

WNIKANIE ZWIĄZKÓW BORU DO DREWNA SOSNOWEGO

Tadeusz Wytwer, Hanna Hezler

Zakład Ochrony Drewna, Wydział Technologii Drewna SGGW-AR

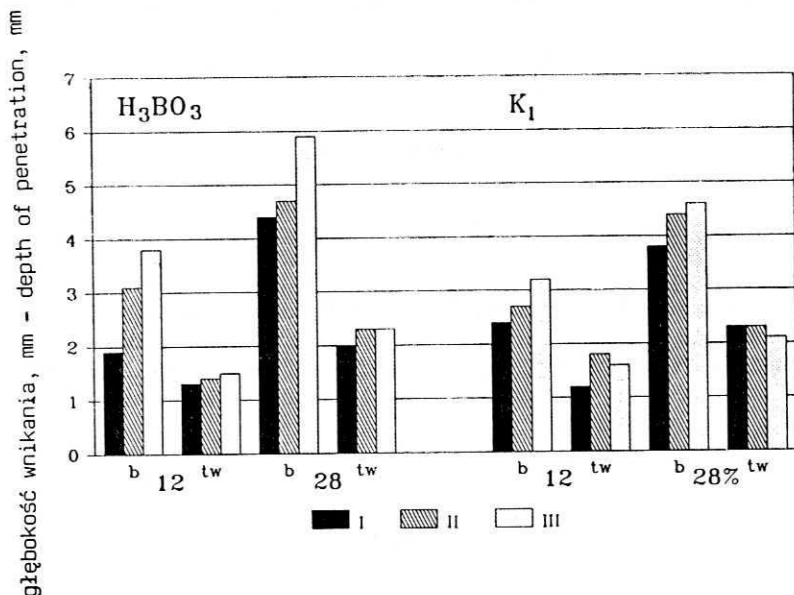
Przeprowadzono badania nad wnikaniem związków boru (H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$) do drewna sosnowego. Drewno nasycono wodnymi roztworami badanych związków, metodą kąpieli. Oznaczono głębokość wnikania związków boru, ilość pochłoniętej soli, rozmieszczenie boru w drewnie i czułość metody kurkuminowej jakościowego wykrywania boru w drewnie.

WSTĘP

Związki boru — kwas borowy (H_3BO_3) i czteroboran sodowy ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) mają rozległe zastosowania w ochronie drewna, których znaczenie, ze względu na małą szkodliwość związków boru wobec środowiska, ciągle wzrasta. Związki boru jak i środki ochrony zawierające wymienione związki były przedmiotem wielu badań naukowych. Przeprowadzono badania m.in. nad nasycaniem drewna związkami boru [1, 6, 11], środkami ochrony zawierającymi związki boru [2, 3, 10], ujawnianiem obecności boru w drewnie [5, 12], rozmieszczeniem związków boru w drewnie na głębokości wniknięcia [10, 11]. Przedmiotem badań było również ilościowe oznaczanie boru w drewnie nasyconym związkami boru lub środkami ochrony zawierającymi związki boru [4, 7, 9, 11], przy zastosowaniu różnych metod analizy chemicznej i metod instrumentalnych. Prezentowane wyniki badań obejmowały nasycenie drewna sosnowego (biel, twardeł) kwasem borowym oraz kompozycjami kwasu borowego i czteroboranu sodowego, o zmiennym udziale składników, metodą kąpieli. Celem podjętych badań było oznaczenie wpływu strefy drewna, wilgotności drewna i czasu jego kąpieli na wnikanie związków boru do drewna, oznaczenie rozmieszczenia boru w drewnie oraz określenie czułości metody kurkuminowej zastosowanej do barwnego (jakościowego) ujawnienia obecności boru w drewnie.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Drewno. Próbkę drewna o wymiarach 40×40 (przekrój) $\times 50$ mm³ wykonano oddzielnie z bielastego i z twardzielowego drewna sosnowego (*Pinus silvestris* L.). Na przekroju poprzecznym słoje roczne przebiegały pod kątem $45 \pm 10^\circ$ w stosunku do powierzchni bocznych próbek. Przy-



Rys. 1. Głębokość wnikania kwasu borowego i preparatu K_1 . Czas kąpieli: I — 5, II — 15, III — 30 min; b — biel, tw — twardeł; wilgotność drewna — 12 i 28%

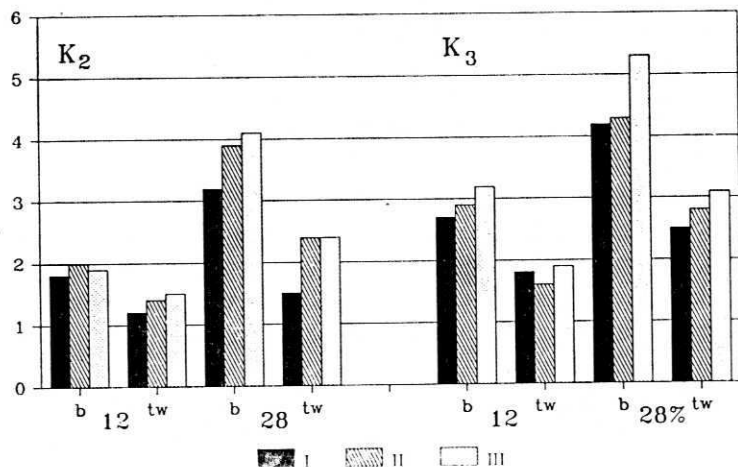
Fig. 1. Depth of penetration of boric acid and preparation K_1 . Time of immersion: I — 5, II — 15, III — 30 min; b — sapwood, tw — heartwood; moisture of wood — 12 and 28%

jeto dwa stopnie wilgotności drewna — 12 i 28%; wilgotności 12% uzyskano przez sezonowanie próbek w warunkach laboratoryjnych, wilgotność 28% — przez umieszczenie próbek w komorze wilgotnej (97–100%) na okres 6 tygodni. Przed nasyceniem przekroje poprzeczne próbek pokryto parafiną. Doświadczenie przeprowadzono w pięciu powtórzeniach dla jednakowych warunków nasycania.

Środki impregnacyjne. Drewno nasycono wodnymi roztworami kwasu borowego oraz kompozycjami kwasu borowego i czteroboranu sodowego w stosunku wagowym 75:25 (preparat K_1), 50:50 (preparat K_2) i 75:25 (preparat K_3). Stężenia roztworów wodnych ustalono: kwasu borowego, preparatu K_1 i preparatu K_2 — 3%, preparatu K_3 — 5%. Kryterium zastosowanych stężeń była pełna rozpuszczalność soli w wodzie o temperaturze $20^\circ C$. Nasycanie próbek środkami impregnacyjnymi prze-

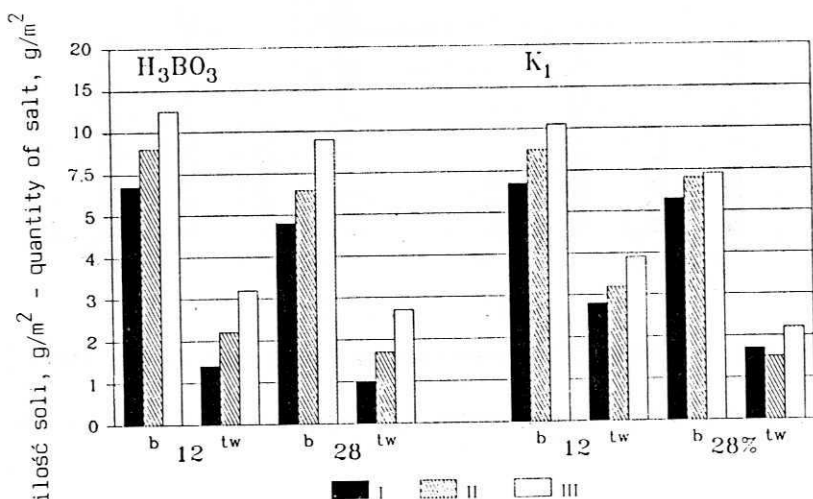
prowadzono metodą 5-, 15- i 30-minutowej kąpieli w roztworach o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Ilość pochłoniętego roztworu oznaczono z dokładnością do 0,1 g.

Głębokość wnikania. Po nasyceniu próbki o wilgotności 12% sezonowano w warunkach laboratoryjnych, próbki o wilgotności 28% sezon-



Rys. 2. Głębokość wnikania preparatu K₂ i preparatu K₃. Oznaczenia jak na rys. 1

Fig. 2. Depth of penetration of preparation K₂ and preparation K₃. Descriptions — see Fig. 1



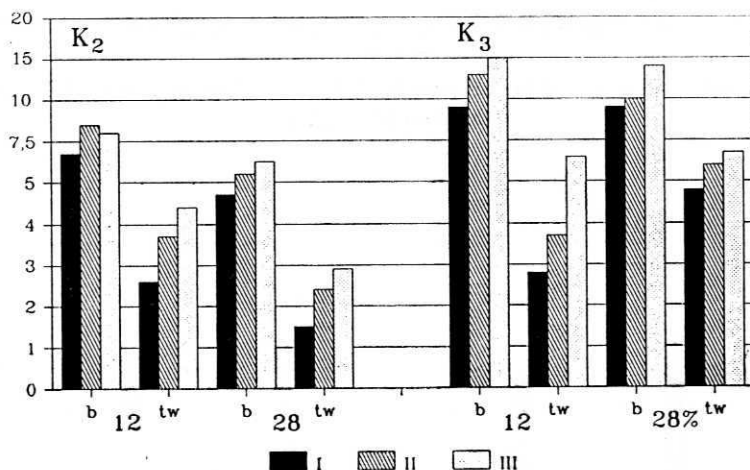
Rys. 3. Ilość pochłoniętej soli kwasu borowego i preparatu K₁. Oznaczenia jak na rys. 1

Fig. 3. Quantity of salt of boric acid and preparation K₁. Descriptions — see Fig. 1

wano przez 7 dni w wilgotnej komorze. Po wyjęciu z komory próbki sezonowano w warunkach laboratoryjnych przez dalsze 7 dni. Następnie próbki przecięto poprzecznie w dwóch miejscach — w odległości 15 i 30 mm od czoła próbki. Na dwóch przekrojach poprzecznych ujawniono głębokość wnikania związków boru metodą kurkuminową [12], przy wilgotności drewna 8–10%. Na jednym boku próbki wykonano 4 pomiary w odstępach co 10 mm, na jednej powierzchni 16, na dwóch powierzchniach jednej próbki — 32 pomiary, z dokładnością do 0,1 mm.

Rozmieszczenie związków boru w drewnie. Rozmieszczenie boru na głębokości wniknięcia przeprowadzono w nasyconym drewnie bielastym w wilgotności 28%. Ze środkowej części nasyconych próbek wycięto płytki o długości 5 mm i przekroju 40×40 mm. Z obwodu płytki skrawano kolejno 10 warstw o grubości 1 mm na gilotynie, z dokładnością 0,05 mm. Każdą warstwę drewna (oddzielnie) nasycano wodą destylowaną w próżni (20 hPa), zalano wodą destylowaną w ilości 100 cm³/1,0 g drewna i poddano ekstrakcji przez 7 dni. Ilość boru w ekstrakcie warstwy oznaczono spektrofotometryczną metodą dwuantrimidową [8] i obliczono zawartość boru w procentach.

Czułość metody kurkuminowej. Głębokość wniknięcia kwasu borowego i preparatów K₁, K₂ i K₃ oznaczono na podstawie reakcji barwnej



Rys. 4. Ilość pochłoniętej soli preparatu K₂ i preparatu K₃. Oznaczenia jak na rys. 3

Fig. 4. Quantity of salt of preparation K₂ and preparation K₃. Descriptions — see Fig. 3

wskaznika kurkuminowego. Obliczono średnią wartość głębokości wniknięcia z dokładnością do 0,1 mm dla zastosowanych warunków badań. Oznaczono również ilościowe rozmieszczenie związków boru na głębokości wniknięcia w warstwach o grubości 1,0 mm, metodą dwuantrimidową.

Stwierdzono większą głębokość wnikięcia do drewna związków boru przy stosowaniu metody dwuantrimidowej. Umożliwiło to określenie zawartości boru (soli), w kg/m^3 drewna, w dwóch sąsiednich warstwach średniej głębokości wnikięcia i w konsekwencji oznaczenia czułości metody z dokładnością głębokości wnikięcia do 0,1 mm.

Wyniki badań przedstawiono jako średnie arytmetyczne wartości głębokości wnikięcia, ilości pochłoniętej soli i rozmieszczenia boru w drewnie.

WYNIKI BADAŃ

WYNIKI NASYCENIA DREWNA ZWIĄZKAMI BORU

Wyniki głębokości wnikięcia i ilości pochłoniętej soli kwasu borowego preparatu K_1 , preparatu K_2 i preparatu K_3 przedstawiono na rysunkach 1 - 4.

Kwas borowy. Głębokość wnikania kwasu borowego do drewna bielastego wahała się w granicach 1,9 - 5,9 mm, do drewna twardzielowego — 1,3 - 2,3 mm; ilość pochłoniętej soli odpowiednio 4,83 - 12,49 g/m^2 i 1,34 - 3,16 g/m^2 . Przedłużenie czasu kąpieli z 5 do 15 i do 30 minut spowodowało zwiększenie głębokości wnikania do drewna bielastego i nie wpłynęło, w zasadzie, na głębokość wnikania do drewna twardzielowego. Ilość pochłoniętego kwasu przez biel i przez twardziel drewna sosnowego zwiększyła się wskutek przedłużenia czasu kąpieli. Do drewna (biel i twardziel) o wyższym stopniu wilgotności badany związek wniknął na większą głębokość i w mniejszej ilości. Drewno bielaste pochłonięło kwas borowy na większą głębokość i w większej ilości w porównaniu z drewnem twardzielowym.

Preparat K_1 . Preparat K_1 wniknął do drewna bielastego na głębokość 2,4 - 4,7 mm, do drewna twardzielowego — 1,2 - 2,3 mm; ilość pochłoniętej soli osiągnęła wartość odpowiednio 5,83 - 10,72 g/m^2 i 1,54 - 3,88 g/m^2 . Wpływ czasu kąpieli, stopnia wilgotności drewna i strefy drewna (biel, twardziel) na wyniki nasycania był podobny jak przy nasycaniu kwasem borowym.

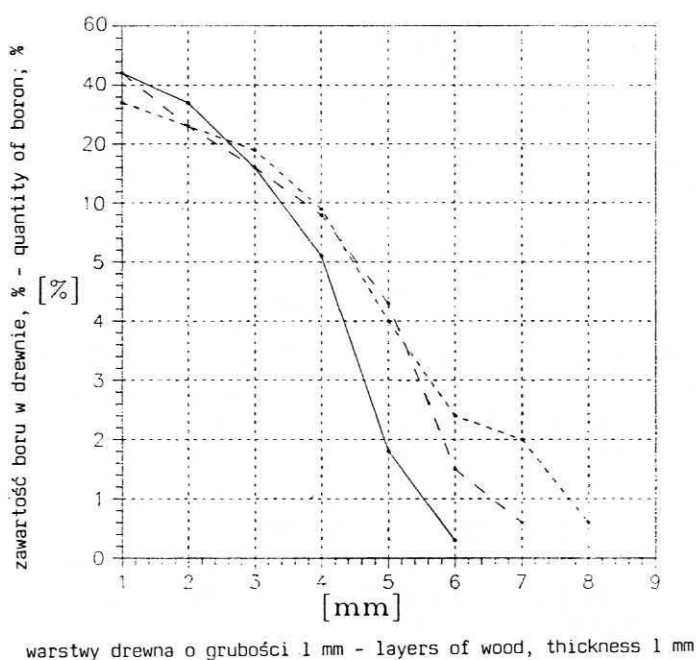
Preparat K_2 . Wyniki głębokości wnikania preparatu K_2 do drewna bielastego wahały się w granicach 1,8 - 4,1 mm, do drewna twardzielowego — 1,2 - 2,4 mm; ilość pochłoniętej soli odpowiednio 4,75 - 8,53 g/m^2 i 1,56 - 4,40 g/m^2 . Badane parametry — czas kąpieli, wilgotność drewna i strefa drewna — wpływały na wyniki impregnacji podobnie jak dla kwasu borowego.

Preparat K_3 . Preparat K_3 jest preparatem K_1 stosowanym do nasycania drewna w roztworze wodnym o stężeniu 5% (K_1 — 3%). Głębokość wnikięcia preparatu K_3 do drewna bielastego osiągnęła wartość 2,7 - 5,3 mm, do drewna twardzielowego 1,6 - 3,1 mm; ilość pochłoniętej soli

wahała się w granicach odpowiednio 9,50 - 15,19 g/m² i 2,85 - 6,73 g/m². Czas kąpieli, wilgotność i strefa drewna wywierały podobny wpływ na wyniki nasycania jak przy nasycaniu drewna kwasem borowym.

ROZMIESZCZENIE ZWIĄZKÓW BORU W DREWIE

Rozmieszczenie boru w drewnie bielastym o wilgotności 28%, nasycanym kwasem borowym i preparatami K₁, K₂, K₃, przedstawiono na rysunkach 5 - 8.



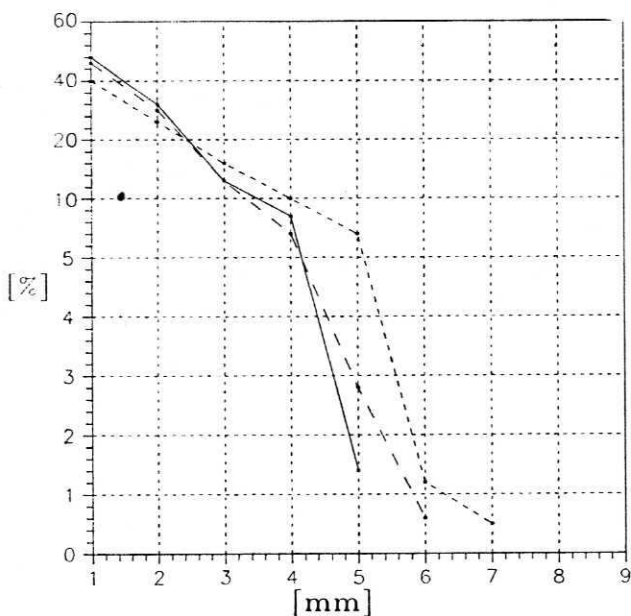
Rys. 5. Rozmieszczenie boru w drewnie nasycanym kwasem borowym.

Czas kąpieli: — 5, — — 15, - - - - 30 min

Fig. 5. Distribution of boron into wood impregnated with boric acid.

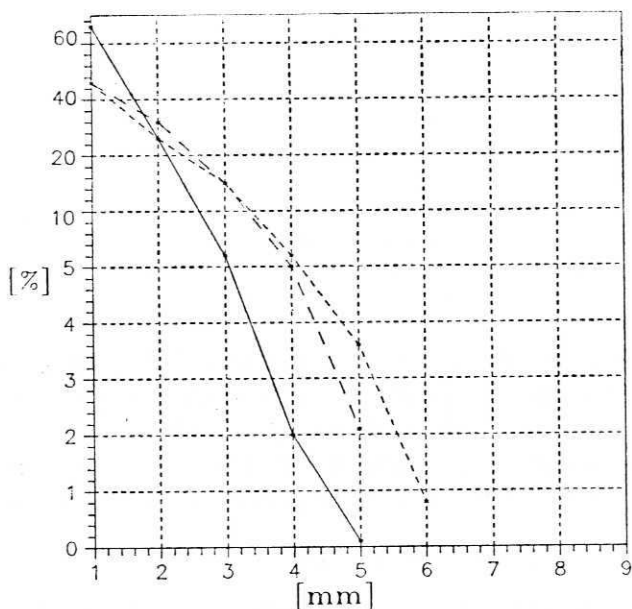
Time of immersion: — 5, — — 15, - - - - 30 min

Kwas borowy. Rozmieszczenie boru na głębokości wniknięcia było nierównomierne. Największa ilość boru zlokalizowana była w warstwie pierwszej (powierzchniowej), w drugiej warstwie i następnych kolejnych warstwach zmniejszała się zawartość boru aż do całkowitego zaniku; w warstwie 7 — czas kąpieli 5 min, w warstwie 8 — czas kąpieli 15 min i w warstwie 9 — czas kąpieli 30 min. W pierwszej warstwie ilość boru wahała się w granicach 35,0% (30 min) - 42,4% (15 min), w drugiej warstwie 27,2 - 33,8%, w trzeciej warstwie 15,6 - 19,2%. Trzy kolejne wymienione warstwy drewna zawierały 82,2 (30 min) - 92,1% (5 min) boru. Przedłużenie czasu kąpieli z 5 do 15 i 30 minut spowodowało nie-



Rys. 6. Rozmieszczenie boru w drewnie nasyconym preparatem K_1 .
Oznaczenia jak na rys. 5

Fig. 6. Distribution of boron into wood impregnated with preparation K_1 . Descriptions — see Fig. 5

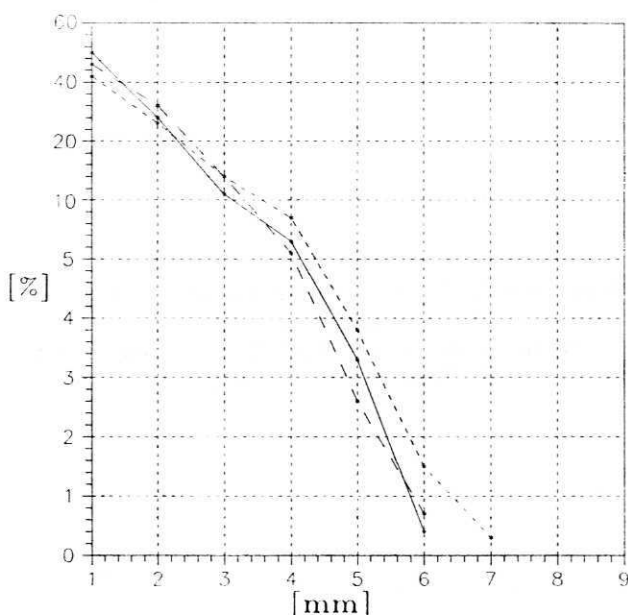


Rys. 7. Rozmieszczenie boru w drewnie nasyconym preparatem K_2 .
Oznaczenia jak na rys. 5

Fig. 7. Distribution of boron into wood impregnated with preparation K_2 . Descriptions — see Fig. 5

regularne zmniejszenie ilości boru w warstwie pierwszej i zwiększenie zawartości boru w warstwach głębiej położonych.

Preparat K_1 , K_2 i K_3 . W warstwie powierzchniowej drewna nasyczonego preparatem K_1 stwierdzono obecność boru w ilości 40,1 - 48,4%, w drewnie nasyconym preparatem K_2 — 46,2 - 66,1%, w drewnie nasyconym preparatem K_3 — 43,4 - 50,1%. Najgłębiej położonymi warstwami, w których oznaczono bor były: dla preparatu K_1 5 warstwa (5 min),



Rys. 8. Rozmieszczenie boru w drewnie nasyconym preparatem K_3 . Oznaczenia jak na rys. 5

Fig. 8. Distribution of boron into wood impregnated with preparation K_3 . Descriptions — see Fig. 5

6 (15 min) i 7 warstwa (30 min), dla preparatu K_2 5 warstwa (5 i 15 min) i 6 warstwa (30 min), dla preparatu K_3 — jak dla preparatu K_2 . Ilość boru w tych warstwach wahała się od 0,1 do 0,8%. Rozmieszczenie boru w drewnie nasyconym preparatami K_1 , K_2 i K_3 oraz wpływ czasu kąpieli na rozmieszczenie soli w drewnie były podobne jak dla kwasu borowego.

CZUŁOŚĆ METODY KURKUMINOWEJ

Podstawą do określenia czułości (dokładności jakościowej) metody kurkuminowej była ilość boru oznaczona metodą spektrofotometryczną dwuantrimidową, w kolejnych warstwach nasyczonego drewna. Ogólna ilość stwierdzonego boru w pomiarach analitycznych różniła się od wyników pomiarów wagowych i stanowiła: dla kwasu borowego 93,3 - 103,6%,

dla preparatu K_1 93,9 - 96,9%, dla preparatu K_2 96,2 - 104,2% i dla preparatu K_3 92,6 - 103,5% ilości boru oznaczonej wagowo. Wyniki czułości metody kurkuminowej w kg boru/1 m³ drewna i w kg soli H_3BO_3 preparatów K_1 , K_2 i K_3 przedstawiono w tabeli 1. Wartości liczbowe dokładności metody kurkuminowej dla zawartości boru w drewnie wahają

Tabela 1-Table 1

Czułość metody kurkuminowej jakościowego oznaczenia związków bor w drewnie
Exact of curcumin method determined the quantity of boron compounds into wood

Środek Preservative	Czas kąpieli Time of immersion min.	Głębokość wnikania oznaczona metodą Depth of penetration determined with method		Ilość boru na głębokość wniknięcia Quantity of boron on the depth				Czułość metody kurkuminowej Exact of curcumin method		
		curcum. mm	dianthr. mm	mm	kg/m ³	mm	kg/m ³	mm	bor boron kg/m ³	sól salt kg/m ³
H_3BO_3	5	4,4	6,0	4,0	0,055	5,0	0,018	4,4	0,040	0,229
	15	4,9	7,0	4,0	1,120	5,0	0,065	4,9	0,070	0,400
	30	5,8	8,0	5,0	0,084	6,0	0,054	5,8	0,060	0,343
Preparat K_1	5	3,7	5,0	3,0	0,132	4,0	0,074	3,7	0,091	0,591
	15	4,2	6,0	4,0	0,069	5,0	0,038	4,2	0,063	0,410
	30	4,7	7,0	4,0	0,181	5,0	0,100	4,7	0,124	0,805
Preparat K_2	5	3,1	4,0	3,0	0,038	4,0	0,012	3,1	0,035	0,254
	15	3,8	5,0	3,0	0,141	4,0	0,051	3,8	0,069	0,501
	30	4,2	6,0	4,0	0,083	5,0	0,043	4,2	0,075	0,544
Preparat K_3	5	4,2	6,0	4,0	0,135	5,0	0,063	4,2	0,120	0,779
	15	4,6	6,0	4,0	0,141	5,0	0,061	4,6	0,093	0,602
	30	5,1	7,0	5,0	0,117	6,0	0,049	5,1	0,110	0,711

się w granicach 0,035 - 0,124 kg/m³, dla zawartości soli — 0,229 - 0,805 kg/m³. Oznacza to, że przy zawartości boru w drewnie w ilości 0,035 kg/m³ może wystąpić reakcja barwna po zastosowaniu metody kurkuminowej do ujawniania obecności (głębokości) w drewnie związków boru lub środków ochrony zawierających związki boru. Wartość tę można przyjąć za czułość metody kurkuminowej. Natomiast ilość środków ochrony nie byłaby dobrą miarą czułości metody, ze względu na zmienny skład jakościowy i ilościowy produkowanych środków ochrony drewna.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania nad wnikaniem do drewna sosnowego związków boru potwierdziły znane zależności dla solnych środków ochrony. Roztwory wodne tych związków wniknęły do drewna na głębokość 1,2 - 5,9 mm, w ilości 1,34 - 15,19 g soli/m². Zastosowane parametry nasycenia wpływały na wyniki impregnacji — przedłużenie czasu kąpieli (5, 15,

30 min) zwiększało głębokość wnikania i ilość pochłoniętego środka. Do drewna o wyższym stopniu wilgotności — (12 i 28%) związki boru wnikały na większą głębokość i w mniejszej ilości, również wnikały one w mniejszej ilości i na mniejszą głębokość do drewna twardzielowego. Rozmieszczenie boru w drewnie było nierównomierne — spadek zawartości boru następował w głąb drewna. Określono czułość (dokładność) metody kurkuminowej jakościowego oznaczania boru na podstawie pomiarów ilościowych boru w drewnie spektrofotometryczną metodą dwuanitrimidową. Najmniejsza zawartość boru w drewnie, przy której może wystąpić reakcja barwna po zastosowaniu metody kurkuminowej, wynosi 0,035 kg boru/m³ drewna lub 0,3 kg kwasu borowego/m³ drewna. Czułość metody kurkuminowej dla środka ochrony Kulbasal B Kerner [5] określił w wysokości 3 kg/m³.

Praca wpłynęła do Redakcji w grudniu 1990 r.

LITERATURA

1. Becker G.: Treatment of wood by diffusion of salts. Doc. No. IRG/WP/368, Int. Res. Group on Wood Pres. 1976.
2. Flomina E. E., Kiszkińska K. I., Basina Z. F.: Difuzja borosodierząszczich antiseptikow w dřiewiesinie jeli. Dřiewiesnaja Promyszlennost' 20, 1971, 10, 15 - 16.
3. Flomina E. E., Kiszkińska K. I., Basina Z. F.: Faktory wlijauszczije na difuzju w dřiewiesinu borosodierząszczich antiseptikow. Dřiewiesnaja Promyszlennost' 18, 1969, 1, 17 - 18.
4. Hoffmann H. P. M., Petrowitz H. J.: Über ein neues Verfahren zur Bor-Bestimmung in behandelten Holz. Material und Organismen 1976, 1, 71 - 76.
5. Kerner G.: Farbreaktionen zum Nachweis und zur Eindringtieftiefenbestimmung von Schutzmitteln im Holz. Holzindustrie 1969, 9, 275 - 278.
6. Kumar S., Jain V. K.: Diffusion through Wood. Diffusion of Boric Acid. Holzforschung und Holzverwertung 25, 1973, 1, 21 - 24.
7. Lämke A.: Die Borbestimmung in Holzschutzmitteln und in behandelten Holz. Holz a. Roh-u. Werks. 1974, 32, 450 - 454.
8. Marczenko Z.: Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej. PWN 1959.
9. Schulz W. O., Celik G.: Die massanalytische Bestimmung von Bor in Gegenwart von Kupfer und sechswertigem Chrom. Holz a. Roh-u. Werkst.
10. 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.
11. Wytwer T.: Mechanizm wnikania nieorganicznych związków grzybobójczych do biału drewna sosnowego. Zeszyty Naukowe AR, 1975, z. 47.
12. Wytwer T.: Ujawnianie głębokości wnikania środków ochrony zawierających związki boru i związki miedzi. Sylwan 1981, 129 - 134.

PENETRATION OF BORIC COMPOUNDS INTO PINE WOOD

Summary

The investigations were carried out on the penetration boric compounds (H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$) into sap- and heartwood of pine. They were determined depth of penetration, quantity of salt, distribution of boron at the depth of its penetration and exact of curcumin method.

Adres autora

Prof. dr hab. Tadeusz Wytwer

Mgr inż. Hanna Hezler

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego —

Akademia Rolnicza w Warszawie

ul. Rakowiecka 28/30, 02-528 Warszawa