and protection of wood surfaces. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium* 37, 845-864.
- [33] **Hon, D. N.-S. 1988.** Surface Chemistry of Oxidized Wood. *Proceedings of the Tenth Cellulose Conference, Syracuse, 1988.* 1401-1427.
- [34] **Hon, D. N.-S. 1994.** Degradative effects of ultraviolet light on wood surface quality. *Wood and Fiber Science* 26 (2), 185-191.

- [35] **Hon, D. N.-S., S.-T. Chang 1984.** Surface Degradation of Wood by Ultraviolet Light. *Journal of Polymer Science* 22, 2227-2241.
- [36] **Hon, D. N.-S., S.-T. Chang, W. C. Feist 1985.** Protection of Wood Surfaces Against Photooxidation. *Journal of Applied Polymer Science* 30, 1449-1460.
- [37] **Hon, D. N.-S., W. C. Feist 1986.** Weathering characteristics of hardwood surfaces. *Wood Science and Technology* 20, 169-183.
- [38] **Hon, D. N.-S., W. C. Feist 1992.** Hydroperoxidation in Photoirradiated Wood Surfaces. *Wood and Fiber Science*, 24 (4), 448-455.
- [39] **Hon, D. N.-S., Ifju G. 1978.** Measuring of Light Into Wood by Detection of Photo- Induced Free Radicals. *Wood Science* 11 (2), 118-127.
- [40] **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.
- [41] **Kalinins, 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.
- [42] **Kalinins, M. A. 1984.** Photochemical Degradation of Acetylated, Methylated, Phenylhydrazine-Modified, and ACC-Treated Wood. *Journal of Applied Polymer Science* 29, 105-115.
- [43] **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.
- [44] **Kosíková, B., L. Tolvaj 1998/a.** Structural changes of lignin polisaccharide complex during photodegradation of *Populus grandis*. *Drevársky Vyskum* 43 (1), 37-46.
- [45] **Kosíková, B., L. Tolvaj 1998/b.** Characterization of lignin fractions isolated from photodegraded wood (*Populus grandis*). *Drevársky Vyskum* 43 (2), 19-28.
- [46] **Kosíková, B. 2001.** Személyes közlés. Nyugat-Magyarországi Egyetem, Sopron.

- [47] **Kovácsné Pataki Márta 1981.** Az ultraviola napsugárzás és hatásai. Az Országos Meteorológiai Szolgálat Kisebb Kiadványai 50. szám, Budapest 1981. 32-33. old.
- [48] **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.
- [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] **Michell, A. J. 1988/a.** Infra-red Spectroscopy Transformed – New Applications in Wood and Pulping Chemistry. Appita Journal 4 (5), 375-380.
- [53] **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.
- [54] **Michell, A. J. 1988/c.** Second derivative FTIR spectra of woods. Proceedings of the Tenth Cellulose Conference, Syracuse, 1988. 995-1009.
- [55] **Michell, A. J. 1988/d.** Usefulness of Fourier transform infrared difference spectroscopy for studying the reactions of wood during pulping. Cellulose Chem. Technol. 22, 105-113.
- [56] **Michell, A. J. 1991.** An anomalous effect in the DRIFT spectra of woods and papers. Journal of Wood Chemistry and Technology 11 (1), 33-40.
- [57] **Nault, J. R., J. F. Manville 1992.** Differentiation of some canadian coniferous woods by combined diffuse and specular reflectance Fourier Transform infrared spectrometry. Wood and Fiber Science 24 (4), 424-431.
- [58] **Németh K.:** Faanyagkémia. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest, 1997.
- [59] **Németh K.:** A faanyag degradációja. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest, 1998.

- [60] **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.
- [61] **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.
- [62] **Owen, N. L., D. W. Thomas 1989.** Infrared Studies of „Hard” and „Soft” Woods. Applied Spectroscopy 43 (3), 451-455.
- [63] **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.
- [64] **Pandey, K. K., D. P. Khali 1998.** Accelerated Weathering of Wood Surfaces Modified by Chromium Trioxide. Holzforschung 52 (5), 467-471.
- [65] **Papp, G., L. Tolvaj and 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 Fourth International Conference on The Development of Wood Science, Wood Technology and Forestry. Missenden Abbey 14th-16th July 1999. Fair Print Ltd., High Wycombe, Buckinghamshire
- [66] **Papp, G., E. Barta, L. Tolvaj, T. Nagy, S Szatmári, O. Berkesi 2001.** Wood degradation caused by KrF UV laser. Technology Letters 5 (1), 1-6.
- [67] **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.
- [68] **Sandberg, D. 1999.** Weathering of Radial and Tangential Wood Surfaces of Pine and Spruce. Holzforschung 53 (4), 355-364.
- [69] **Schultz, T. P., G. D. McGinnis, M. S. Bertran 1985.** Estimation of cellulose crystallinity using Fourier Transform - Infrared Spectroscopy and dynamic thermogravimetry. Journal of Wood Chemistry and Technology 5 (4), 543-557.

- [70] **Schultz, T. P., W. G. Glasser 1986.** Quantitative Structural Analysis of Lignin by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Holzforschung* 40, 37-44.
- [71] **Seltman, J. 1995.** Freilegen den Holzstruktur durch UV-Bestrahlung. *Holz als Roh- und Werkstoff* 53, 225-228.
- [72] **Stehr, M., J. Seltman, I. Johansson 1998.** UV laser ablation – An improved method of sample preparation for microscopy. *Holzforschung* 52 (1), 1-6.
- [73] **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.
- [74] **Tylli, H., I. Forsskåhl, C. Olkkonen 1993.** A spectroscopic study of photoirradiated cellulose. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76, 143-149.
- [75] **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.
- [76] **Tolvaj L. 1991/b.** Investigation of wood photodegradation by difference DRIFT-spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49, 356.
- [77] **Tolvaj L., O. Faix 1995.** Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. *Holzforschung* 49, 397-404.
- [78] **Tolvaj, L., E. Barta, B. Kosíková, O. Berkesi, T. Nagy, S. Szatmári, G. Papp 1998.** UV-laser induced photodegradation of lignin impregnated into cellulose plate. *Acta Facultatis Ligniensis (Sopron)* 51-54.
- [79] **Wu, R., J. Seltman 1998.** Microstructural investigation of UV-laser irradiated pine (*Pinus silvestris* L.). *Wood Science and Technology* 32, 183-195.
- [80] **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.

Függelék

1. A faanyag besugárzása ultraibolya fénnel – részletes irodalmi összefoglaló

Kalinins (1966) örölt faanyagot és vékony (0.2-0.25 mm) falemezt sugárzott be kétféle lámpával, melyeknek megadta a sugárzási teljesítményét a hullámhossz függvényében. Az egyik lámpa elsősorban 253.7 nm-es UV fényt szolgáltatott, a másik a 300-410 nm közötti tartományban (365 nm-es kiugró csúccsal) sugárzott. A besugárzást levegőn és vákuumban végezte 56-312 órás kezelési idővel.

Derbyshire és Miller (1981) a természetbe kitett faanyag degradációját tanulmányozták. A napsugárzásból szűrők segítségével csak a 325-2100 nm-es tartományt engedték a kitett famintákra. A hat hónapos kitettségi vizsgálat során pontosan feljegyezték a hely földrajzi és időjárási jellemzőit.

Chang és munkatársai (1982) nagynyomású higanygőz kvarclámpával sugározták be a mintákat, megadva a lámpa spektrális teljesítményét és a mintának a sugárforrástól mért távolságát. Mivel a 222-1367 nm-es tartományban sugárzó lámpa teljesítményének legnagyobb része a látható és az infravörös tartományba esett, szükséges volt a minta folyamatos hűtése. Az 500-1000 órás besugárzás során a minta felszíne becslések alapján 40 °C-os hőmérsékletű volt.

Sok szerző foglalkozott azzal a problémával, hogy a fa felületén kezeléseket alkalmazva az UV fény által okozott fotodegradáció kiküszöbölhető-e. *Kalinins (1984)* négyféle felületkezelő anyag fotodegradáció elleni védőhatását tanulmányozta. A mintákat 300-400 nm között sugárzó lámpával 168 órán keresztül világította meg. *Hon és munkatársai (1985)* két átlátszó, UV fényt elnyelő bevonat hatását tanulmányozták. A besugárzást nagynyomású higany-xenon és higanygőz kvarclámpával végezték, az előbbi 200 W-os teljesítménnyel 254 nm-nél, az utóbbi 220 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fényt szolgáltatott. A mintákat 50 cm-es távolságban helyezték el a fényforrástól, szűrőket nem alkalmaztak, a kezelés összesen 40 napig tartott.

Hon és Chang (1984), *Hon és Feist (1986)* valamint *Hon (1988)* 200 W teljesítményű, 220 nm-nél nagyobb hullámhosszon sugárzó nagynyomású higanygőz

kvarclámpát használtak. A negyven napos besugárzás ideje alatt a famintát hűtötték. *Hon és Feist (1986)* emellett 150 napos természetes kitétség hatását is vizsgálták.

Dirckx és munkatársai (1987/a, 1987/b) 290-600 nm-es tartományban sugárzó nagynyomású higanygőz lámpával 200 órán át sugározták be a famintákat levegő, oxigén és nitrogén jelenlétében.

Arnold és munkatársai (1991) a xenonlámpával és az UV-fénycsővel előidézett fotodegradációt hasonlították össze. A besugárzás 2400 órán át tartott, a fényforrások által szolgáltatott fény hullámhosszáról csak annyit tudunk meg a publikációból, hogy az UV-fénycső UV-A tartományban sugárzott.

Tolvaj (1991/a, 1991/b) xenonlámpával végezte a besugárzást úgy, hogy szűrők segítségével csak a 280-380 nm-es tartományt engedte a mintákra jutni. Megadta a sugárforrás fényteljesítmény-sűrűségét a besugárzandó minta helyén.

Anderson és munkatársai (1991/b) valamint *Horn és munkatársai (1994)* fény és csapadék elkülönített és együttes hatását vizsgálták. Fényforrásként 6500 W-os xenonlámpát használtak, amely a természetes napfényhez hasonló fényt szolgáltat. A besugárzást 40-50 °C hőmérsékletű, 50 %-os relatív páratartalmú zárt térben valósították meg, 24 órás periódusokban összesen 2400 órán át. Egy periódus a teljes kezeléskor 24 óra fénysugárzásból és négy óra desztillált vízzel való bepermetezésből állt. Csak a fény hatását 50, 150, 300 és 2400 órás besugárzással, csak a víz hatását 8.3, 50, 400 órás vízzel való permetezéssel vizsgálták. A mesterséges körülmények ilyen megteremtését a kísérletek reprodukálhatóságával és kontrollálhatóságával, a természetes körülményekhez való hasonlóságával és a folyamatok felgyorsításával indokolták, támaszkodva *Feist és Marz (1978)* kutatásaira, mely szerint a faanyag 2400 órás mesterséges öregítése 4-5 éves természetes kitétségnek felel meg.

Evans és munkatársai (1992) négyféle szer védőhatását vizsgálták természetes körülmények között. A megfelelően előkészített mintákat különböző évszakokban 35 napra tették ki a szabadba, közben az időjárási körülményeket folyamatosan jegyezték.

Hon (1994) a savas esők és az UV fény elkülönített és együttes hatását vizsgálta mesterséges körülmények között. A fényforrás 200 W-os nagynyomású higanygőzlámpa volt, amely 223 nm-nél magasabb hullámhosszúságú fényt szolgáltatott. A savas esőt különböző koncentrációjú kénsav oldattal való bepermetezéssel imitálta. Továbbá vizsgálta

azt, hogy a légnedvesség és a hőmérséklet hogyan befolyásolja a savas eső és a besugárzás hatását.

Tolvaj és Faix (1995) 300 W-os higanygőz lámpával végezték a besugárzást 50 %-os páratartalomnál és 45 °C hőmérsékleten összesen 200 órán át.

Derbyshire és munkatársai (1995, 1996, 1997) fenyőfélék természetes és mesterséges úton történő degradációját hasonlították össze. A minták mesterséges besugárzása xenonlámpával történt, mely 300-800 nm-es és 300-400 nm-es fényt szolgáltatott. Azt is vizsgálták, hogy a besugárzási kamra hőmérséklete és relatív páratartalma hogyan befolyásolja a degradáció mértékét. A besugárzás dózist a természetes kitétség esetén mérték, a mesterséges körülmények között megvalósított kísérletnél pedig a lámpának a gyártó által megadott spektrális adataiból számították.

MacLeod és munkatársai (1995) a felületkezelt és a nem kezelt *Thuja plicata* fotodegradációját hasonlították össze 50 hetes természetes kitétség esetén. A napsugárzást olyan szűrőkön keresztül bocsátották a mintákra, melyek rendre csak a 320, 360, 390, 490 és 620 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fényt engedik át. Így lehetőség nyílt a degradációnak bizonyos fokú hullámhosszfüggését is tanulmányozni. Viszont ez a megoldás sem tökéletes, mert így csak közvetett úton következtethettek a különböző hullámhosszúságú UV fény hatására

Evans és munkatársai (1996) a *Pinus radiata*-ból készített minták segítségével tanulmányozták a degradációnak a ligninre, a cellulózra és a fafelület festékmegkötő képességére gyakorolt hatását. A 30 napos természetes kitétség során pontosan feljegyezték a földrajzi helyet, a minták helyzetét, a maximális és minimális hőmérsékleteket, a csapadékot és a napsugárzásos órák számát.

Podgorski és munkatársai (1996) természetes és mesterséges úton előidézett degradáció hatását vizsgálták három lombos fafaj esetén. A mesterséges besugárzásnál a fényt hat UV-lámpa szolgáltatta, melyek spektrális energiaeloszlását grafikonon adták meg. Ebből megállapítható, hogy a lámpák 300 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fényt bocsátottak ki, kiugró emissziós csúcsaik a látható és az infravörös tartományba estek. A kibocsátott energiáról nem kapunk felvilágosítást, mert azt a 400 nm-en kibocsátott fény energiájához viszonyítva százalékosan adják meg. Természetesen a mintákra jutó energia mennyiségére így még csak következtetni sem lehet.

Kosíková és Tolvaj (1998/a, 1998/b) 1200 W-os nagynyomású higanygőz lámpával sugározták be fotodegradációs vizsgálataik során a nyár famintákat 50 órán át, 35 °C-os hőmérsékleten.

Pandey és Khali (1998) 1000 W-os xenonlámpát használtak, mellyel 30 °C-os hőmérsékleten, 70 %-os relatív légnedvességnél 80 óráig sugározták be a mintákat. Energia- és hullámhosszadatokról nem esik szó.

Denes és Young (1999) 6500 W-os xenonlámpával 48-336 órán át sugározták be degradációs kísérleteikben a famintákat. A fényforrás spektrális adatairól annyi ismert, hogy az hasonlít a napfényéhez.

2. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok – részletes irodalmi összefoglaló

Kalinins (1966) részletes vizsgálatai mellett keveset foglalkozik az infravörös spektrum változásával. Mérései kimutatták az 5.8 μm -es (1724 cm^{-1}) gyenge sáv növekedését, amelyből a karbonilcsoportok számának növekedésére következtetett, és a 6.2 μm -es (1613 cm^{-1}) sáv növekedését, melyet a COO^- ionoknak tulajdonított. A 6.8 μm -es (1470 cm^{-1}) sávot változatlanul tapasztalta, így ennek intenzitásához viszonyította a fenti két sáv intenzitását, hogy a növekedés mértékére számszerű eredményt kapjon.

Hon (1983) széleskörű tanulmányában szintén nem foglalkozott beható részletességgel az infravörös spektrum változásával. Megállapította, hogy a karbonil- és a karboxilcsoportokhoz tartozó 1720 cm^{-1} -es és 1735 cm^{-1} -es elnyelési sáv intenzitása növekedik, míg a lignin 1265 cm^{-1} -es és 1510 cm^{-1} -es sávjaé csökken. Az előbbit a cellulóz és a lignin oxidációjának, az utóbbit a fény hatására lejátszódó lignin-degradációnak tulajdonította. Az eredmények számszerűsítése végett ezen sávok intenzitását a 895 cm^{-1} -es sáv intenzitásához viszonyította. Harminc napos besugárzás után a mintákat vízzel lemosta, aminek hatására az 1265 cm^{-1} -es és az 1510 cm^{-1} -es sáv teljesen eltűnt, míg az 1720 cm^{-1} -es és az 1735 cm^{-1} -es sáv intenzitása jelentősen csökkent. Ez azt mutatta, hogy a faanyag felszínén levő oxidált kémiai összetevők vízzel eltávolíthatók lettek.

Hon és Chang (1984) fenyőfélék fájának fotodegradációját tanulmányozták infravörös és ultraibolya/látható spektroszkópiával. Annak megállapítása céljából, hogy a faanyag színekéneke változását mely összetevőkben bekövetkező változás okozza, a

faanyag spektruma mellett felvette a cellulóz és a lignin spektrumát is. A legnagyobb változások a faanyag színekében ugyancsak az 1735, 1720, 1510 és az 1265 cm^{-1} -es sávok intenzitásában mutatkozott. Az első két sáv növekedése a karboxil- és karbonilcsoportok számának növekedésére utal, amelyek egyaránt származhatnak a ligninből és a cellulózból. Az utóbbi két sáv csökkenése a faanyag lignintartalmának csökkenésére utal. Negyven napos UV besugárzás hatására e két utóbbi sáv el is tűnt a faanyag színekéből. A cellulóz színekében a glükóz egységekhez tartozó 1160-1100 cm^{-1} -es hullámszám tartományban nem tapasztaltak változást, míg a lignin színekében a guajacil egységek metoxil csoportjához tartozó 1300-1000 cm^{-1} -es tartományban csökkenés mutatkozott. Mindezekből arra következtettek, hogy a cellulóz kevésbé károsodik az UV fény hatására, mint a lignin.

Az 1980-as évek közepétől egyre nagyobb szerepet kap a fotodegradációs vizsgálatokban az infravörös spektroszkópia. A publikációk a számos egyéb vizsgálati módszer eredményei mellett részletesen tárgyalják a faanyag infravörös spektrumának változását az UV fényvel való besugárzás hatására.

Hon és Feist (1986) lombos fák természetes és mesterséges fotodegradációját hasonlították össze. A széleskörű összehasonlító vizsgálatok között egy rövid fejezetben foglalkoznak az infravörös spektrum változásával. A besugárzási idő növekedésével az észterek és karbonsavak C=O kötéseikhez tartozó 1740 cm^{-1} -es és 1720 cm^{-1} -es sáv intenzitása növekedett, míg a lignin benzolgyűrűjének C=C kötéseikhez tartozó 1600 cm^{-1} -es és 1510 cm^{-1} -es sáv intenzitása csökkent. E két utóbbi 40 napos besugárzás hatására majdnem teljesen el is tűnt. Ebből arra következtettek, hogy a faanyag felületén levő lignin erősen sérült az UV sugárzás hatására. Az 1740 cm^{-1} -es és 1720 cm^{-1} -es sáv növekedését új kromofór csoportok – karbonsavak, karbonilcsoportok – létrejöttének tulajdonították. Kvantitatív elemzéshez belső vonatkoztatási pontként a cellulózt felépítő glükóz egység rezgéséhez tartozó, korábban (*Hon és Chang 1984*) változatlanul talált 1160 cm^{-1} -es sávot választották. Ennek az intenzitásához viszonyították a fenti 4 sáv intenzitásának változását az idő függvényében.

Hasonló változásokat figyeltek meg 90 napos természetes kitétség esetén is azzal a különbséggel, hogy az 1740 és 1720 cm^{-1} -es sávok intenzitása először növekedett, később csökkent a besugárzási idővel. Ezt a változást annak tulajdonították, hogy az alacsonyabb molekulásúlyú degradációs termékeket az eső kimosta a felületről a kitétség alatt. Érdekes, hogy ugyanúgy kezdeti növekedést és későbbi csökkenést állapítottak meg az

1510 cm^{-1} -es sáv intenzitására is természetes kitétség esetén. Az eredményekből arra következtettek, hogy elsősorban a fa felületének ligninje degradálódik mesterséges és természetes UV fény hatására.

Dirckx és munkatársai (1987/a, 1987/b) azt vizsgálták, hogy a faanyag, a cellulóz és a lignin fotodegradációját hogyan befolyásolják a mintát körülvevő légkörben levő levegő, oxigén és nitrogén. A fejlettebb FTIR vizsgálatok több sáv változásának megfigyelését tették lehetővé. A cellulózhoz tartozó 1160, 1110 és 1060 cm^{-1} -es sáv csak nagyon kis mértékben változott. Ezzel szemben a lignin aromás gyűrűjéhez tartozó 1600, 1510 és 850 cm^{-1} -es sáv intenzitása jelentősen csökkent. Szintén csökkent az 1270-1000 cm^{-1} tartományban az elnyelés. Növekedést tapasztaltak az 1720 cm^{-1} -es sáv intenzitásában, ami a karbonilcsoportok számának növekedését mutatta. A 3350 cm^{-1} -es és az 1640 cm^{-1} -es sáv csökkenését a fában kötött víz távozásának tulajdonították. A változások hasonlóak voltak, de sokkal nagyobb mértékűek, ha az UV besugárzás oxigén jelenlétében folyt. Ezzel ellentétben nitrogén jelenlétében a karbonilcsoportok sávja 1720 cm^{-1} -nél és az aromás gyűrűk sávja 1510 cm^{-1} -nél gyakorlatilag nem változott. Érdekes megfigyelést tettek a karbonilcsoportok 1660 cm^{-1} -es sávjának alakulásában: mindkét gáz (oxigén, nitrogén) jelenlétében a besugárzás kezdetén az intenzitás csökkent, nitrogén jelenlétében ez a csökkenés folytatódott, míg oxigén jelenlétében 10 órás besugárzás után jelentősen emelkedett az intenzitás. Ennek a sávnak a viselkedését a víz közeli sávjának csökkenése is befolyásolja. Kísérleti eredményeikből arra következtettek, hogy a faanyag fotodegradációja a lignin fényelnyelésén alapul. A reakciók első fázisában szabad gyökök keletkeznek. Ez a folyamat oxigén jelenléte nélkül is lejátszódik. A szabad gyökök oxigén jelenlétében reakcióba lépnek az oxigénnel, és kromofór csoportokat hoznak létre, míg oxigén jelenléte nélkül egymással reagálnak, és újabb szintelen aromás struktúrák keletkeznek. A fotodegradáció megakadályozására UV fényelnyelők használatát javasolták, melyek korlátozzák a kezdeti fotokémiai reakciókat.

A diffúz reflexiós technika elterjedése újabb lendületet adott a faanyag felületén lejátszódó kémiai folyamatok spektroszkópiai vizsgálatának. A hagyományos technikák meglehetősen bonyolult mintakészítési eljárásokat igényelnek. Az UV fény behatolási mélységét vizsgáló kísérletek megmutatták, hogy a fotodegradációs folyamatok a faanyag felszínén játszódnak le. Ha ezeket a változásokat a KBr pasztillás módszerrel akarjuk tanulmányozni, akkor a besugárzott faanyag felületének egy vékony rétegét le kell választani, porrá őrölni, és azt belekeverni a KBr porba, majd pasztillává préselni. Ez

egyrészt azért okoz problémát, mert szinte lehetetlen, hogy csak olyan vékony réteget távolítsunk el a felületről, amelyben a változás végbement, másrészt azért, mert a porrá őrlés olyan drasztikus beavatkozás, amely sok esetben nagyobb változást eredményez, mint a vizsgált kezelés (Tolvaj 1991/a). A DRIFT technika előnye az, hogy nem destruktív, és az eredeti minta tanulmányozható. Ugyanakkor a felületi kezelések hatása csak akkor vizsgálható jól a DRIFT spektroszkópiával, ha a felületen lejátszódó kémiai változások mélyebbek, mint amilyen mélyre az infravörös sugár hatol a fába. Ha a felületi kezelés csak egy vékony felületi réteget érint, akkor a DRIFT spektrumot a mélyebbi rétegek tulajdonságai is befolyásolják (Zavarin és munkatársai 1990).

Faix és Németh (1988) akác és rezgőnyár minták UV fényvel való besugárzás hatására bekövetkező fotodegradációját vizsgálták DRIFT spektroszkópiával. Megállapították, hogy a besugárzott és a nem besugárzott minta színképeiben a kis különbségek nem interpretálhatók, mert a DRIFT spektrumot a felületi tulajdonságok is befolyásolják, amelyek szintén okozhatnak kis különbségeket a sávok intenzitásában. Az 1746 cm^{-1} (nem konjugált karbonilcsoportok), az 1657 cm^{-1} (konjugált karbonilcsoportok), az 1600 cm^{-1} (aromás gyűrűk és CO-csoportok), és az 1510 cm^{-1} (aromás gyűrűk) sávok változása elegendően nagy volt, így ezt a fotodegradációnak tulajdonították. Az 1746 cm^{-1} -es sáv növekedése és az 1510 cm^{-1} -es sáv csökkenése kvantitatív elemzésre is felhasználható: az 1746 cm^{-1} -es sávot egy $1820\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ között behúzott alapvonal felett, az 1510 cm^{-1} -es sávot pedig egy $1558\text{--}1489\text{ cm}^{-1}$ között behúzott alapvonal felett integrálták, és a változás mértékéül az így kapott terület mérőszámának változása szolgált. Méréseikből azt a következtetést vonták le, hogy a DRIFT technika jó analitikus eszköze a fa és komponensei fotodegradációjának nyomon követésére.

Hon (1988) a korábban leírtakhoz (Hon és Chang 1984, Hon és Feist 1986) hasonló vizsgálatokat végzett, azzal a különbséggel, hogy az infravörös spektroszkópiás elemzést DRIFT technikával végezte. Az UV besugárzás hatására létrejövő korábban észlelt spektrális változásokat a DRIFT technika ugyanúgy kimutatta. Az eddigi legjelentősebb változásokat mutató sávok (1735 , 1720 , 1510 , és 1265 cm^{-1}) mellett felfigyelt egy új sáv megjelenésére a besugárzás során, 3550 cm^{-1} környékén (Hon és Feist, 1992). Itt az eredeti minta színképében nincs abszorpciós csúcs. A sáv feltűnését a hidroperoxid csoportok megjelenésének tulajdonította. A sáv intenzitása nem mutatott egyértelmű változást a besugárzás során: az első 45 napban növekedett, az azt követő 45 napban csökkent, a 90. nap után újra növekedett. A 120. nap után újra csökkent, majd 180 napos besugárzás után

teljesen eltűnt, jelezve a funkciós csoport eltűnését. Ebből a jelenségből arra következtetett, hogy a hidroperoxid keletkezése és bomlása két egymással ellentétes folyamatként vesz részt a fotodegradációban a faanyag felületén. Összefüggést állapított meg az 1720 cm^{-1} -es és a 3550 cm^{-1} -es sáv viselkedése között. Valószínűnek találta, hogy a hidroperoxid bomlása hozzájárul a karbonilcsoportok keletkezéséhez.

Anderson és munkatársai (1991/b) az UV sugárzás és a csapadék együttes és elkülönített hatását tanulmányozták lombos fák és fenyőfélék esetén szintén diffúz reflexiós technikával. Az eredményeket részletesen tárgyalták. Jelentős különbséget tapasztaltak a fenyőfélék és a lombos fák, valamint a lombos fákon belül a nagyobb sűrűségű és a kisebb sűrűségű faanyagok spektrumának alakulása között. A kezelések is más-más hatást idéztek elő. Legnagyobb változást a fény-víz együttes hatása, legkisebbet a víz egyedüli alkalmazása okozta.

A fenyőféléknél kezdetben minden egyes fafajnak megvoltak a saját spektrális jellegzetességei, míg 2400 órás teljes kezelés hatására spektrumaik nagyon hasonlókká váltak. A változások már a kezelés első 50 órájában megmutatkoztak, és 300 óra alatt lényegében minden spektrális változás lejátszódott, kis eltérésekkel az egyes fafajoknál. Az aromás gyűrűkhöz tartozó sávok (1514 , 1600 , 1466 cm^{-1}) mindegyikének csökkent az intenzitása, az 1514 cm^{-1} -es sáv 50 órás kezelés hatására el is tűnt. Az 1640 cm^{-1} -nél levő csúcs először gyorsan csökkent, később a helyén egy széles sáv jelent meg. Az 1730 cm^{-1} -es sáv környékén először egy enyhe emelkedést, majd csökkenést tapasztaltak. Bizonyos idő elteltével 1170 cm^{-1} felett minden sáv intenzitása csökkent. A C–O–C és C–OH csoportokhoz tartozó 1170 , 1126 és 1086 cm^{-1} -nél intenzitásnövekedést tapasztaltak. 2400 órás kezelés után a színképeken az 1134 cm^{-1} -es sáv volt a legjelentősebb, és egy széles sáv fejlődött ki 670 cm^{-1} környékén is. A kezelés során nem egyértelmű változást mutató sávok (1730 , 1640 cm^{-1}) intenzitásának alakulásából arra következtettek, hogy egyszerre több kémiai és fizikai folyamat is lejátszódik a degradáció során.

A lombos fák színképeinek változása kicsit eltért a fenyőkéétől. Itt a karbonilsáv (1730 cm^{-1}) abszorpciója nem növekedett jelentősen a kezelés kezdetén, és később lassan csökkent. A kisebb sűrűségű faanyagoknál már 300 órás besugárzás alatt jelentős változások mutatkoztak. Az 1514 cm^{-1} -es és az 1650 cm^{-1} -es abszorpciós sávok már 50 órás kezelés hatására eltűntek, míg a nagyobb sűrűségű faanyagoknál még 300 óra után is jelen volt az 1514 cm^{-1} -es sáv, és csak 2400 órás besugárzás után tűnt el. Szintén csak a nagyobb sűrűségű faanyagokra volt jellemző az is, hogy az 1600 cm^{-1} -es sáv abszorpciója

kezdetben növekedett, később csökkent. Minden lombos fafajnál megfigyelték a 670 cm^{-1} -es sáv lassú növekedését, akárcsak a fenyőféléknél.

A megfigyelésekből arra következtettek, hogy a degradációs folyamatokat nem csak a faanyag kémiai szerkezetében mutatkozó eltérések befolyásolják, hanem a fizikai tulajdonságok (elsősorban a sűrűség) is.

A csak fény hatására lejátszódó fotodegradációban is mutatkoztak eltérések. Az 1514 cm^{-1} -es aromás sáv intenzitása akkor is csökkent, de lassabban, mint teljes kezelés esetén, és később tűnt el teljesen. Az 1740 cm^{-1} környéki karbonilsáv folyamatosan növekedett a besugárzás ideje alatt, míg a 670 cm^{-1} környéki széles sáv nem jelentkezett. A 2400 órás kezelés után a fenyőféléknél az 1740 cm^{-1} -es és az 1118 cm^{-1} -es sáv volt a legkiemelkedőbb. A lombosoknál az 1650 cm^{-1} -es és az 1600 cm^{-1} -es sávok abszorpciója először lassan növekedett, később eltűnt. A fenyőféléknél az 1600 cm^{-1} -es sáv intenzitása nagyjából konstans maradt, míg az 1650 cm^{-1} -es sáv csökkent. A 2400 órás besugárzás után az egyes fafajok spektrumai a fenyőknél azonosak voltak, de különbözőek a 2400 órás teljes kezelés utánitól.

A csak vízzel történő kezelés alig idézett elő változásokat a színképekben. A zaj lett nagyobb, „kiszűrösödtek” a spektrumok az 1650 cm^{-1} környékén, amit a spektrométerbe jutott vízgőznek tulajdonítottak. A 670 cm^{-1} környékén tapasztalt széles sáv erősebbnek mutatkozott 400 órás csak vízzel történő kezelés után, mint 2400 órás teljes kezelés után.

Kísérleti eredményeikből azt a következtetést vonták le, hogy az UV fény és a csapadék jelentősen befolyásolja a faanyag degradációját. A faanyag elsődleges UV fényelnyelője a lignin. A fény által elindított reakció következtében a ligningyűrű felbomlik, a víz kimossa a felületről a bomlástermékeket, így a felületen kevésbé reakcióképes molekulák (cellulóz és hemicellulóz) maradnak. 2400 órás kezelés hatására minden minta esetén eltűnik a lignin a felületről.

A csak vízzel történő kezelés azért okoz minimális változást, mert hiányzik az UV fény által elindított kezdeti reakció, amely szabad gyökök keletkezéséhez vezet. A csak fénnel való kezelés már változást okoz, de ha a víz nem mossa ki a reakciótermékeket, akkor a változások lelassulnak a besugárzás előrehaladtával.

Az egyes fafajok közötti különbséget a kémiai és a fizikai struktúrában való eltéréseknek tulajdonították.

Hasonló kísérleti körülmények megvalósításával végeztek kvantitatív méréseket *Horn és munkatársai (1994)*. Az intenzitásváltozások számszerűsítése céljából a következő

eljárást alkalmazták: belső vonatkoztatási pontként a 895 cm^{-1} -es elnyelési sávot választották. Ehhez és a négy legnagyobb intenzitásváltozást elszenvedő sávhoz (1750 , 1600 , 1510 és 1280 cm^{-1}) külön-külön alapvonalat húztak be, és a sávoknak ezen alapvonalak fölé eső területeit számították ki. A kezelés előtti relatív sávterületeket 1.00 -nak véve megadták az 1 , 5 , 10 , 50 , 100 és 300 órás kezelés utáni relatív sávterületeket. Ezek az adatok szolgálták az intenzitásváltozás mértékéül.

A számszerű eredmények hasonló változást mutattak az egyes sávok intenzitásában, mint amit *Anderson és munkatársai (1991/b)* tapasztaltak. A csak fényvel való besugárzás a karbonilcsoportok 1750 cm^{-1} -es sávjának folyamatos növekedését okozta, míg a ligningyűrűhöz tartozó 1600 , 1510 és 1280 cm^{-1} -es sávok intenzitása csökkent. A csak vízzel való permetezés 48 óra után sem okozott változást a sávok intenzitásában. A fény és víz együttes hatása viszont sokkal nagyobb volt, mint bármelyiké egyedül. Az 1600 és 1510 cm^{-1} -es sávok gyorsan csökkentek; szintén csökkent az 1280 cm^{-1} -es sáv intenzitása. Az 1750 cm^{-1} -es sáv az első 10 órában változatlanul mutatkozott, aztán növekedett, majd 100 órás kezelés után határozottan csökkent.

Vizsgálták a korai és késői pászta színképének változását is. Megállapították, hogy a korai pászta hamarabb átesik a degradáción, mint a késői. 300 órás besugárzás után a korai pászta színképéből az 1510 cm^{-1} -es csúcsteljesen eltűnt, míg a késői pászta színképében az intenzitása mindössze 50 - 60% -kal csökkent.

A különböző anatómiai irányokban kivágott metszeteket tanulmányozva megállapították, hogy a radiális és a tangenciális metszetek kevésbé, a keresztmetszet jobban károsodik a kezelés során. Erre szintén az 1510 cm^{-1} -es sáv intenzitásának csökkenéséből következtettek.

Hon (1994) az UV sugárzás és a savas eső együttes és elkülönített hatását vizsgálta fenyőfélék esetén. Elsősorban a karbonilcsoportok növekedése és a lignintartalom csökkenése állt a megfigyelések középpontjában. Az előbbit az 1735 cm^{-1} -es sávnak, az utóbbit az 1510 cm^{-1} -es sávnak a 895 cm^{-1} -es sávhoz viszonyított abszorpciónövekedése illetve csökkenése jelezte. Csak savas kezelés hatására a faminta DRIFT spektruma nem mutatott változást e két sáv intenzitásában. A csak UV fényvel történő besugárzás viszont az 1735 cm^{-1} -es sáv növekedését és az 1510 cm^{-1} -es sáv csökkenését okozta. Együttes kezelés hatására e két intenzitásváltozás felgyorsult, jelezve, hogy a savas esők fontos résztvevői a faanyag degradációjának.

Az eddig említett publikációkban a szerzők a sávok változásait a besugárzott és a nem besugárzott minta színképének összehasonlításával állapították meg. Az összehasonlítás céljából a spektrumokat egymás alatt vagy együtt ábrázolták. A számítógéppel támogatott spektroszkópia lehetővé tette matematikai műveletek végrehajtását a színképeken. 1988-ban jelentek meg az első olyan publikációk, amelyek két spektrum összehasonlítására a különbségi színkép előállítását javasolták. A különbségi színképet úgy kapjuk, hogy a kezelt minta színképéből kivonjuk a kezeletlen minta színképét. *Michell (1988/d)* a faanyag reakcióit követte nyomon a rostosítási folyamatok során a különbségi színkép segítségével. *Faix és Beinhoff (1988)* a FTIR spektroszkópia lehetőségeinek bemutatása céljából említést tett a különbségi színképről is. Szintén csak a lehetőség bemutatása céljából említette meg *Michell* két cikkében (*1988/a, 1988/b*) a különbségi színkép használhatóságát két spektrum összehasonlítására.

Tolvaj (1991/b) egy rövid cikkben hívja fel a figyelmet arra, hogy a faanyag fotodegradációjának nyomon követésére jól használható eszköz a kezelt és a kezeletlen minta DRIFT színképeinek különbségképzése. Kimutatta az 1510 cm^{-1} -es és az 1600 cm^{-1} -es ligninsávok csökkenését, valamint az 1772 cm^{-1} -es és az 1706 cm^{-1} -es sávok abszorpciónövekedését. Megállapította, hogy a különbségi színképes technika nagy érzékenységgű mérési módszer a besugárzásból származó különböző típusú karbonilcsoportok sávjainak elkülönítésére az $1700\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ -es széles hullámszám tartományban.

Egy másik publikációban (*Tolvaj 1991/a*) részletesen leírja az eredményeket. Az 1772 cm^{-1} körüli sáv megjelenését az UV fény elnyelése következtében felszakadt ligningyűrűkből származó γ -laktonoknak tulajdonította. Ez a sáv a besugárzás ideje alatt végig növekedett, míg az 1711 cm^{-1} -es karboxilsáv intenzitása a kezdeti növekedés után 30 órás besugárzást követően alig változott. Az UV fotodegradáció hatására a besugárzás során ráakódhat a faanyag helyi felmelegedéseiből származó hődegradáció hatása. A hődegradációt 120 órás sötétben történő hőkezelés hatásának vizsgálatával különítette el a fotodegradációtól. A hő hatására a színképeken megjelent az 1711 cm^{-1} körüli abszorpciós sáv, míg az 1772 cm^{-1} -es nem. Ebből arra következtetett, hogy az 1772 cm^{-1} körüli sáv tisztán az UV fény hatására jött létre, míg az 1711 cm^{-1} -es sáv megjelenését a hő (is) okozhatta. Vagyis a két sáv körüli abszorpciónövekedés két különböző folyamat eredményeként jött létre.

Tolvaj és Faix (1995) szintén a DRIFT spektroszkópiát és a különbségi színkép képzését alkalmazták az UV fotodegradáció követésére néhány lombos fa és fenyőféle

esetén. Részletes elemzését adták a teljes analitikus tartományban lejátszódó abszorpciós változásoknak.

Csökkenést tapasztaltak 3500 és 3200 cm^{-1} -es sávok környékén. Erre két lehetséges magyarázatot adtak: az egyik a faanyag kapillárisaiban kötött víz távozása, a másik az – elsősorban a cellulóz és a hemicellulóz molekulák – OH-csoportjainak felbomlása az UV fény hatására. Nem tapasztaltak változást a hidroperoxidokhoz tartozó 3550 cm^{-1} -es sáv környékén. A korábbi kísérletek során (*Ostmeyer és munkatársai 1989, Forsskåhl és Janson 1992*) változatlanok talált 2905-2930 cm^{-1} -es tartományban tapasztalt intenzitáscsökkenést mérési hibaként értékelték.

Növekedést tapasztaltak 1763 cm^{-1} környékén és az 1700-1710 cm^{-1} -es tartományban. Ezeket a sávokat a laktonok, ketonok és karboxilcsoportok nem konjugált C=O kötéseinek tulajdonították. A konjugált C=O kötések elnyelési tartományában, 1690-1600 cm^{-1} között a fenyők esetében nem tapasztaltak értékelhető változást, míg a lombosoknál némi csökkenés volt megfigyelhető. Az 1650 cm^{-1} -es sáv csökkenését a víz távozásának tulajdonították. Az 1600 cm^{-1} környékén a változásokat a konjugált C=O csoportok növekedése és az aromás gyűrűk felbomlása ellentétes értelemben befolyásolják. Az 1510-1515 cm^{-1} -es tartományban az intenzitás csökkenését az aromás gyűrűk csökkenésének tulajdonították, melyet a guajacil egységekhez tartozó 1276 cm^{-1} -es sáv csökkenése is alátámasztott. Ez utóbbi sáv abszorpcióváltozását ismét két folyamat határozza meg: a C=O csoportok növekedése és a gyűrűk bomlása. Az 1100-1200 cm^{-1} -es hullámszám tartományban a csökkenést az éterkötések felhasadásának és az OH-csoportok csökkenésének tulajdonították. Az 1100 cm^{-1} alatti tartományban a növekedést az aromás gyűrűk felszakadásával keletkező nem aromás vegyületek relatív növekedésével magyarázták.

A mintákat 200 órás besugárzás után vízzel is kezelték, s a hatására létrejövő változást a vízzel is kezelt minta és a csak besugárzott minta szinképeinek különbségén tanulmányozták. Víz hatására széles csökkenés mutatkozott 1600-1800 cm^{-1} között, amiből a karbonilcsoportok kimosódására következtettek. 2100-3400 cm^{-1} között is csökkenést figyeltek meg, ami a karbonsavak OH-csoportjainak csökkenését mutatta.

MacLeod és munkatársai (1995) ATR-FTIR technikával vizsgálták a természetes degradáció hullámhosszfüggését. Megfigyelték az 1510 és az 1265 cm^{-1} -es sávok intenzitáscsökkenését, valamint a cellulózhoz tartozó 1050, 1100 és 1160 cm^{-1} -es sávok relatív intenzitásnövekedését. Ezt azzal magyarázták, hogy a lignin bomlástermékeit a

csapadék kimossa a felületről, aminek következtében a felület cellulózban gazdagabb lesz, így az elnyelési sávjainak a ligninsávokhoz viszonyított intenzitása növekedik. Megfigyelték továbbá, hogy a rövidebb hullámhosszúságú UV fény nagyobb mértékben csökkenti az 1510 és az 1265 cm^{-1} -és sávok intenzitását.

Evans és munkatársai (1996) az 1506 cm^{-1} -es sáv intenzitáscsökkenését használták fel degradációs kísérleteikben a felület lignintartalma csökkenésének kvantitatív meghatározásához. Megállapították, hogy hatnapos természetes kitétség hatására a minták felülete csaknem teljesen elvesztette lignintartalmát.

Kosíková és Tolvaj (1998/a, 1998/b) a különbségi színekép segítségével vizsgálták a besugárzott faanyag és a belőle kivont lignin strukturális változásait. Faanyag esetén növekedést tapasztaltak az 1765 és az 1712 cm^{-1} -es sávoknál, és csökkenést az 1510, 1593, 1240 és 3500 cm^{-1} -es sávoknál. Ez utóbbit a cellulóz intramolekuláris OH-csoportjának roncsolódásaként értelmezték. A CH- és CH_2 -csoportokhoz tartozó 2930 és 2900 cm^{-1} -es sávoknál elhanyagolható volt a változás. Összehasonlították a besugárzott és nem besugárzott mintából kivont ligninfrakciókat is. Növekedést tapasztaltak az OH-csoportokhoz tartozó 3500 cm^{-1} -es sáv, a nem konjugált karbonilcsoportokhoz tartozó 1747 cm^{-1} -es, valamint az 1250 cm^{-1} -es sáv intenzitásában. Ez utóbbit a lignin szabad fenolos hidroxilcsoportjának illetve a xilán C–O–C-csoportjának tulajdonították. Csökkenést tapasztaltak az 1666, 1514, 1593, 1270 és 1100-1200 cm^{-1} -es tartományokban. Az 1049 cm^{-1} -es sáv megjelenését azzal magyarázták, hogy a ligninkivonat poliszacharidokat is tartalmazott.

Pandey és Khali (1998) a DRIFT technikával felvett színeképek összehasonlításával vizsgálták a fény, a csapadék és ezek együttes hatására bekövetkező degradációt. Megállapították, hogy csak fény hatására az 1506 és 1596 cm^{-1} -es sávok intenzitáscsökkenését az 1740 és 1660 cm^{-1} -es sávok intenzitásnövekedése kísérte. Szintén csökkent az 1465 és az 1245 cm^{-1} -es sávok abszorpciója. A hatás már 20 órás besugárzás esetén jelentős volt, 75 óra után pedig az 1506 cm^{-1} -es sáv teljesen eltűnt a színeképből. Az 1740 és az 1660 cm^{-1} -es sávok növekedését a cellulózból és a ligninből származó karboxil- és karbonilcsoportok koncentrációnövekedésével magyarázták. A csak vízzel való kezelés 100 óra után sem okozott jelentős változást a minta színeképében. Az UV fény és a víz együttes hatására hasonló megállapításokat tettek, mint a csak fénnel való kezelés esetében. Különbséget csak az 1740 cm^{-1} -es sáv intenzitáscsökkenése jelentette. Említést tesz arról is, hogy az 1660 cm^{-1} -es sáv abszorpciónövekedés mellett szélesebb is lett.

Denes és Young (1999) ATR-FTIR technikával (is) vizsgálták a mesterséges degradációt (UV-lámpa és vízpermetezés együttesen). A nem túl részletes leírásban említést tesznek az OH-csoportoknak a CH- és C–O–C csoportokhoz képesti relatív koncentrációnövekedéséről, valamint az 1250 cm^{-1} -es sáv csökkenéséről. Ezt a sávot az aromás gyűrűk CH kötéseinek tulajdonítja, a spektrumból való eltűnéséből az aromás struktúrák módosulására vagy eltűnésére következtettek.

Köszönetnyilvánítás

Ez úton mondok köszönetet Dr. Papp Györgynek, témavezetőmnek, a Szegeden végzett kísérletek megszervezéséért, munkámban nyújtott segítségéért, türelméért. Köszönöm Dr. Szatmári Sándornak a lézer használatának lehetővé tételét, és Nagy Tamásnak a lézer kezelésében nyújtott segítségét. Köszönöm Dr. Berkesi Ottónak a spektroszkópiás mérések lehetővé tételét és a segítségét. Köszönöm Nagy Istvánnak a mintakészítésben nyújtott segítségét. Továbbá köszönetet mondok mindazoknak, akik munkám során bármilyen tettel vagy szóval segítettek, lélekben bátorítottak.