

A faanyag és fémionok kölcsönhatása. I. rész: A krómionok és fény hatása a faanyag színére

Stipta József, Németh Károly, Molnárné Hamvas Livia *

Interaction of wood surface with metal ions I. The effects of chromium ions and light on colour of wood

The changes in wood surface properties as a consequence of the interaction between metal ions and wood components (especially the flavonoid group of wood extractives) were investigated. The surface processes manifest themselves in spectral properties, e.g. variations of light resistance and colour. Changes in the colour of poplar and robinia wood caused by irradiation with sunlight-wavelength light were studied by measuring CIELAB colour space. Data were compared to the changes determined by the same method on an inert and on a cellulose layer, too. The chromium(III)-ion did not effect the colour changes of the examined species; changes were influenced primarily by the nature of wood. The rate and degree of colour changes might be derived fundamentally from the character of wood. The effect of hexavalent chromium was investigated as well. The colour changes were derived from the sum of the colour changes of chromium(VI) and those of wood. Significant changes of the brightness, hue and saturation were observed on the treated wood as a result of the reduction in hexavalent chromium, which could be proved indirectly by colour measurement data.

Bevezetés

A faanyag minősítésére, vagy a faanyagban lejátszódó kémiai folyamatok követésére a színmérés, számos esetben jól alkalmazható vizsgálati módszernek bizonyult. Az eljárás kitűnően megfelel a faanyag fotodegradációjának, ill. a fafelületen termikus hatásokra bekövetkező átalakulásainak a követésére (Németh és Faix 1988, Németh 1989). A módszer nagy előnye, hogy roncsolásmentes, gyors vizsgálati eljárás és érzékeny a vizsgált fafajban, valamint a faanyag kémiai összetételében fennálló eltérésekre is (Németh 1981).

A faanyag és a fémionok közötti kémiai reakció eredményeképpen bekövetkező színváltozást kezdetben a pácolásnál használták ki, de komoly figyelmet fordítottak a mechanikai megmunkálás során a fába jutott vasionok színváltoztató hatásának a vizsgálatára is (Hon 1991). A krómion favédőszerként való alkalmazása – kapcsolódva a különböző oxidáltsági fokú krómformák eltérő biológiai hatásának felismerésével – indokolta a krómion és a faanyag közötti reakció vizsgálatát nagyérzékeny ségű módszerekkel, így színméréssel is (Pálné 2001). A vizsgálatok célja a faanyag, valamint egyes komponensei – elsősorban a flavonoid típusú járulékos anyagok – és a fémionok kölcsönhatása során módosuló felületi tulajdon-

ságok meghatározása volt. A változások döntően a felületi rétegben játszódnak le, aminek eredménye a spektrális tulajdonságok, kiemelten a szín és a fényállóság alakulásában jelentkeznek.

Alkalmazott anyagok és vizsgálati eljárások

A vizsgálatokat akác és nyár famintákon végeztük, továbbá inert (szilikagél) és cellulóz rétegeket alkalmaztunk összehasonlításul. A felületeket 1,0 %-os króm(III)-klorid, illetve 1,0 és 0,1 %-os kálium-kromát oldatával impregnáltuk, majd különböző ideig UV-fénnyel besugároztuk. Fénybesugárzásra SUNTEST (Hanau No.7011) típusú készüléket alkalmaztunk, napfény spektrumú szűrővel.

A vizsgált minták felületi rétegében lejátszódó változásokat a felület színének – mint az egyik legérzékenyebb, és a faanyag szubjektív

1. táblázat – Kezeletlen hordozók színindex jellemzői

anyag	L*	a*	b*	C*	H*
akác	68,02	5,29	27,66	28,16	79,17
inert hordozó	92,61	-0,13	0,45	0,47	106,65
nyár	85,66	3,03	16,71	16,99	79,72
cellulóz	92,72	-0,31	3,71	3,72	94,79

* Stipta József, tudományos munkatárs, Dr. Németh Károly DSc., egy. tanár, dr. Molnárné Dr. Hamvas Livia, egy. adjunktus, NyME, Kémiai Intézet

2. táblázat – Kezelt hordozók színínger jellemzői akác minta:

kezelés	L*	b*	C*	H*
1 % Cr/III/-oldat	67,84	29,99	30,19	83,41
0,1 % Cr/VI/-oldat	51,44	27,45	29,79	67,13
1 % Cr/VI/-oldat	47,48	27,17	28,91	69,99

inert hordozó minta:

kezelés	L*	a*	b*	C*	H*
1 % Cr/III/-oldat	85,80	-3,58	-0,80	3,67	192,58
0,1 % Cr/VI/-oldat	91,50	-2,77	14,45	14,72	100,86
1 % Cr/VI/-oldat	86,30	-0,37	49,87	49,87	90,43

nyár minta:

kezelés	L*	a*	b*	C*	H*
1 % Cr/III/-oldat	81,77	-1,47	13,79	13,87	96,09
0,1 % Cr/VI/-oldat	78,15	4,37	24,22	24,61	79,78
1 % Cr/VI/-oldat	59,43	10,12	33,17	34,68	73,03

cellulóz minta:

kezelés	L*	a*	b*	C*	H*
1 % Cr/III/-oldat	88,88	-2,91	2,44	3,80	140,06
0,1 % Cr/VI/-oldat	90,17	-2,55	17,84	18,02	98,14
1 % Cr/VI/-oldat	75,19	4,92	33,44	33,80	81,62

megítélésében fontos jellemzőnek – mérésével követtük. CIELAB színínger-rendszer alkalmazása mellett színmérő spektrofotó-méterrel (MINOLTA CM-2002) határoztuk meg a króm(III) – és kromát-ionokkal kezelt és kezeletlen minták színínger-jellemzőit, illetve ezek változását 0-tól 2400 percig (40 óráig) terjedő fényigénybevétel során, 11 időpontban.

Eredmények

Az inert hordozó színínger-jellemzőit a krómos kezelés az ion töltésszámától és koncentrációjától függő mértékben változtatta meg. A króm(III)-ion a világosság kismértékű csökkentése mellett kis színezetdúságú (krómájú) zöldes árnyalatot, a kromát-ionnal végrehajtott kezelés enyhe világosságcsökkenés mellett jelentős színezetdúságú, sárga színt eredményezett (**1. és 2. táblázat**). Fény hatására a kezeletlen inert felület egyik színínger-jellemzője sem változott és a króm(III)-ionnal kezelt felület

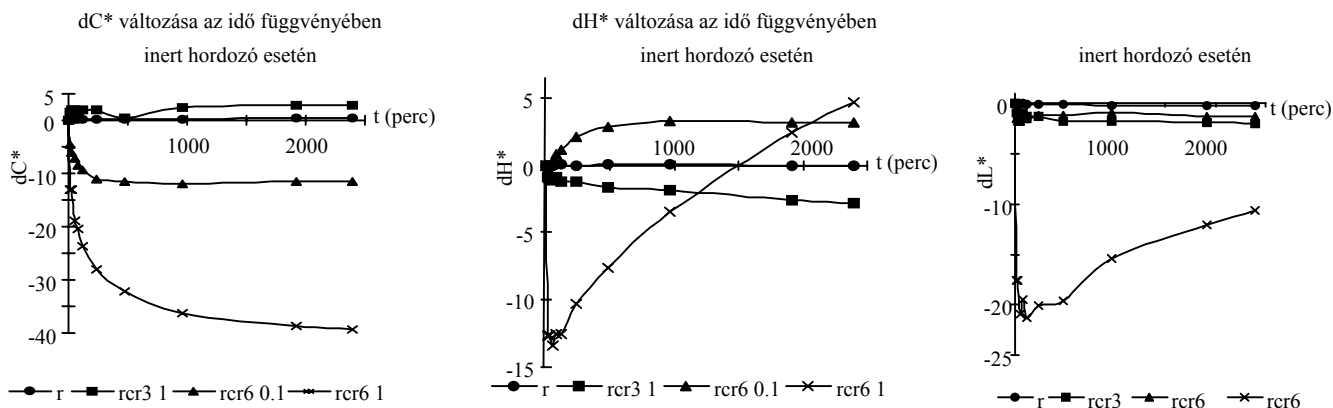
sem mutatott jellemző színeltolódást. A króm(VI)-tal kezelt szilikagélréteg világossága fény besugárzásra igen gyorsan csökkent, majd a továbbiakban fokozatosan nőtt. A színezet a fény hatására gyorsan a pirosas árnyalatok felé tolódott el, majd a besugárzás előrehaladtával kis színezetdúságú, sárgászöld árnyalatot vett fel (**1. ábra**). A cellulózvázás hordozó színjellemzőit a krómionos kezelés az inert felületen tapasztalt módon változtatta meg. A króm(III)-ionos kezelés ugyanúgy kis színezetdúságú zöldes árnyalatot, és a króm(VI) hasonlóan kisebb világosságú, jelentősebb színezetdúságú sárga színt eredményezett. (**1. és 2. táblázat**)

Fény hatására a cellulózvázás hordozó színínger-jellemzői csak az észrevehetőség határán belül változtak (Lukács 1989). A króm(III)-ionos felület színínger-jellemzőinek változása is az észlelhetőség határán belül maradt. A kromátos cellulózzréteg világossága fény hatására közepes mértékben nőtt, színezetdúsága kezdeti gyors csökkenés után egy értéken stabilizálódott, a színezet pedig a zöldes-sárga árnyalatok felé tolódott el amit a **2. ábra** szemléltet.

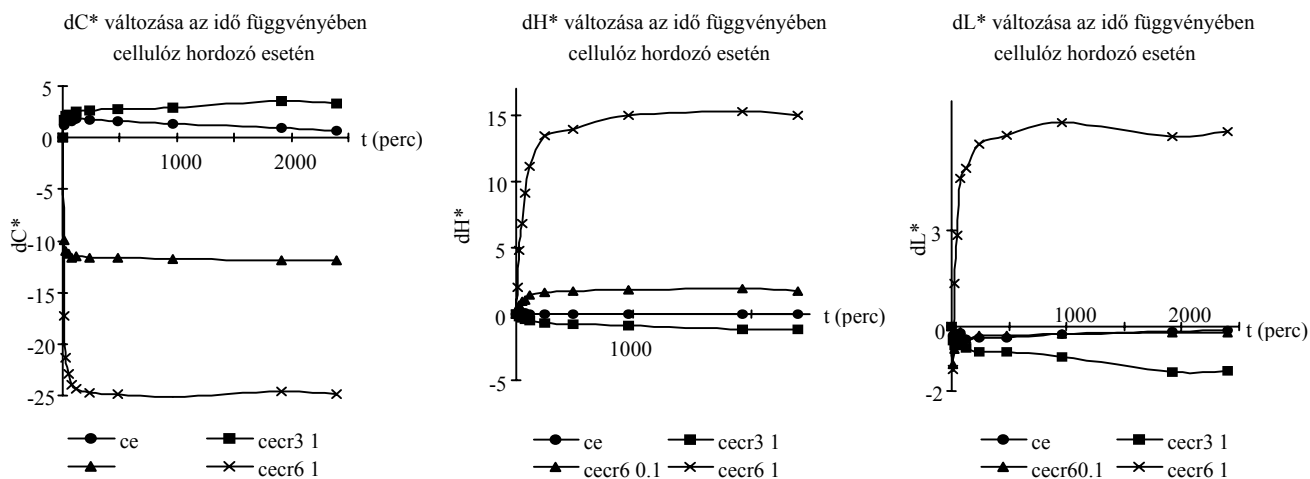
A kezeletlen nyár színínger-jellemzői az erősen világos, csaknem sárga színezetű, kis színezetdúságú tartományban helyezkedtek el. A króm(III)-ionos kezelés a kissé zöldes árnyalatú színezetet eredményezett, enyhe világosság- és színezetdúság csökkenéssel. A kromátion a koncentrációval arányos mértékben csökkentette a világosságot, a színezetet pedig fokozatosan a nagyobb színezetdúságú, pirosas árnyalatok felé tolta el. Az adatokat az **1. és 2. táblázat** tartalmazza.

Fény hatására a faanyag világossága az idővel lassuló mértékben csökkent, a színezet gyakorlatilag nem változott, a színezetdúság viszont jelentősen nőtt. (**3. ábra**).

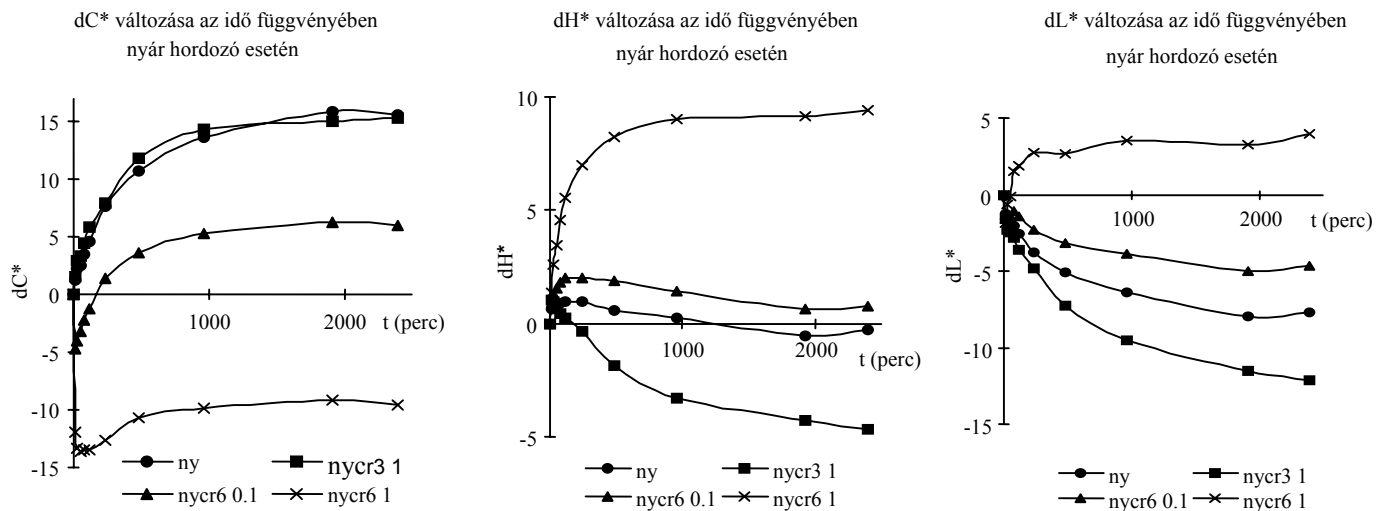
A króm(III)-ionnal kezelt nyárfelületek világossága fény hatására a kezeletlen faanyag



1. ábra – Az inert hordozó színinger jellemzőinek változása UV-fény hatására



2. ábra – A cellulóz hordozó színinger jellemzőinek változása UV-fény hatására



3. ábra – A nyár hordozó színinger jellemzőinek változása UV-fény hatására

világosság-csökkenésével analóg módon változott. A két változás differenciáját vizsgálva a csökkenés minimális. A világosság-csökkenés tehát döntően a faanyagban zajló változások következménye. A króm(III)-ionnal kezelt, és fény hatásának kitett, nyár színezete kissé a zöldes árnyalatú, nagyobb színezetdússágú tartomány felé tolódott el. Az egyes színinger-jellemzőkből képzett különbségi görbék arra utalnak, hogy a színezet változásban is a faanyagban végbemenő átalakulások játszókat a döntő szerepet (4. ábra).

A kromátos nyár fafelület világossága a fény hatására kezdetben gyorsan nőtt, majd közel állandó értéken stabilizálódott. Ez a kezeletlen faanyag világosság-változásához képest ellentétes irányú volt. A világosság-különbségi görbék is azt bizonyították, hogy a fény hatására a világosság a króm oxidációs állapotának változásával együtt módosult. Erre utal a színezet-változás is, mely fény hatására rövid idő alatt az igen enyhén zöldes-sárga tartomány irányába tolódott el, a színezetdússág egyidejű csökkenésével. Ez a nyárfaminta szín-változásával ellentétes tendencia, mely a differenciagörbék szerint döntően a kromát-króm(III) változásra vezethető vissza. (3. ábra)

A kezeletlen akác faanyagának színinger-jellemzői a közepes világosságú, közepes színezetdússágú, kissé pirosas-sárga tartományban helyezkedtek el. Króm(III)-ionos kezelés a színinger-jellemzőket alig befolyásolta: a világosság igen kis mértékben csökkent, a színezet változása is enyhe volt. A króm(VI) viszont a világosságot jelentősen csökkentette, a színezetet pedig a pirosas tartományok felé tolt el, a színezetdússág kismértékű csökkenése mellett (1. és 2. táblázat).

Fénysugárzás hatására a kezeletlen akác faanyagának világossága kezdetben gyorsan és intenzíven csökkent, majd egy állandó értékre állt be. A színezet erősen a pirosas árnyalatok felé tolódott el, a színezetdússág jelentősebb változása nélkül (5. ábra).

A króm(III)-ionnal impregnált akác felületének világossága fénysugárzás eredményeképpen a kezeletlen faanyag világosságával azonos mértékben csökkent. A világosság-változás oka egyértelműen a faanyagban zajló vál-

tozásokra vezethető vissza. A felület színezete a pirosas árnyalatok felé tolódott el, a színezetdússág minimális módosulása mellett. A differenciagörbék alapján megállapítható, hogy a változásban a faanyagban zajló folyamatok játszókat a fő szerepet, a króm(III)-ion minimális átalakulást szenvedett (6. ábra).

A kromáttal telített és fény hatásának kitett akác fafelületek világossága a kezelési idővel közepes mértékben folyamatosan nőtt. A minták színezete a sárgásabb árnyalatok felé tolódott el, a színezetdússág változása nélkül. A faanyag színváltozását is figyelembe véve megállapítható, hogy a króm(VI)-tal kezelt akác faanyag felületen a színezetváltozás döntően a kromát redukciójának a következménye.

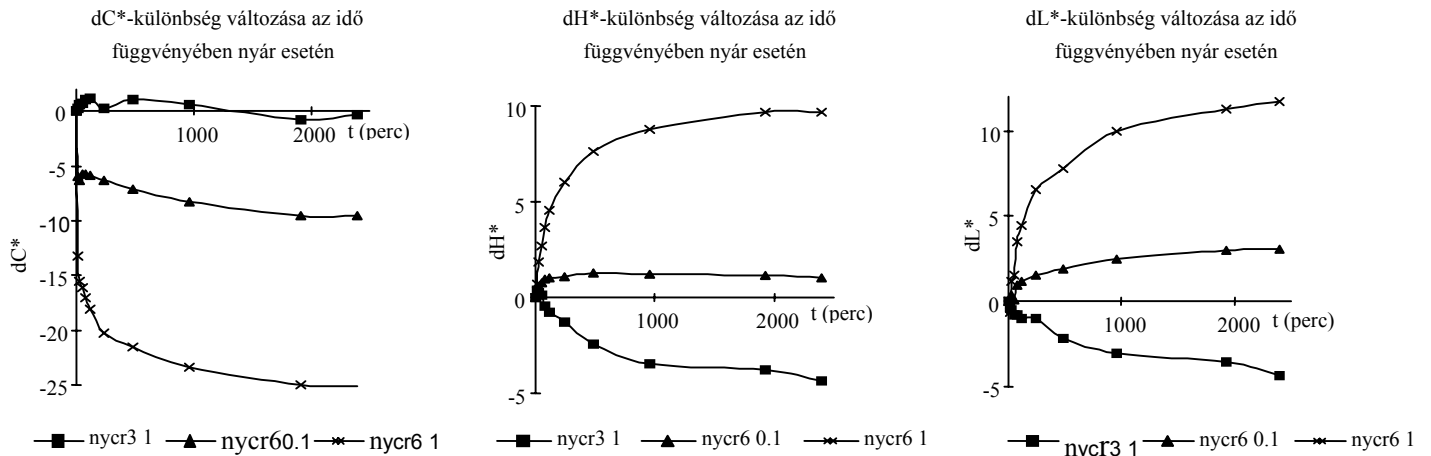
Összehasonlító értékelés

A kezeletlen inert- és cellulózzrétegek világossága UV-tartalmú fényvel végrehajtott öregítés hatására nem változik, a két vizsgált faanyagé viszont csökken. A nyárfa világossága kisebb meredekségű görbével jellemezhető, vagyis a változás – a korábbi vizsgálatoknak megfelelően – ún. „kvercetin típusú”, mely első sorban a ligninre jellemző. Az akác faanyag világossága kezdeti gyors csökkenés után a mérési tartományon belül állandó marad, ún. „robinetin típusú” változást mutat, ami viszont egyes járulékos anyagoknak a sajátossága. (Vanó és Németh 1996)

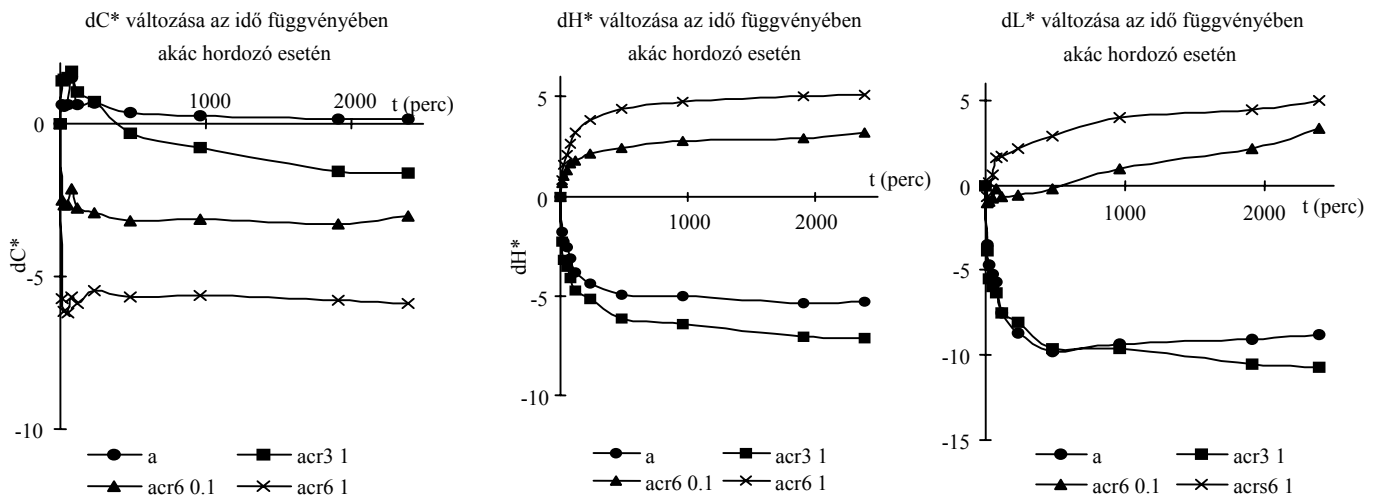
A kezeletlen inert- és cellulózzvázás hordozó színezete és színezetdússága fény hatására nem változik. A nyár színezete szintén nem változik, színezetdússága azonban jelentősen megnő. Az akác faanyagának színinger-jellemzői fény hatására ettől eltérő változást mutatnak, a színezet a pirosas árnyalatok felé tolódik el, a színezetdússág kismértékű csökkenése mellett.

A króm(III)-ionnal kezelt inert- és cellulózzrétegek világossága, színezete és színezetdússága fénysugárzás hatására az észlelhetőség határán belül változik, a nyárminta világossága a kezeletlenhez képest nagyobb mértékben csökken, míg az akác világosság-csökkenését döntően a faanyag világosság-csökkenése határozza meg.

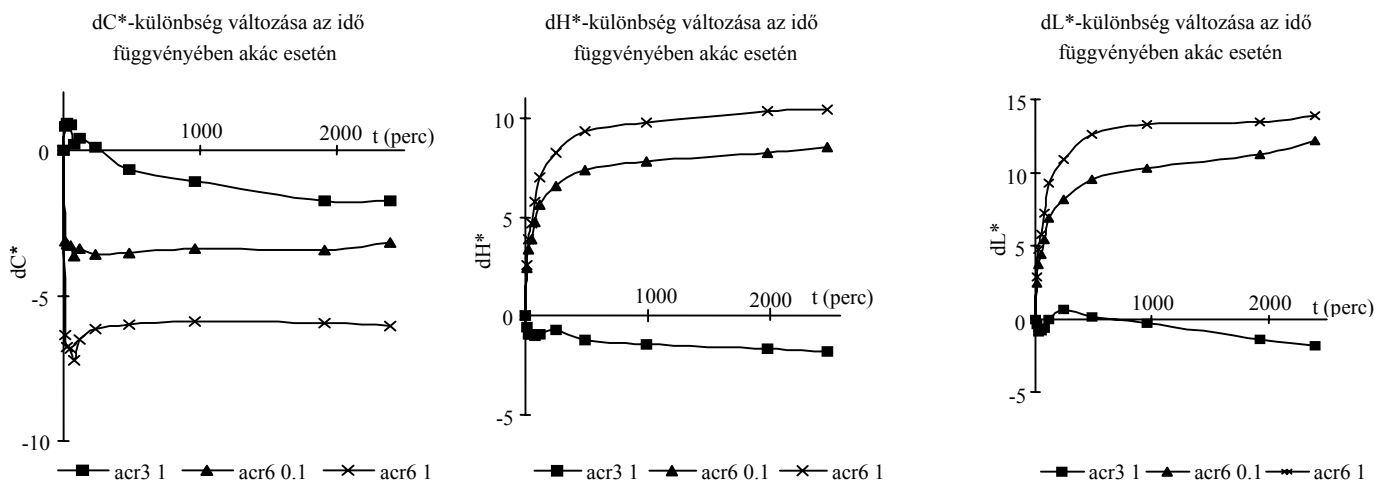
A kromáttal kezelt inert- és cellulózzvázás hordozók világossága fény hatására jelentősen



4. ábra – A kezelt és kezeletlen nyár színinger jellemzői különbségeinek változása UV-fény hatására



5. ábra – Az akác hordozó színinger jellemzőinek változása UV-fény hatására



6. ábra – A kezelt és kezeletlen akác színinger jellemzői különbségeinek változása UV-fény hatására

megnő, színezetük jelentősen a sárgás-zöldes árnyalatok felé tolódik el, a színezetdúság egyidejű csökkenésével. A színezet változása a két hordozón azonos mértékű, időbeli lefutása viszont eltérő. A színezetdúság csökkenésének mértéke és sebessége is más a két mintán. A cellulóz, ha kis mértékben is, de befolyással van a lejátszódó fotokémiai folyamatokra.

A króm(VI) és fénysugárzás hatására nyár faanyagának világossága – a koncentrációtól függő mértékben – kismértékben nő, színezete jelentősen a sárgás-zöldes árnyalatok felé tolódott el, a telítettség kismérvű változása mellett. A kezelt mintával összehasonlítva – a faanyagban lejárló változásokat is figyelembe véve – a színezet eltolódása, a világosság- és a színezetdúság változása döntően a króm oxidációs állapotának változására (redukciójára) vezethető vissza.

A hasonló módon kezelt akácminta világossága jelentősen nő, színezete a zöldes-sárga árnyalatok felé tolódott el a színezetdúság változása nélkül. A faanyag felületén lejárló változásokat is figyelembe véve a színezet eltolódása ugyancsak a kromát redukciója miatt következik be. Viszont a színezetdúság inert felületen valamivel jelentősebben változott króm(VI) és fénysugárzás alkalmazásakor, vagyis az akác esetében a faanyag és a kromátion közötti kölcsönhatások is érvényesültek.

Összefoglalás

A napfény hullámhosszeloszlásának megfelelő fénysugárzás hatását vizsgáltuk nyár és

akác faanyag színínger-jellemzőinek változására. Összehasonlításként inert rétegen és cellulóz hordozón lejárló változásokat is meghatároztuk.

Megállapítottuk, hogy króm(III)-ionnal történő kezelés esetén a változásokat döntően a faanyag jellege határozza meg, a színínger-változások mértéke és sebessége is döntően az eredeti faanyag színváltozásból adódnak, vagyis a Cr(III)-ion a fénysugárzásra bekövetkező színváltozást alapvetően nem befolyásolja.

Kromát-ionos kezelés esetében a fénysugárzásnak kitett faanyag színínger-jellemzőinek módosulásában az eredeti faanyag és a króm(VI) változásai jó közelítéssel összegződnek. Az kezelt faanyag világossága, színezete, színezetdúsága fény hatására jelentősen megváltozik, de a színmérési adatok alapján a Cr(VI) redukciója csak közvetetten bizonyítható.

Irodalomjegyzék

1. Hon, D. N-S. 1991. *Wood and cellulosic chemistry*. Marcel Dekker Inc. New York.
2. Lukács, P. 1982. *Színérés*. Műszaki Kiadó, Budapest
3. Németh K. 1981. *Színérés a faiparban I. A természetes fa színmeghatározása*. Faipar 31(9):261-264.
4. Németh K. 1989. *A faanyag abiotikus degradációja*. Akadémiai doktori értekezés.
5. Németh K., Faix, O. 1988 *Farbmessung zur Beobachtung der Photodegradation des Holzes*. Holz Roh Werkst 46(12) : 472.
6. Pál K.-né, 2001. *Króm a környezetben. OMMIK*. Budapest, pp. 3-64.
7. Vanó V., Németh K. 1996. *The application of spectro-colorimetry of hardwood flavonoids for the interpretation of colour changes of wood*. Proc. of 4-th EWLP, Stresa (Italy). pp. 157-161.