

PENETRACJA NIEORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW GRZYBÓBÓJCZYCH W DREWNO SOSNOWE

Tadeusz Wytwer

Instytut Inżynierii Materiałów Drzewnych SGGW-AR

Synopsis. Oznaczono rozmieszczenie składników 24 związków chemicznych w bielu drewna sosnowego wilgotności 12, 28 i 50% na głębokości wniknięcia — bezpośrednio po nasyceniu oraz w drewnie sezonowym przez 29 i 56 dni. Określono przemieszczenie się jonów podczas sezonowania drewna nasyconego i stopień ich utrwalania się. Omówiono mechanizm penetracji.

WSTĘP

Drewno jako materiał pochodzenia organicznego podatne jest na działanie czynników biotycznych — grzybów, owadów, bakterii oraz na działanie ognia. Można wydatnie zmniejszyć ponoszone przez gospodarkę narodową straty powodowane przez wymienione czynniki, stosując środki ochrony do zabezpieczania drewna i materiałów drewnopochodnych. Skuteczność impregnacji drewna zależy m. in. od jakości stosowanego środka ochrony, głębokości wniknięcia, rozmieszczenia w drewnie, trwałości toksycznego działania w czasie i zdolności do utrwalania się w drewnie.

Badania nad rozmieszczeniem nieorganicznych związków grzybobójczych w drewnie przeprowadziło wielu autorów. Schulze i Theden [54] określili rozmieszczenie w drewnie siarczanu miedziowego, Ludwig [38] i Schmittutz [53] — fluorku sodowego, D'Ans i Schulze [1] — kwaśnego fluorku potasowego, fluorokrzemianu cynkowego i chlorku rtęciowego, Körting [32] i Becker [5] — kwaśnego fluorku potasowego, Urbanik [61] — fosforanu amonowego i siarczanu amonowego, Fengel i Wolfsgruber [17] — soli uranylowych, soli miedzi i wolframu, Tarczyński [59] — związków boru, Wytwer [64, 65] — fluorokrzemianu cynkowego, Petty i Preston [43] preparatu CKA, Blew, Roth i Davidson [14] — preparatu CCA, Belford [8, 9, 11], Hanatheo [24] i Rudman [49, 50] — soli nieorganicznych w przestrzeniach submikroskopowych błon komórkowych. Resch i Arganbright [48] badali rozmieszczenie pięciochlorofenolu w drewnie nasyconym metodą Cellon

(ciśnieniową). Rozmieszczenie soli nieorganicznych w drewnie przy użyciu ciśnieniowych metod nasycania określali również Belford [10], Gersonde i Becker [22], Kininmonth [30], Kruedner [33] i in.

Przeprowadzono liczne badania nad utrwaleniem się w drewnie nieorganicznych środków ochrony. W stosunku do soli U i soli UA badania te podejmowali m. in.: Kinberg [28], Bavendamm i Bellman [2, 3], Sandermann, Jonas i Stockmann [51], Jonas [25-27], Narayanamurti i Guijarmal [40], Schulz i Sippel [55], Teich i Baumgärtel [60]. Utrwalenie się w drewnie soli Bolidena jest wynikiem, jak podają Kinberg [29] i Sandermann [52], tworzenia się arsenianu chromowego (CrASO_4) i kwaśnego arsenianu cynkowego (ZnHASO_4). Simon i Tönjes [56], Belford, Preston, Cook i Nevard [9] oraz Koukal [31] badali utrwalenie się w drewnie pięciochlorofenolanu sodowego, Dahlgren i Hartford [16], Wallace [62] i Hager [23] — soli opartych na związkach chromu, miedzi i arsenu, a Gay i Schulz [20], Becker i Buchmann [7] — soli opartych na związkach chromu, miedzi i boru. Badaniami nad udziałem związków organicznych tworzących drewno w utrwaleniu się związków chemicznych zajmowali się m. in.: Netsch [41], Sandermann, Jonas i Stockmann [51], Kinberg [29], Flömina [18] i Hager [23]. Utrwalanie związków chemicznych w drewnie następuje przy udziale ligniny, celuloza w zasadzie nie bierze udziału w tym procesie.

Istotnym problemem w ochronie drewna jest wpływ jego właściwości na pochłanianie roztworów grzybobójczych. Zagadnieniem tym zajmowali się m. in. Bażenow i Moskalewa [4], Bellmann [12], Liese [36], Buro A. i Buro E. A. [15], Langendorf [34] i Rudman [50].

I. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Środki ochrony drewna rozpuszczalne w wodzie stosowane są w szerokim zakresie na całym świecie. Stanowią je sole związków nieorganicznych oraz w małej ilości sole związków organicznych. W skład jednego fungicydu wchodzi z reguły kilka związków chemicznych. Celem podjętej pracy było przeprowadzenie badań nad wnikaniem do drewna związków chemicznych wchodzących lub mogących wejść w skład środków ochrony drewna, ilością pobieranych przez drewno związków, ich rozmieszczeniem w drewnie bezpośrednio po nasyceniu, przemieszczaniem się tych związków w czasie składowania nasyconego drewna i stopniem utrwalania się badanych związków lub ich jonów w drewnie nasyconym.

Badane drewno. Zastosowane w badaniach próbki drewna zostały wykonane z bielu drewna sosnowego (*Pinus silvestris* L.) i miały wymiar $45 \times 45 \times 50$ mm (ostatni wymiar wzdłuż włókien). Drewno było bezszpeczne, bez śladów sinizny i przeżywienia, miało prosty układ włókien. Powierzchnie próbek były gładko strugane, słoje roczne na przekroju poprzecznym tworzyły z poziomą płaszczyzną kąt $45 \pm 10^\circ$. Ciężar objętościowy drewna przy wilgotności 0% wynosił średnio $0,46 \text{ g/cm}^3$ (od $0,43$ do $0,50 \text{ g/cm}^3$). Przyjęto trzy stopnie wilgotności drewna [44] — 12, 28

(punkt nasycenia włókien) i 50% [63]. Aby uniemożliwić wnikanie roztworów wodnych związków chemicznych wzdłuż włókien, czoła próbek bezpośrednio przed nasyceniem powlekano parafiną.

Zastosowane związki chemiczne. W przeprowadzonych badaniach zastosowano następujące związki chemiczne, które są lub mogą być składnikami środków ochrony drewna: K_2CrO_4 cz.d.a., Na_2CrO_4 cz.d.a., $K_2Cr_2O_7$ cz.d.a., $Na_2Cr_2O_7$ cz.d.a., $(NH_4)_2Cr_2O_7$ cz.d.a., NaF cz.d.a., $KF \times 2H_2O$ cz., KHF_2 cz.d.a., $NH_4F \times HF$ cz.d.a., NaCl cz.d.a., KCl cz.d.a., $CuCl_2 \times 2H_2O$ cz., K_2HPO_4 cz., Na_2HPO_4 cz.d.a., $(NH_4)_2HPO_4$ cz.d.a., KH_2PO_4 cz.d.a., NaH_2PO_4 cz.d.a., $CuSO_4 \times 5H_2O$ cz.d.a., $ZnSO_4 \times 7H_2O$ cz.d.a., $NaHSO_4 \times H_2O$ cz., $ZnSiF_6 \times 6H_2O$ cz., H_3BO_3 cz.d.a., C_6Cl_5ONa (prod. München-Schuchardt) i $C_{12}H_9ONa$ („Oświećim”).

Próbki drewna nasycano w wodnych roztworach poszczególnych związków o stężeniu 5%. Wyjątek stanowił fluorek sodowy, z którego sporządzono roztwór o stężeniu 4%.

Nasycanie drewna związkami chemicznymi. Osiągnięcie przez próbki wilgotności 12% uzyskano przez ich przechowywanie w warunkach laboratoryjnych, osiągnięcie wilgotności 28% uzyskano w komorze klimatyzacyjnej w warunkach względnej wilgotności powietrza 97 do 100%, natomiast wilgotność 50% uzyskano mocząc próbki w wodzie. Próbki drewna nasycano w roztworach wodnych związków chemicznych o temperaturze 20°C metodą kąpieli trwającej 30 min. Dla jednego stopnia wilgotności drewna i jednego związku chemicznego zastosowano 4 próbki drewna. Ilość pochłoniętego roztworu określano na podstawie pomiaru wagowego próbek drewna jako różnicę masy przed i po kąpieli, z dokładnością do 0,01 g, oraz metodami analitycznymi. Bezpośrednio po nasyceniu wycinano ze środkowej części każdej próbki drewna 3 płytki długości 5 mm w kierunku wzdłuż włókien (przekrój 45 × 45 mm). Pierwszą płytkę wycinano w odległości 15 mm od czoła próbki. Jedną płytkę pobierano do bezpośredniego ilościowego oznaczania związku chemicznego pochłoniętego przez próbkę. Dwie pozostałe płytki łącznie z odcięcymi czołami układano w zestaw byłej próbki, zaciskano gumką i przechowywano w zmiennych warunkach [7]. Płytki drewna, które miały być sezonowane przez 28 dni, wyjmowano z zestawu próbki po 14 dniach i przechowywano przez następne 14 dni w warunkach laboratoryjnych; z płytkami sezonowanymi przez 56 dni robiono to samo po 28 dniach.

Ekstrakcja związków chemicznych z drewna. Do ekstrakcji każdego związku chemicznego z nasyczonego drewna używano wody destylowanej. Z obwo-
du płytek drewna pobieranych do analiz chemicznych skrawano warstwy grubości 1 mm; z płytek drewna wilgotności 12% — 10 kolejnych warstw, z płytek drewna wilgotności 28 i 50% skrawano kolejno 12 warstw, trzynastą stanowił pozostały

środek próbki. Ekstrakcję związków chemicznych z drewna przeprowadzano na wstrząsarce laboratoryjnej (200 wstrząsów, przy amplitudzie 50 mm) w czasie 65 godzin.

Oznaczanie składników związków chemicznych. Przeprowadzano je bezpośrednio po zakończeniu ekstrakcji. Metodą miareczkową oznaczono: fluor wg Berghoffa [13, 21], cynk mianowanym roztworem siarczku sodowego [37] i chlor wg Mohra [37]. Kolorymetrycznie oznaczono: chrom — metodą dwufenylokarbazydową [39], fosfor — metodą wanadowomolibdenianową [35, 39], miedź — żelazocyjankiem potasowym [58], azot amonowy — metodą Nesslera [39], przy czym odczynnik Nesslera sporządzono zgodnie z normą PN-68/C-06500-54, bor — metodą karminową [39], krzem — metodą molibdenianową [39]. Resztę ortofenylofenolanu sodowego ($C_{12}H_9O$) oznaczano na podstawie zabarwienia na kolor żółty roztworu po dodaniu 1 cm^3 H_2SO_4 stężonego i 1 cm^3 HNO_3 (2:1). Pomiar absorpcji roztworów oznaczanych pierwiastków przeprowadzono na spektrofotometrze „Spekol” produkcji Zeissa. Turbidymetrycznie oznaczono: siarkę — chlorkiem barowym [39] i resztę pięciochlorofenolanu sodowego [52]. Metodą fotometrii płomieniowej oznaczono sód i potas na fotometrze płomieniowym produkcji Zeissa [37]. Roztwory i odczynniki w przeprowadzonych badaniach sporządzano zgodnie z obowiązującymi normami [45-47].

Ilość pochłoniętych przez drewno związków określono wagowo bezpośrednio po nasyceniu oraz metodami analitycznymi trzykrotnie — bezpośrednio po nasyceniu, po 28 dniach sezonowania i po 56 dniach sezonowania. Ilości pierwiastków (jonów) oznaczonych wagowo i metodami analitycznymi bezpośrednio po nasyceniu przedstawiono na rysunkach — w g/m^2 .

Rozmieszczenie składników związków chemicznych w nasyconym drewnie ustalono na podstawie ilościowych pomiarów jonów w kolejnych warstwach drewna na głębokości wniknięcia. W celu wyrównania krzywej naturalnego rozmieszczenia jonów lub też przedstawienia jej jako linii prostej wprowadzono równanie regresji [66].

Pomierzoną analitycznie ilość pochłoniętych przez drewno jonów bezpośrednio po nasyceniu przyjęto za 100% ich zawartości w drewnie (założono, że nastąpiło całkowite wyekstrahowanie jonów z drewna). Wyniki drugiego pomiaru ilości jonów po 28 dniach sezonowania i trzeciego po 56 dniach sezonowania różniły się od wyników pierwszego pomiaru. Różnice te uznano za ilość utrwalonych jonów w drewnie i wyrażono w procentach ilości jonów oznaczonych bezpośrednio po nasyceniu.

Ocenę przemieszczania się jonów w drewnie sezonowanym przeprowadzono przez porównanie wyników rozmieszczenia jonu danego związku chemicznego w drewnie sezonowanym przez 28 dni i drewnie sezonowanym przez 56 dni z wynikami rozmieszczenia rozpatrywanego jonu w drewnie bezpośrednio po nasyceniu.

Wyniki pomiaru ilości chromu wyekstrahowanego z drewna nasyconego chro-

mianami i dwuchromianami i sezonowanego przez 56 dni oraz ilości chromu utlenionego w tym drewnie wyrażono w procentach ilości chromu oznaczonej bezpośrednio po nasyceniu i przedstawiono na rysunkach. Rozmieszczenie utlenionego chromu w drewnie opracowano statystycznie i przedstawiono również graficznie.

Proces utleniania Cr^{3+} do Cr^{6+} przeprowadzono w środowisku alkalicznym (NaOH) nadtlenkiem wodoru [37, 39, 66].

II. WYNIKI BADAŃ

1. ILOŚĆ POCHŁONIĘTYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH I ICH ROZMIESZCZENIE W NASYCONYM DREWNI

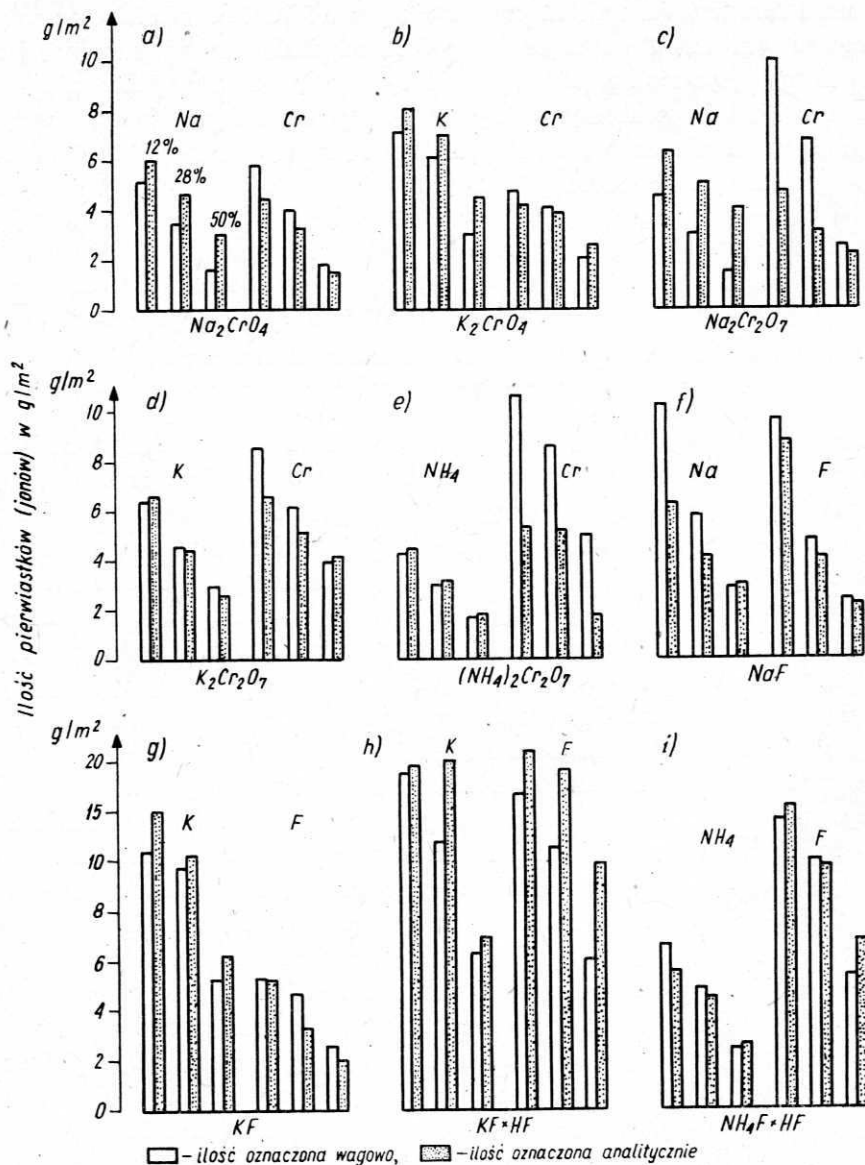
Ilości pochłoniętych pierwiastków (jonów), składników badanych związków chemicznych, przedstawiono graficznie na rysunkach 1*a-i*, 2*a-i*, 3*a-f*.

Drewno wilgotności 12% pochłonęło największą ilość pierwiastków. Ze wzrostem wilgotności drewna do 28 i 50% ilość pochłanianych pierwiastków zmniejszała się. Prawidłowość ta odnosi się do wszystkich badanych związków chemicznych. Wystąpiły różnice w ilościach pierwiastków oznaczonych metodą wagową i metodami analitycznymi. Różnice te nie były jednokierunkowe. Szczególnie duże różnice stwierdzono w drewnie nasyconym $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (rys. 1*c*), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (rys. 1*e*) i CuSO_4 (rys. 2*i*). Najmniejsze różnice pomiędzy wynikami oznaczeń wykonanych tymi metodami wystąpiły dla boru i siarki.

Ze względu na brak istotnych różnic w rozmieszczeniu jonów (składników) każdego badanego związku proste na rysunkach przedstawiają rozmieszczenie związków chemicznych [66]. Na rysunku 4 przedstawiono rozmieszczenie kilku wybranych związków chemicznych. Zgodnie z oczekiwaniem rozmieszczenie w drewnie pochłoniętych związków chemicznych było nierównomierne. Największa ilość soli zlokalizowana była w warstwie pierwszej (powierzchniowej). W warstwie drugiej i w kolejnych, głębiej położonych warstwach ilość soli zmniejszała się aż do całkowitego zaniku. W drewnie wilgotności 50% w pierwszej warstwie stwierdzono od 42,0 do 62,9% ogólnej ilości pochłoniętej soli (z wyjątkiem H_3BO_3). W drewnie wilgotności 28 i 12% stwierdzono mniejszą ilość soli w warstwie powierzchniowej (z wyjątkiem H_3BO_3 , $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ONa}$). Badany bezpośrednio po nasyceniu wpływ stopnia wilgotności drewna na głębokość wniknięcia związków chemicznych w zasadzie nie ujawnił się.

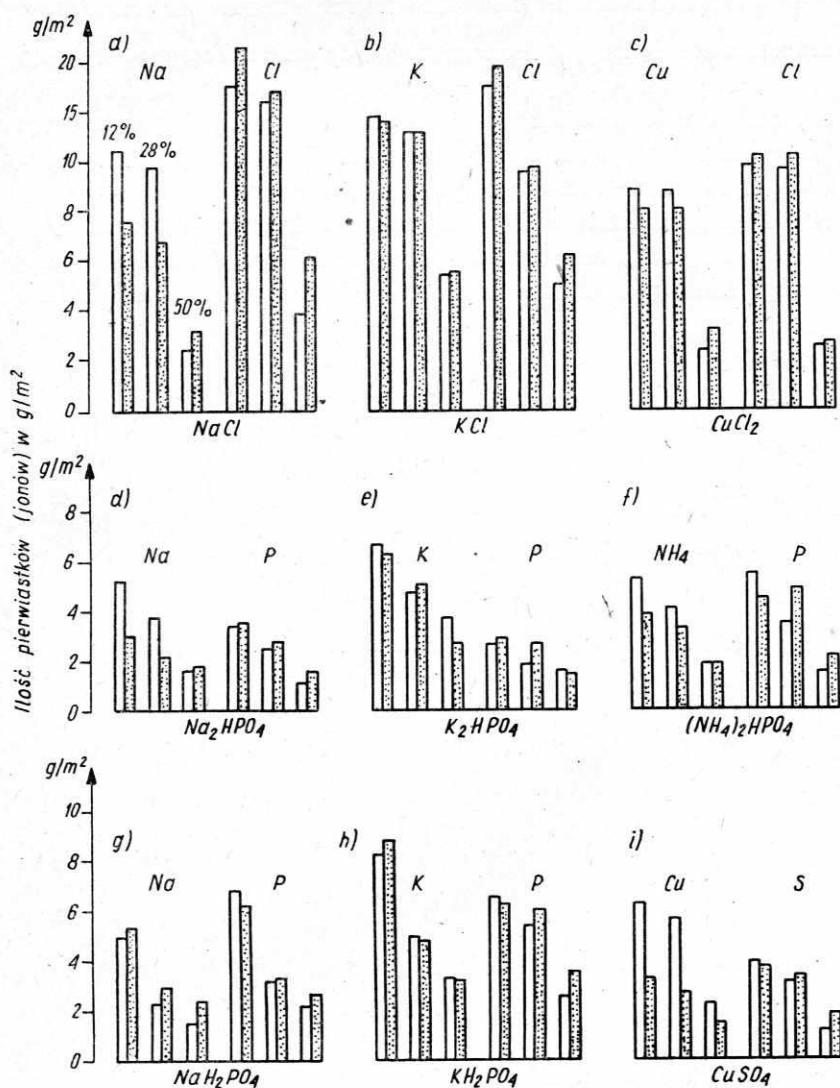
2. UTRWALANIE SIĘ ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH W DREWNI PODCZAS SEZONOWANIA

Ilości utrwalonych pierwiastków — składników związków chemicznych — przedstawiono graficznie na rysunkach 5*a-l* i 6*a-l*. Ze wszystkich badanych składników w największej ilości utrwalił się w drewnie chrom. Pierwiastek ten już po 28 dniach



Rys. 1. Ilość pochłoniętych przez drewno chromianów, dwuchromianów, fluorków i kwaśnych fluorków

sezonowania utrwalił się prawie całkowicie w drewnie wilgotności 50%, a po 56 dniach sezonowania — również w drewnie wilgotności 28%. Ilość chromu utrwalonego w drewnie wilgotności 12% przekroczyła po 56 dniach sezonowania wartość 50% (rys. 5a-e). W znacznym stopniu utrwaliły się w drewnie: miedź (rys. 5l), cynk,



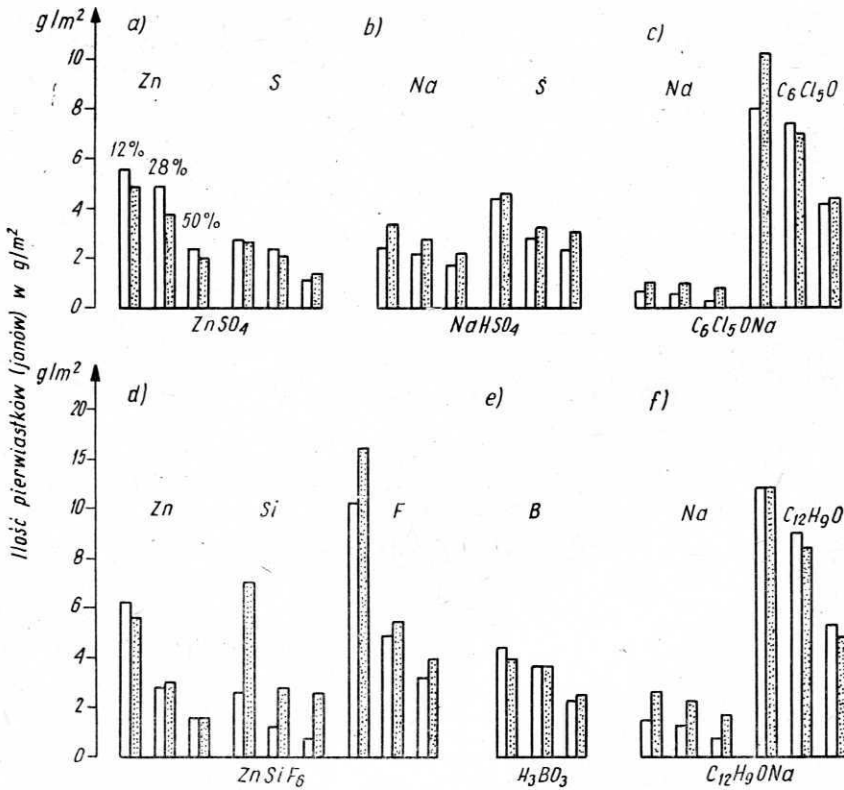
Rys. 2. Ilość pochłoniętych przez drewno chlorków, fosforanów i siarczanu miedziowego

fluor, krzem (rys. 6i), reszta ortofenylofenolanu (rys. 6l). W najmniejszej ilości utrwaliły się w drewnie: sód (rys. 5c-d), potas (rys. 5k) oraz w małej, lecz zróżnicowanej ilości, fosfor.

Ze wzrostem wilgotności drewna zwiększała się na ogół ilość utrwalonych pierwiastków. Przedłużenie czasu sezonowania zaimpregnowanego drewna zwiększyło w różnym stopniu ilość utrwalonych wszystkich badanych pierwiastków.

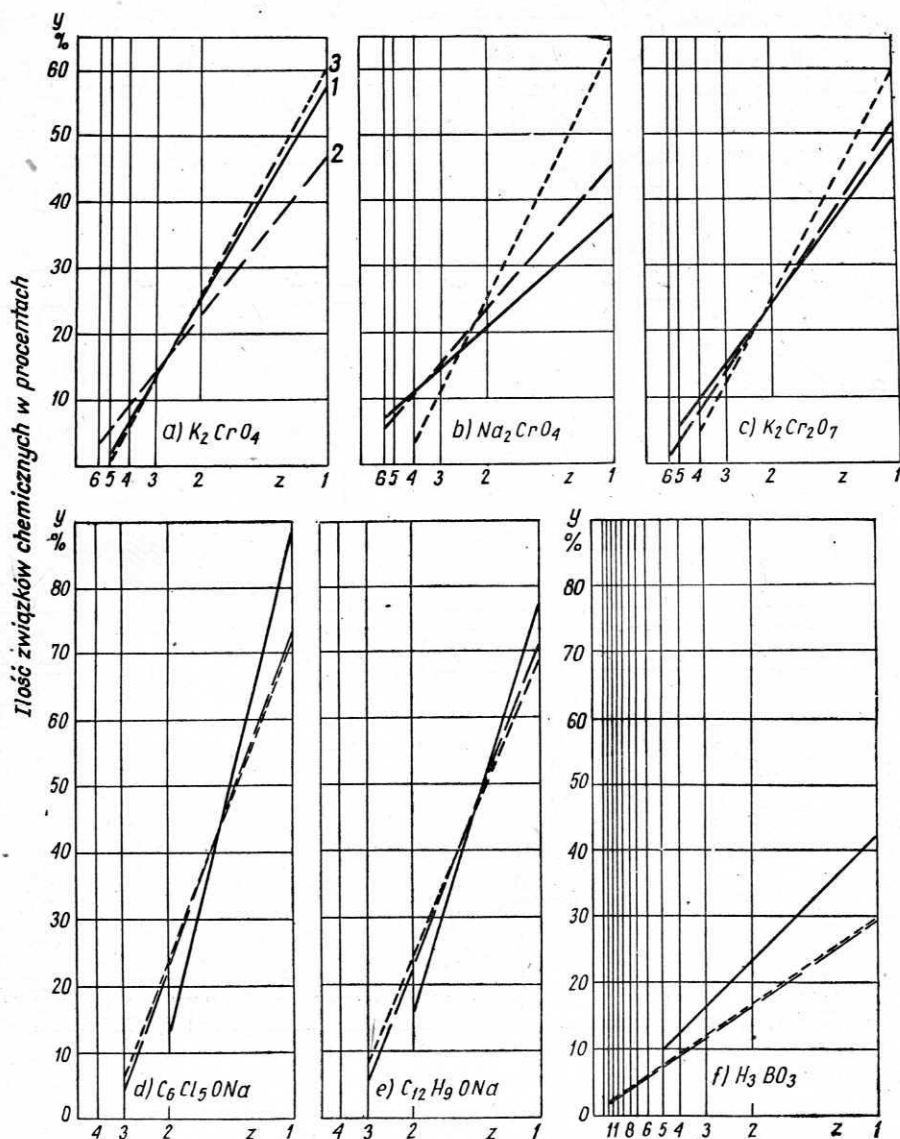
3. PRZEMIESZCZANIE SIĘ JONÓW ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH W DREWNIĘ PODCZAS SEZONOWANIA

Przemieszczanie się jonów (pierwiastków) w drewnie zaimpregnowanym podczas sezonowania miało miejsce wyłącznie w drewnie wilgotności 28 i 50%. Polegało ono na przechodzeniu jonów z warstw powierzchniowych do warstw głębszych. W wyniku penetracji soli podczas sezonowania nastąpiło wniknięcie jonów na większą głębokość i zmniejszenie różnic w stężeniu soli pomiędzy sąsiednimi warstwami. Na przykład zawartość sodu w pierwszej warstwie drewna wilgotności 50%, zaimpregnowanego Na_2CrO_4 , bezpośrednio po nasyceniu wynosiła 62,9% ogólnej ilości pochłoniętego sodu (rys. 4b). Po 56 dniach sezonowania zawartość sodu zmniej-



Rys. 3. Ilość pochłoniętych przez drewno siarczanów, pięciochlorofenolanu sodowego, ortofenylfenolanu sodowego, kwasu borowego i fluorokrzemianu cynkowego

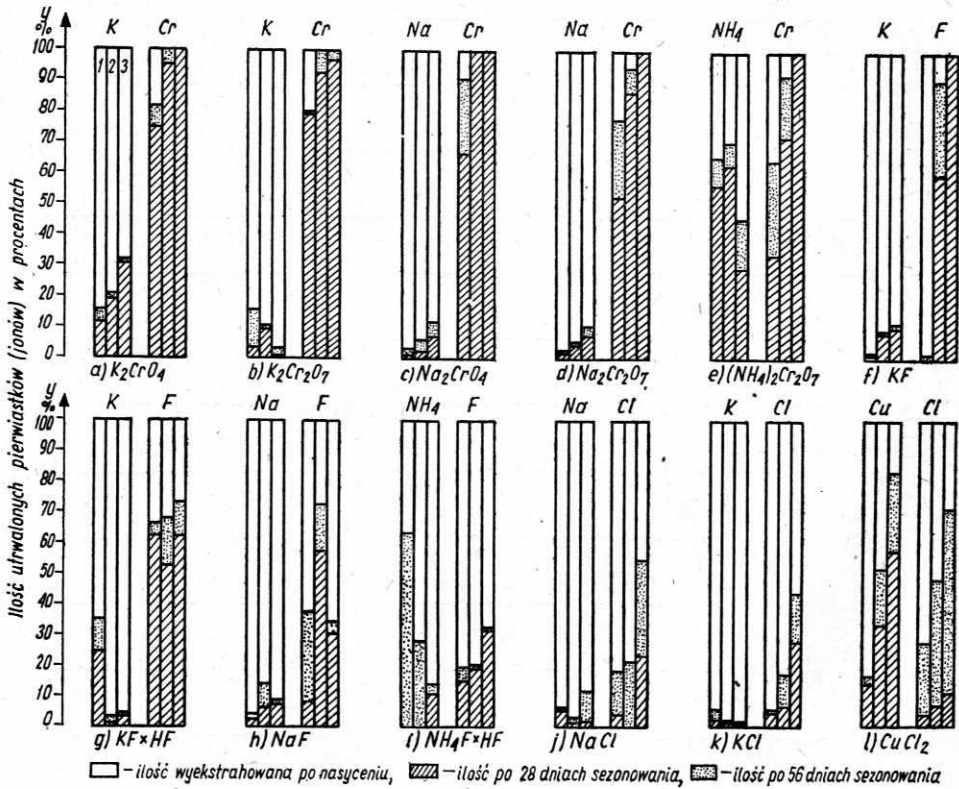
szyla się w pierwszej warstwie do 16,3%, a głębokość wnikania wzrosła z 4,0 do 12,0 mm (rys. 7a). Dla innych pierwiastków i podanych wyżej warunków wystąpiły następujące zmiany: zawartość potasu z K_2CrO_4 zmniejszyła się z 60,3 do 21,1%, a głębokość wnikania zwiększyła się z 5,0 do 12,0 mm; zawartość fluoru z $\text{KF} \times \text{HF}$ — z 49,9 do 20,3%, a głębokość — z 6,0 do 12,0 mm; zawartość chloru



Rys. 4. Rozmieszczenie związków chemicznych w drewnie bezpośrednio po nasyceniu. Oznaczenie wilgotności drewna: 1 – 12%, 2 – 28%, 3 – 50%

z NaCl – z 51,1 do 14,2%, a głębokość – z 5,0 do 12,0 mm. Podobnie przemieściły się w tych samych warunkach jony fosforu, cynku, miedzi, siarki, krzemu, azotu i boru. Reszty związków organicznych w drewnie sezonowanym nie zwiększyły głębokości wniknięcia i praktycznie nie przemieściły się w drewnie (rys. 7d-e). Ocena przemieszczania się chromu w drewnie podczas sezonowania jest utrudniona

ze względu na utrwalenie się tego pierwiastka w drewnie. Stopień wilgotności drewna istotnie wpływał na penetrację jonów podczas sezonowania drewna. W drewnie wilgotności 12% nie nastąpiło przemieszczenie jonów podczas sezonowania zaimpregnowanego drewna. Natomiast w drewnie wilgotności 28 i 50% nastąpiła selektywna penetracja jonów w głąb drewna. Przedłużenie czasu sezonowania z 28 do 56 dni spowodowało przemieszczanie się jonów tylko niektórych pierwiastków.

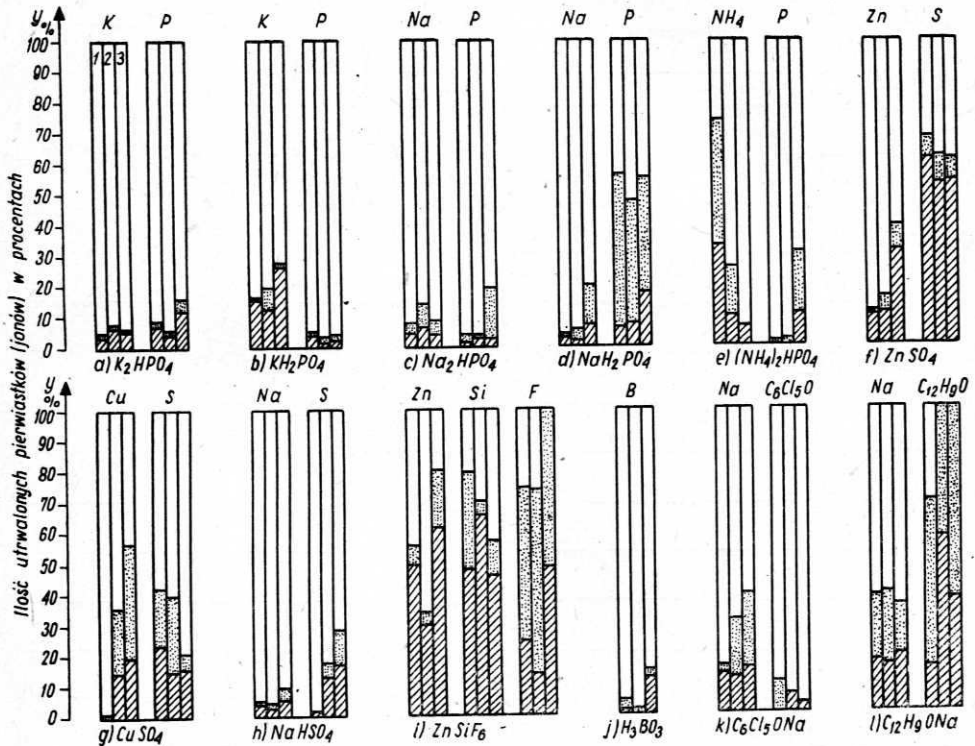


Rys. 5. Utrwalenie się chromianów, dwuchromianów, fluorków, kwaśnych fluorków i chlorków w drewnie sezonowanym. Wilgotność drewna: 1 — 12%, 2 — 28%, 3 — 50%

4. UTLINIENIE UTRWALONEGO CHROMU W DREWNIU

Ilość utlenionego chromu w drewnie przedstawiono na rysunku 8a-e. Największą ilość chromu utleniono w drewnie wilgotności 12%, mniejszą — w drewnie wilgotności 28% i najmniejszą — w drewnie wilgotności 50%. Na przykład w drewnie wilgotności 12, 28 i 50% nasyconym $K_2Cr_2O_7$ utleniono 87,2, 83,4 i 73,2%; w drewnie nasyconym Na_2CrO_4 odpowiednio 63,0, 25,6 i 22,7%. W trzech przypadkach łączna ilość chromu wyekstrahowanego i utlenionego była większa od 100% w po-

równaniu z ilością oznaczoną bezpośrednio po nasyceniu. Rozmieszczenie utlenionego chromu było w zasadzie zbliżone do rozmieszczenia chromu bezpośrednio po nasyceniu. Można więc uznać, że przechowywanie drewna po nasyceniu nie powodowało penetracji chromu w głąb drewna. Wyjątek stanowił dwuchromian potasowy, w którym chrom wyraźnie zwiększył głębokość wnikania.

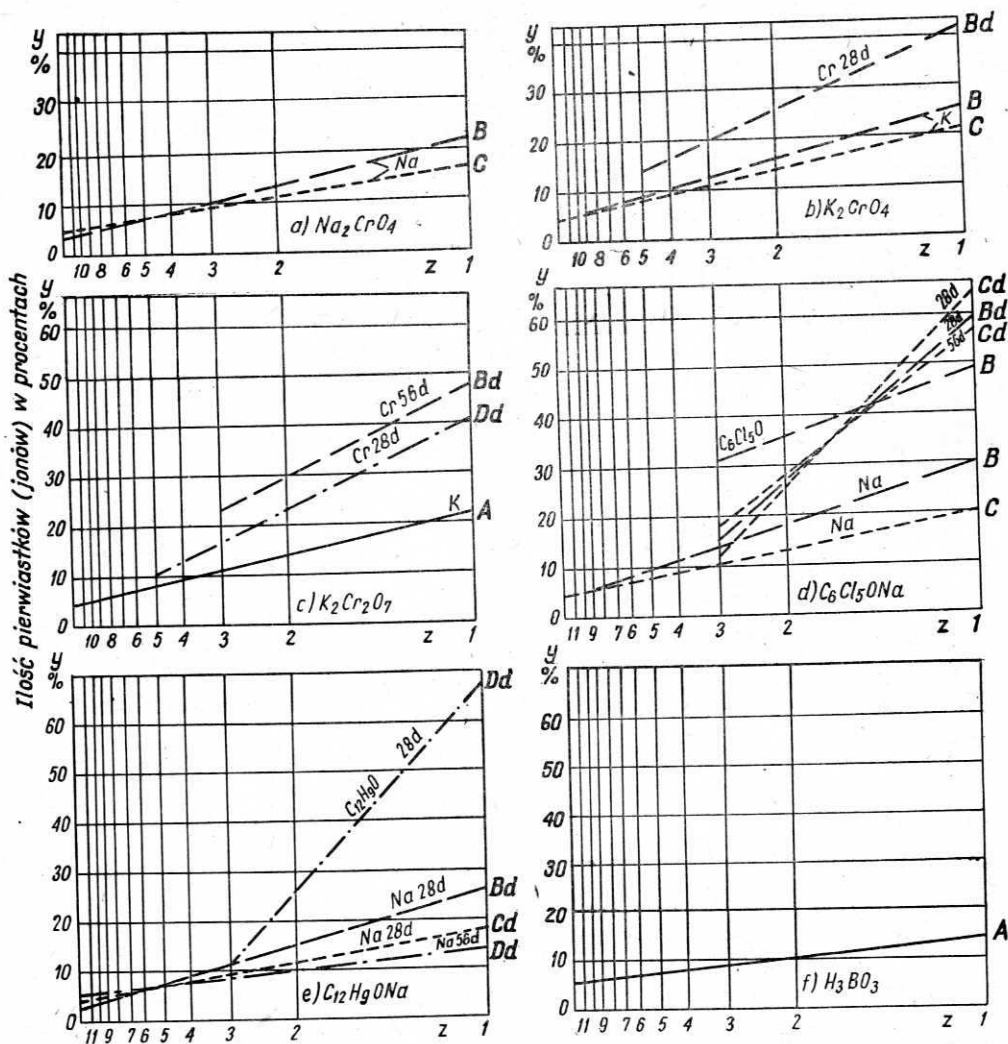


Rys. 6. Utrwalanie się fosforanów, siarczanów, fluorokrzemianu cynkowego, kwasu borowego pięciochlorofenolanu sodowego i ortofenylofenolanu sodowego w drewnie sezonowanym. Oznaczenia jak na rys. 5

III. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Uzyskane wyniki rzucają światło na mechanizm wnikania roztworów soli nieorganicznych do drewna w czasie nasycania oraz przemieszczania i utrwalania się tych soli w drewnie nasyconym, w zależności od warunków i czasu składowania.

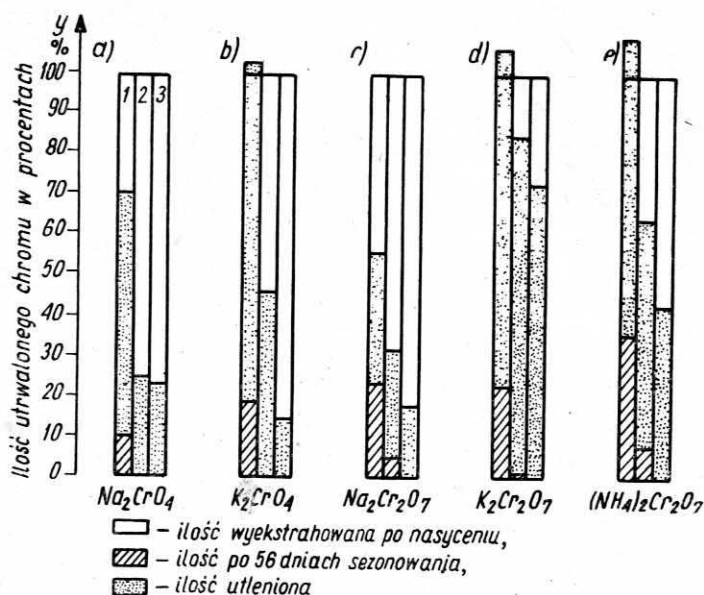
Wnikanie do drewna jonów — składników określonego związku chemicznego — następowało na jednakową głębokość. Jak podaje Langendorf [34], w czasie nasycania drewna środkami ochrony dominuje wnikanie roztworów do kapilar. Można przypuszczać, że duże rozmiary kapilar umożliwiły wnikanie całego związku i w efekcie nie stwierdzono selektywnego wnikania poszczególnych jonów również



Rys. 7. Rozmieszczenie związków chemicznych w drewnie sezonowanym: A — 28 i 50%, 28 i 56 dni; B — 28%, 28 i 56 dni; Bd — 28%, 28 lub 56 dni; C — 50%, 28 i 56 dni; Cd — 50%, 28 lub 56 dni; Dd — 28 i 50%, 28 lub 56 dni

do drewna wilgotności 50%. Rozmieszczenie związków na głębokości wniknięcia było zbliżone dla drewna o badanych stopniach wilgotności (z wyjątkiem H_3BO_3 i NaCl). Wpływ stopnia wilgotności ujawnił się w czasie przechowywania drewna po jego impregnacji. Z drewna o początkowej wilgotności 12%, przechowywanego po nasyceniu w warunkach laboratoryjnych, nastąpiło szybsze odparowanie wody, a znajdująca się sól w roztworze pozostała na głębokości wniknięcia roztworu. Przechowywanie drewna wilgotności 28 i 50% po nasyceniu w warunkach wil-

gotności względnej powietrza około 100% przez okres 14 dni lub 28 dni stwarzało korzystne warunki do dalszej penetracji jonów na drodze dyfuzji oraz przemieszczania się również roztworu wewnątrz ścian komórkowych — w warstwach hemiceluloz [17]. Jak wykazały badania Petty i Prestona [43], Rudmana [50], Belforda [10, 11], Blew, Rotha i Davidsona [14], Fengla i Wolfsgrubera [17], Kininmontha [30] i in. jony chromu, miedzi i arsenu zlokalizowane były na całej



Rys. 8. Ilość wyekstrahowanego i ilość utlenionego (utrwalonego) chromu z drewna sezonowanego przez 56 dni po nasyceniu

grubości ścian komórkowych w przestrzeniach submikroskopowych. Natomiast pięciochlorofenol, jak stwierdzili Resch i Arganbright [48], częściowo tylko wnikał w ściany. Wnikanie jonów do błon komórkowych jest możliwe dzięki obecności w ścianach mikrokapilar. Średnica mikrokapilar według Bellmanna [12] i Vorreitera [67] wynosi średnio około 50 \AA . Mikrokapilary średnicy do 8 \AA nie odgrywają roli przy dyfuzji [12], w mikrokapilarach średnicy powyżej 8 \AA może już wystąpić ruch wody. Średnica uwodnionych jonów metali, jak podaje Rudman [50], wynosi od $5,8 \text{ \AA}$ dla potasu do $10,0 \text{ \AA}$ dla czterowartościowego toru. Wielkość uwodnionych reszt pięciochlorofenolanu sodowego i ortofenylofenolanu sodowego mogła przekraczać wartość średnic mikrokapilar. To stanowiło główną przeszkodę, jak należy przypuszczać, w przemieszczaniu się w drewnie wymienionych reszt związków organicznych sodu. Uwodniony jon chromu nie przemieszczał się również w drewnie, w odróżnieniu od innych jonów o tych wymiarach. Powodem tego zjawiska było prawdopodobnie wiązanie się chromu z tkanką drzewną przed rozpo-

częciem procesu przemieszczania się. Pod względem aktywności utrwalać się chrom dominuje nad pozostałymi jonami badanych związków chemicznych. Właściwości utrwalać się tego pierwiastka w drewnie zostały opisane m. in. w pracach: Dahlgrena i Hartforda [16], Jonasa [26, 27], Sandermanna, Jonasa i Stockmanna [51], Schulza i Sippela [55], Smitha i Williamsa [57], Teicha i Baumgärtela [60]. Pierwiastek ten wprowadzony do drewna w postaci jednego związku chemicznego ulega redukcji z sześciowartościowego do trójwartościowego i trwale wiąże się z tkanką drzewną. Wprowadzony jako składnik mieszanin kilku związków chemicznych również ulega redukcji i tworzy z jonami tych związków trwałe, niewymywalne związki kompleksowe. Redukcja Cr^{6+} do Cr^{3+} odbywa się przy udziale ligniny, celuloza w zasadzie nie bierze udziału w redukcji chromu [18, 29, 50].

Utrwalanie się innych jonów badanych związków w drewnie podczas sezonowania nie jest tak dokładnie zbadane i sprecyzowane jak chromu. Na przykład jony miedzi, cynku, sodu, potasu, fluoru, wprowadzone do drewna w postaci mieszanin związków chemicznych z udziałem chromu, wchodzi w skład tworzących się związków kompleksowych chromu w drewnie i utrwala się w nim dzięki tym reakcjom.

W drewnie nasyconym kwaśnymi fluorkami stwierdzono powstawanie fluorowodoru w postaci gazowej i zmniejszenie się zawartości fluoru w drewnie [6, 42, 52]. Podobnie dwuzasadowy fosforan amonowy przy dostępie powietrza wydziela amoniak w postaci gazowej i przechodzi w jednozasadowy fosforan amonowy [49]. Na tej podstawie można przyjąć, że z dwóch pozostałych badanych związków amonowych — $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i $\text{NH}_4\text{F} \times \text{HF}$ — również wydzielal się amoniak, szczególnie w drewnie wilgotności 12%. Ilość fluoru i jonu amonowego, nie wyekstrahowana z drewna i przyjęta jako ilość utrwala, jest sumą części wydzielonych tych jonów z drewna w postaci gazowej i części rzeczywiście utrwalaonej w drewnie.

Miedź, jak podaje Hager [23], zdolna jest do samodzielnego utrwalać się w drewnie bez dodawania utrwalać. Utrwalenie miedzi następuje wskutek reakcji z grupami karboksylowymi, przy czym w ligninie nie zachodzą zmiany chemiczne [18]. Można przypuszczać, że podobne właściwości utrwalać się ma cynk, jak wynika z ilości utrwalaonego tego pierwiastka w drewnie. Na ilość utrwalaonego krzemu w drewnie złożyły się prawdopodobnie dwie przemiany jonu fluorokrzemianowego (SiF_6^{2-}). Po nasyceniu drewna roztworem wodnym ZnSiF_6 następowo odparowywanie wody. Zmiany zachodzące w wymienionym jonie mogły doprowadzić do powstania utworu przestrzennego o wzorze $(\text{SiO}_2)_n$, nierozpuszczalnego w wodzie oraz częściowego rozłożenia się jonu SiF_6^{2-} na gazowy fluorokrzemowy SiF_4 i gazowy fluorowodor H_2F_2 [61]. Oznaczone ilości krzemu i fluoru jako utrwalaone w drewnie stanowiły sumę części utrwalaonej tych jonów w drewnie i części wydzielonej z drewna w postaci gazowej (SiF_4 i H_2F_2). Jon reszty ortofenylofenolanu sodowego został wyekstrahowany z drewna w ilości 63,8% po 4 tygodniach sezonowania i 10,5% po 8 tygodniach. Jon reszty pięciochlorofenolanu sodowego wyekstrahowano w ilości ponad 90%.

Przyczyną utrwalenia się w drewnie tak dużej ilości reszty ortofenylofenolanu było prawdopodobnie wytrącenie się w tkance drzewnej o odczynie kwaśnym ortofenylofenolanu. Ortofenylofenolan jako związek nierozpuszczalny w wodzie pozostał w drewnie. Wytrącanie się ortofenylofenolanu w drewnie, jak wskazują uzyskane wyniki, jest procesem powolnym i szybciej następuje w drewnie o wyższej wilgotności. Z pięciochlorofenolanu sodowego, jak wykazały badania Simona i Tönjesa [56], Koukala [31] pod działaniem dwutlenku węgla wydziela się pięciochlorofenol. Wykazuje on odczyn kwaśny i trudno rozpuszcza się w wodzie. Jak wynika z wyekstrahowanej ilości, utrwalenie tego jonu w drewnie było niewielkie. Jony siarki, chloru, fosforu, potasu, sodu i boru zostały wyekstrahowane z drewna w dużej ilości. Można uznać pozostałe ilości wymienionych pierwiastków za ilości faktycznie utrwalone w drewnie. Obliczona ilość pierwiastka na podstawie procentowego udziału tego pierwiastka w pochłoniętym roztworze różniła się w większości przypadków od ilości tego pierwiastka oznaczonej metodą analityczną. Ogólna prawidłowość była następująca: sód, potas, krzem, chlor, fluor z kwaśnych fluorków i fluorokrzemianu cynkowego, fosfor pobierane były z roztworu w większej ilości w porównaniu do ich procentowego udziału: chrom, miedź, cynk, fluor z roztworów fluorków, sód z roztworów NaCl, NaF i Na₂HPO₄, azot pobierane były przez drewno w mniejszej ilości. Również uwidocznił się wpływ ciężaru cząsteczkowego na ilościowe wnikania jonów do drewna; jony metali lekkich (K, Na) pobierane były przez drewno w zwiększonej ilości, jony metali ciężkich (Cr, Cu, Zn) w mniejszej ilości.

IV. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników można sformułować następujące stwierdzenia i wnioski:

1. Obliczona ilość pochłoniętych jonów przez drewno na podstawie pomiaru wagowego ilości pochłoniętych roztworów różniła się od ilości jonów oznaczonych metodami analizy chemicznej. Jony metali lekkich (Na, K) pobierane były przez drewno w większej ilości, jony metali ciężkich (Cr, Cu, Zn) — w mniejszej ilości.

2. W czasie nasywania drewna wodnymi roztworami jony tworzące określony związek chemiczny wnikały na jednakową głębokość.

3. Rozmieszczenie soli związków chemicznych na głębokości wniknięcia było nierównomierne.

4. Przemieszczanie się jonów po nasytciu wystąpiło tylko w drewnie o wilgotności 28 i 50%, sezonowanym w zmiennych warunkach, z wyjątkiem chromu i kationów pięciochlorofenolanu sodowego i ortofenylofenolanu sodowego. Polegało ono na selektywnej penetracji jonów do głębszych warstw drewna, zmniejszeniu zawartości tych jonów w warstwach powierzchniowych i zmniejszeniu różnic w zawartości jonów pomiędzy sąsiednimi warstwami.

5. Dla większości związków grzybobójczych przemieszczenie jonów w drewnie nastąpiło po 28 dniach sezonowania. Do pierwiastków, które wykazały największą aktywność w przemieszczaniu, należały sód, potas i chlor.

6. Podczas sezonowania drewna nasyconego badanymi związkami następowało zróżnicowane utrwalanie się w drewnie jonów tych związków. W największej ilości utrwał się w drewnie chrom.

7. Na utrwalanie się w nasyconym drewnie pierwiastków badanych związków wywierały wpływ wilgotność drewna i czas sezonowania. W drewnie o wyższym stopniu wilgotności utrwałała się większa ilość pierwiastków. Również przedłużenie czasu sezonowania z 28 do 56 dni spowodowało zwiększenie ilości utrwalonych pierwiastków.

LITERATURA

1. D'Ans A. M., Schulze B.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an imprägnierten Hölzern. „Holz als Roh- u. Werkstoff” 1956; 14.
2. Bavendamm W., Bellman H.: Holzschutzmittel U-Salz. „Holz als Roh- u. Werkstoff” 1952; 10.
3. Bavendamm W., Bellman H.: Holzschutzmittel UA-Salz. „Holz als Roh- u. Werkstoff” 1953; 13.
4. Baženow W. A., Moskalewa W. E.: O pronicajemosti dreviesiny zabołoni i jadra sosny židkostiami i vozmožnostiax jejo regulirovanija. „Trudy Instituta Lesa” 1953; 9.
5. Becker G.: Die Verteilung des Fluors von Schutzsalzen in Nadelholz nach Streichen, Sprüchen und Tauchen. „Mitt. der Deut. Gesel. für Holzforschung” 1959; 46.
6. Becker G.; Berghoff W.: Die Fluorwasserstoff-Abgabe anorganischer Fluor-Verbindungen aus Holz. „Holz als Roh- u. Werkstoff” 1963; 21.
7. Becker G., Buchmann Ch.: Vergleichende chemische Prüfung der Auswaschbarkeit von Schutzsalz-Gemischen aus verschiedenen Holzarten. „Holzforschung” 1966; 24
8. Belford D. S., Preston R. D., Cook C. D., Nevard E. H.: Timber preservation by copper compounds. „Nature” 1957; 4595.
9. Belford D. S., Preston R. D., Cook C. D., Nevard E. H.: The impregnation of timber by waterborne preservatives. I General Survey. „Journal of Applied Chemistry” 1959; 9.
10. Belford D. S.: Some applications of physical methods in the study of preservative treated wood. „Proceedings of the Fifth World Forestry Congress” 1960a; 3.
11. Belford D. S.: The impregnation of timber by waterborne preservatives. „Journal of Applied Chemistry” 1960b; 10.
12. Bellmann H.: Über den Einfluss der Tüpfelkapillaren und Micellarinterstizien auf die Mechanik von Imprägniervorgängen mit Losungen. „Mitt. der Bund. für Forst- und Holzwirtschaft” 1955; 37.
13. Berghoff W.: Beiträge zur Verfahrenstechnik einer quantitativen Bestimmung von Fluor im Holz. „Holzforschung” 1957; 11.
14. Blew J. O., Roth H. G., Davidson H. L.: Retention and distribution of waterborne preservative in redwood treated at different moisture. „Levels. Proc. AWPA” 1968; 64.

15. Buro A., Buro E. A.: Beitrag zur Kenntnis der Eindringewege für Flüssigkeiten in Kiefernholz. „Holzforschung“ 1959; 3.
16. Dahlgren S. E., Hartford W. H.: Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As. „Holzforschung“ 1972; 26.
17. Fengel D., Wolfsgruber H.: Untersuchung von imprägniertem Kiefern-Splintholz mit elektronenoptischen Methoden. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1971; 29.
18. Flomina J. J.: Issledowanije chimizma wzaimodiestwija s drierwesinoj antiseptika MHM-235. „Lesnoj Žurnal“ 1967; 6.
19. Gałeczki J.: Preparatyka nieorganiczna. WNT, 1964.
20. Gay F. J., Schulz W. O.: Vergleich der Wirkung von zwei wasserlöslichen Holzschutzmitteln gegen Termitenbefall. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1965; 23.
21. Gersonde M., Kottlars Ch.: Vergleich von verfahren zur quantitativen Bestimmung von Fluor-Verbindungen in Holz. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1961; 19.
22. Gersonde M., Becker G.: Aufnahme, Eindringtiefe und quantitative Verteilung eines Chrom-Fluor-Arsen-Schutzsalzgemischen in Fichten- und Kiefernmasten nach Kesseldrucktränkung. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1965; 23.
23. Hager B.: Leaching tests on copper – chromium – arsenic preservatives. „For. Prod. J.“ 1969; 10.
24. Hanatheo P.: Forsk med trykkimpregering av skurlast an gran etter en spesiell metode. „Norsk Skogindustri“ 1962; 11.
25. Jonas G. Z.: Der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Reduktion von Kalium-Bichromat im Holz. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1956; 14.
26. Jonas G. Z.: Auslaugbarkeit und Fixierung von U und UA Schutzsalzen im Holz. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1957 a; 15.
27. Jonas G. Z.: Die Impregnierung von Hölzern mit chrom-arsenfluorhaltigen Salzgemischen unter besonderer Berücksichtigung der Fixierungs- und Diffusionvorgänge. „Elektrizitätswirtschaft“ 1957; 21.
28. Kinberg W.: „Chem. Ztg.“ 1917.
29. Kinberg W.: Verankerung von Chromverbindungen im Holz. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1956; 14.
30. Kininmonth J. A.: The redistribution of waterborne preservatives in timber during drying. New Zeland Forest Service, Forest Research Institute „Technical Paper“ 1963; 42.
31. Koukal M.: Ptiptivek k toxicite pentachlorophenolatu sodneho. „Drevarsky Vyskum“ 1958; Jun.
32. Körting A.: Über die vorbeugende Wirkung von Holzschutzmitteln gegen den Hausbockkäfer in der Praxis. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1958; 16.
33. Krüedner H. J.: Untersuchung des Kesseldruckverfahrens bei Auswendung wässriger Lösungen. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1964; 22.
34. Langendorf G.: Physikalische Grundlagen der Trogtränkung. „Holztechnologie“ 1961; 19 i 1962; 20.
35. Lämmke A.: Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung phosphathaltiger Kontaktinsektizide in öligen Holzschutzmitteln. „Holzforschung“ 1967; 21.
36. Liese W.: Die Feinstruktur des Holzes und ihr Einfluss auf die Imprägnierung. „Holzindustrie“ 1956; 8.
37. Lipiec T., Szmel Z.: Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. 1972.
38. Ludwig W.: „Holz-Zentralblatt“ 1947; Bd. 37, nr 35.
39. Marczenko Z.: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków. WNT, 1968.
40. Narayanamurti D., Guijarmal Verma: Über die Beständigkeit wasserlöslicher Holzschutzmittel vom „U-Typus“ gegen Auslagung. „Holz als Roh-u. Werkstoff“ 1956; 14.
41. Netsch J.: Die Bedeutung der Fluor verbindungen die Holzkonservierung. „Diss“. 1909.

42. Petrowitz H. J.: The International Research Group on Wood Preservation, Working Group III. Results of Chemical Analyses in the Field of Wood Preservation in the Bundesanstalt für Materialprüfung. 1973.
43. Petty J. A., Preston R. D.: Elektron Probe Microanalysis of Metals in Cell Walls of Conifer Wood Treated with Preservatives. „Holzforschung” 1968; 22.
44. PN-61/C-04901. Środki ochrony drewna. Oznaczenie głębokości wnikania w drewno.
45. PN-67/C-01055. Odczynniki i substancje specjalnie czyste. Ogólne wytyczne wykonywania analiz chemicznych.
46. PN-68/C-06500. Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii.
47. PN-68/C-06501. Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów wskaźników i roztworów buforowych.
48. Resch H., Arganbright D. G.: Location of pentachlorophenol by elektron microprobe and other techniques in cellon treated douglas-fir. „Forest Prod. J.” 1971; vol. 21, 1.
49. Rudman P.: Studies in Wood Preservation. Pt. II. Movement of Aqueous solution through the Pits and Cell Walls of Eucalypt Sapwoods. „Holzforschung” 1966a; 20.
50. Rudman P.: Studies in Wood Preservation. Pt. III. The Penetration of the Fine Structure of Wood by Inorganic Solutions including Wood Preservatives. „Holzforschung” 1966b; 20.
51. Sandermann W., Jonas G. Z., Stockmann H.: Über den chemismus der Fixierung von U – und UA – Salzen. „Holz als Roh-u. Werkstoff” 1954; 12.
52. Sandermann W.: Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes. Akademische Verlagsgesellschaft, 1956.
53. Schmittutz C.: Das Osmose-Impregnierungsverfahren und seine theoretischen Grundlagen. 1937.
54. Schulze B., Theden G.: Über des Eindringvermögen von Holzschutzmitteln und dessen Prüfung Gesetz mässigkeiten für die Eindringung von Flüssigkeiten in Holz. „Wiss. Abhandl. dt. Materialprüf. anst.” 1942; 3.
55. Schulz W. O., Sippel E.: Über die Beeinflussbarkeit der im Holz vor sich gehenden Fixierung von U- und UA – Salzen durch Säuerzusätze. „Holz als Roh-u. Werkstoff” 1956; 14.
56. Simon A., Tönjes H.: Beiträge über das Verhalten von Natriumpentachlorophenolat als Holzimprägnierungsmittel. „Holz als Roh-u. Werkstoff” 1953; 11.
57. Smith D. N. R., Williams A. I.: The effect composition on the effectiveness and fixation of copper-chrome-arsenic and copper-chroms preservatives. „Wood Science and Technology” 1973; 7.
58. Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna. PWT, 1952; wyd. II, t. 2.
59. Tarociński E.: Badania nad właściwościami grzybo- i owadobójczego preparatu Fungotox FBF i jego przydatnością do dyfuzyjnego nasycania tarcicy sosnowej. „Prace ITD” 1972; R. XIX, z. 1/2.
60. Teich J., Baumgärtel E.: Über die Fixierungsprodukte der CF- und CFA- Salzen. „Holz als Roh-u. Werkstoff” 1969; 27.
61. Urbanik E.: Badania nad rozmieszczeniem niektórych soli ogniochronnych w impregnowanym drewnie sosny. „Zeszyty Naukowe SGGW – Leśnictwo” 1970; 14.
62. Wallace E. M.: The copper-chrome-arsenate preservatives and their use in modern wood preservation. American Wood – Preservers Association 1968.
63. Wytwer T.: Badania nad wpływem niektórych czynników na wnikanie środków impregnacyjnych w biel drewna sosny. „FFP”, 1966; s. B, z. 7.
64. Wytwer T.: Badania nad rozmieszczeniem soli grzybobójczej w nasyconym drewnie sosny. „Zeszyty Naukowe SGGW – Leśnictwo” 1968; 12.
65. Wytwer T.: Rozmieszczenie Fungonitu GF-2 w zaimpregnowanym drewnie świerkowym. „Zeszyty Naukowe SGGW – Leśnictwo” 1972; 18.

66. Wytwer T.: Mechanizm wnikania nieorganicznych związków grzybobójczych do biału drewna sosnowego. „Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Warszawie. Rozprawy naukowe” 1975; nr 47.
67. Vorreiter L.: Porenräume und innere Oberfläche der Hölzer. „Holzforschung” 1966; 3.

Tadeusz Wytwer

ПРОНИКАНИЕ НЕОГРАНИЧЕСКИХ ФУНГИЦИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СОСНОВУЮ ДРЕВЕСИНУ

Краткое содержание

Исследовано проникание 24 химических соединений в заболонь сосновой древесины влажностью 12, 28 и 50%. Пробы древесины погружали на 30 минут в 5% водных растворах этих соединений температурой 20°C. Количество поглощенного раствора определялось путем взвешивания, а количество ионов — аналитическими методами, пользуясь слоями древесины толщиной 1 мм, срезанными с обхвата каждой насыщенной пробы троекратно: непосредственно после пропитки, после 28 дней сезонирования и после 56 дней сезонирования в изменчивых условиях.

Размещение ионов, входящих в состав определенного соединения непосредственно после пропитки, было сходное (разницы были несущественные). Также в сезонированной древесине влажностью 12% не установлено существенных разниц в размещении исследованных соединений в сравнении с состоянием непосредственно после пропитки. В сезонированной древесине влажностью 28 и 50% последовало селективное перемещение элементов химических соединений. Одновременно в сезонированной древесине происходила фиксация элементов химических соединений, разная для каждого из ионов. Хром фиксировался в древесине быстрее всех и в наибольшем количестве в сравнении с другими элементами.

Проникание элементов химических соединений в древесину во время пропитывания было селективного характера. Элементы натрия, калия, хлора проникали в древесину в большем количестве по отношению к их процентной доли в поглощенном растворе, элементы меди, хрома, цинка — в меньшем количестве.

На основе полученных результатов, обсуждено механизм проникания неорганических фунгицидных соединений в заболонь сосновой древесины.

Tadeusz Wytwer

PENETRATION OF NON-ORGANIC FUNGICIDES IN PINE WOOD

Summary

Penetration of 24 chemical compounds into pine sapwood with 12, 28, and 50% moisture content, was examined. Wood samples were subjected to 30 min. long bath in 5% aqueous solutions of these compounds at the temperature of 20°C. Amounts of the solution absorbed were determined by weight, while amounts of ions — with the aid of analytical methods, using 1 mm thick wood

layers cut from the periphery of each saturated sample on three occasions, i.e.: directly after saturation, following to 28 days of seasoning, and after 56 days of seasoning under variable conditions.

Distribution of ions entering definite compound directly after saturation was similar (they differed insignificantly). In seasoned wood with 12% moisture content no significant differences in the distribution of compounds examined when compared to the status directly after saturation were found either. In seasoned wood with 28 and 50% moisture content there occurred a selective translocation of chemical compounds. At the same time for each ion different fixation of components of chemical compounds occurred in the seasoned wood. Chromium was fixed in wood at the highest rate and amount when compared to other elements.

The penetration of components of chemical compounds into wood in the course of saturation was of selective character. Elements of sodium, potassium, and chlorine penetrated the wood in greater amounts when compared to their percentual proportion in the solution absorbed, while elements of copper, chromium, and zinc — in lesser amounts.

Results obtained provided the basis for the discussion on the mechanism of the penetration of fungicidal compounds into pine sapwood.