

PENETRACJA ZWIĄZKÓW MIEDZI, CYNKU I CHROMU DO DREWNA SOSNOWEGO

Tadeusz Wytwer

Instytut Ochrony Lasu i Drewna SGGW-AR w Warszawie

WSTĘP

Skuteczność ochrony drewna zależy od toksyczności impregnatów wobec szkodników biologicznych jak również od ich zdolności do wnikiwania w drewno. Głębokość wnikięcia środka ochrony określa grubość zewnętrznej, zabezpieczonej strefy drewna. Stopień zabezpieczenia drewna na głębokości wnikięcia jest zróżnicowany i wynika on z nierównomiernego rozmieszczenia impregnatu. Rozmieszczenie związków grzybobójczych w drewnie stanowi istotny problem. Zagadnieniem tym zajmowało się wielu badaczy. Między innymi rozmieszczenie siarczanu miedziowego badali Schulze i Theden [7], D'Ans i Schulze [1] określili rozmieszczenie w drewnie potasowego fluorku kwaśnego, fluorokrzemianu cynkowego i chlorku rtęciowego. Becker [2] przeprowadził badania nad rozmieszczeniem w drewnie soli U, Rudman [6], Petty i Preston [4] soli CKA, Blew, Roth i Davidson [3] soli CCA. Tarociński [8] przeprowadził badania nad rozmieszczeniem boru w drewnie sosnowym. Autor badał rozmieszczenie dwudziestu kilku nieorganicznych związków grzybobójczych w drewnie sosnowym [9, 10] i w drewnie świerkowym [11].

Przedstawione niżej wyniki badań dotyczą rozmieszczenia w drewnie składników mieszaniny kilku związków chemicznych jak również ich zdolności penetracji w czasie sezonowania nasyconego drewna. Wyniki badań nad mieszaninami w tym zakresie pozwolą ujawnić podobieństwa lub różnice w rozmieszczeniu ich składników w porównaniu do rozmieszczenia przy nasycaniu drewna pojedynczymi związkami chemicznymi. Znajomość tych zagadnień powinna stanowić podstawę naukową dla koncepcji nowych środków ochrony drewna.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Użyte w badaniach próbki drewna o wymiarach $50 \times 50 \times 20$ mm wykonane były z bielastego drewna sosnowego i spełniały warunki zawarte w PN-75/C-04901 [5]. Przyjęto trzy stopnie wilgotności drewna (W): 12⁰%, 28⁰% (punkt nasycenia włókien) i 50⁰% [9]. Dla jednakowych warunków nasycania zastosowano trzy próbki drewna.

Środki ochrony drewna w przeprowadzonych badaniach stanowiły dwie mieszaniny związków chemicznych (dwuchromian potasowy, siarczan miedziowy, siarczan cynkowy). Pierwsza kompozycja (I) złożona była ze związków czystych do analiz (cz.d.a.), a druga (II) ze związków technicznych o takim samym składzie ilościowym. Udział wagowy oznaczanych pierwiastków w tych mieszaninach był następujący: Cr = 9,5; Cu = 5,8; Zn = 6,0.

Próbki drewna o określonym stopniu wilgotności, przygotowane zgodnie z normą [5], nasycano metodą dwukrotnego smarowania roztworem wodnym o stężeniu 10-proc. Ilość pochłoniętego roztworu przez próbki określano wagowo z dokładnością do 0,001 g. Bezpośrednio po nasyceniu ze środkowej części próbki wycinano trzy płytki, każda o długości 5 mm i przekroju 50×20 mm. Zaimpregnowane próbki sezonowano przez trzy okresy: 7, 28 i 56 dni, w określonych warunkach, w zależności od stopnia wilgotności drewna [12].

Rozmieszczenie badanych pierwiastków w zaimpregnowanej strefie drewna określano w sposób następujący: z wyciętej płytki o długości 5 mm skrawano 15 warstw, każda o grubości 1,0 mm, kolejno od powierzchni nasyconej — w głąb próbki. Drewno poszczególnych warstw mineralizowano w warunkach temperatury 520°C. Ilościowe oznaczenie pierwiastków — chromu, miedzi i cynku w poszczególnych warstwach przeprowadzono na spektrometrze absorpcji atomowej model 300 Perkin — Elmer, z dokładnością do 0,1 ppm. Ilość pierwiastka w każdej warstwie obliczono jako średnią arytmetyczną z trzech pomiarów, dla każdego stopnia wilgotności drewna, czasu sezonowania i kompozycji związków. Zawartość badanych pierwiastków w poszczególnych warstwach wyrażono w procentach i przedstawiono w tabelach i na rysunkach. Wyniki rozmieszczenia wymienionych pierwiastków w drewnie sezonowanym przez 7 dni stanowiły poziom odniesienia przy ocenie wpływu czasu sezonowania zaimpregnowanego drewna na dalszą penetrację badanych pierwiastków.

WYNIKI

ROZMIESZCZENIE BADANYCH PIERWIASTKÓW MIESZANINY I

Wyniki rozmieszczenia chromu, miedzi i cynku w drewnie o wilgotności 12, 28 i 50%, sezonowanym po nasyceniu przez 7, 28 i 56 dni znajdują się w tabeli 1.

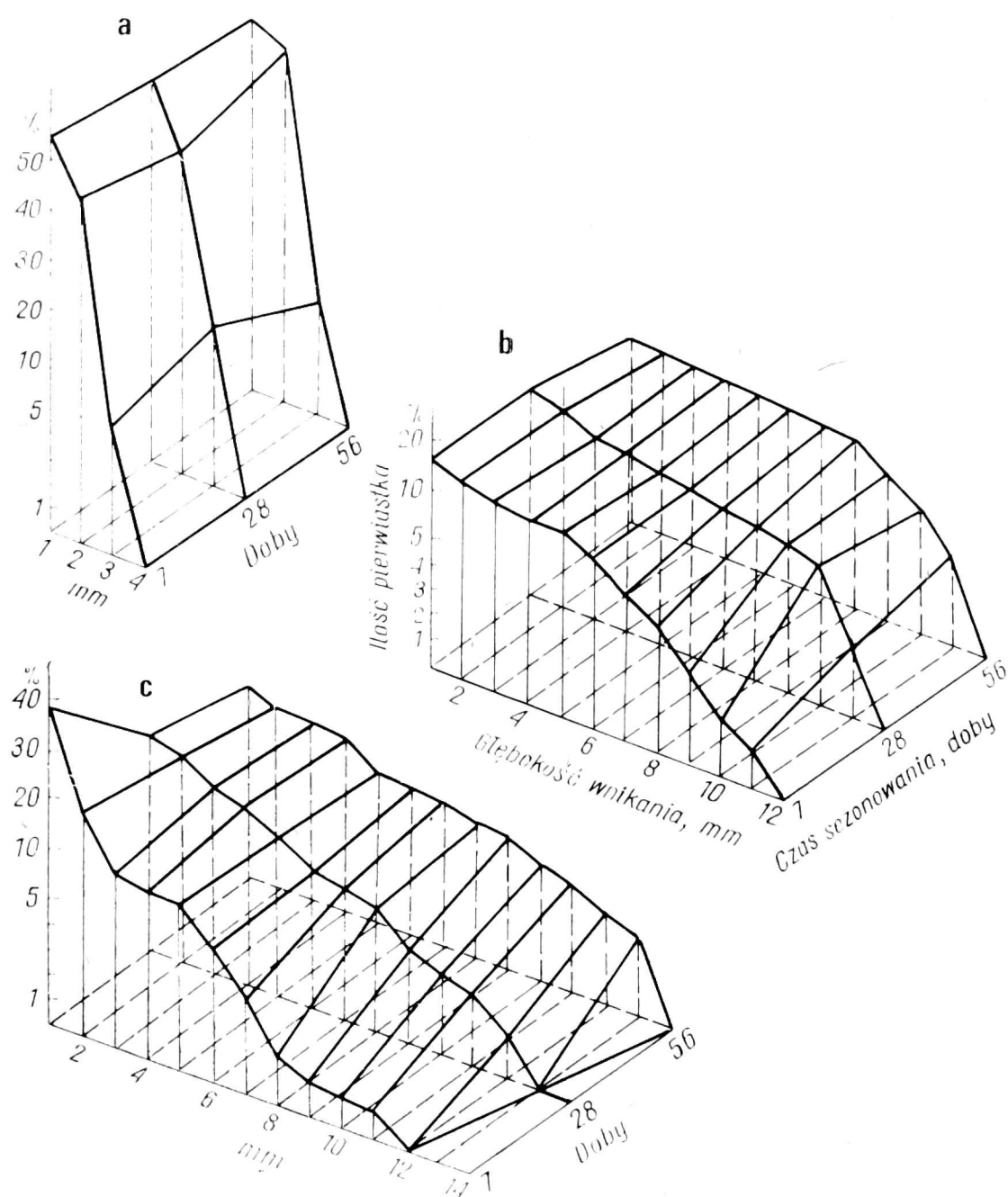
Chrom. Głębokość wniknięcia chromu do drewna o wilgotności 12% osiągnęła wartość 3 mm. Pierwsza warstwa (powierzchniowa) zawierała od 68,0 do 73,7% ogólnej ilości pochłoniętego pierwiastka. W trzeciej, ostatniej, warstwie stwierdzono obecność chromu w ilości od 3,0 do 3,5%. Czas sezonowania nie spowodował przemieszczenia się chromu do głębszych warstw drewna.

Do drewna o wilgotności 28% chrom wniknął na głębokość od 7,0 do 8,0 mm. W drewnie sezonowanym przez 7 dni pierwsza warstwa zawierała 45,7% ogólnej ilości pochłoniętego chromu, w drewnie sezonowanym przez 28 dni — 39,8% i w drewnie sezonowanym przez 56 dni — 37,6%. Przedłużenie czasu sezonowania z 7 do 28 i 56 dni spowodowało zmniejszenie zawartości chromu w pierwszej warstwie i jego penetrację do głębszych warstw. Jednak głębokość wniknięcia chromu zwiększyła się tylko o 1,0 mm (56 dni). Na zbliżoną głębokość chrom wniknął w drewno o wilgotności 50% (od 8,0 do 9,0 mm). W pierwszych warstwach drewna ilość chromu wahała się w granicach od 39,8 do 42,7%. Czas sezonowania wywierał podobny wpływ na dalszą penetrację tego pierwiastka jak przy sezonowaniu drewna o wilgotności 28%.

Miedź. Do drewna o wilgotności 12% miedź wniknęła na głębokość 3,0 mm. Zawartość tego pierwiastka w powierzchniowych warstwach drewna zamykała się w granicach od 69,0 do 70,8% ogólnej ilości. Trzecia warstwa zawierała od 3,2 do 5,2% miedzi. Czas sezonowania drewna nie spowodował zmian w rozmieszczeniu badanego pierwiastka. Do drewna o wilgotności 28% miedź wniknęła na głębokość od 9,0 do 11,0 mm. Zawartość miedzi w powierzchniowych warstwach wahała się od 20,6% do 26,7%. Przedłużenie czasu sezonowania z 7 do 28 i 56 dni spowodowało spadek zawartości tego pierwiastka w powierzchniowej warstwie odpowiednio do 25,6 i 20,6%. Zmalały różnice w zawartości pierwiastka między sąsiednimi warstwami, a w drewnie sezonowanym przez 56 dni zwiększyła się głębokość wnikania z 9,0 do 11,0 mm. Drewno o wilgotności 50% pochłonięło związek miedzi na głębokość od 10,0 do 12,0 mm. Zawartość miedzi w pierwszej warstwie drewna sezonowanego przez 7 dni wynosiła 50,9%, w drewnie sezonowanym przez 28 i 56 dni odpowiednio 39,4 i 29,9%. Przedłużenie czasu sezonowania nasyconego drewna spowodowało zmniejszenie zawartości miedzi w powierzchniowej warstwie drewna. Również zmniejszyły się różnice w zawartości tego

pierwiastka między sąsiednimi, głębiej położonymi warstwami, a w drewnie sezonowanym przez 56 dni zwiększyła się głębokość wniknięcia z 9,0 do 11,0 mm.

Cynk (rys. 1a-c). Podobnie, jak wyżej omówione pierwiastki, cynk również wniknął do drewna o wilgotności 12% na głębokość 3,0 mm (rys. 1a). Zawartość cynku w powierzchniowej warstwie drewna sezonowanego przez 7 dni wynosiła 58,2% ogólnej ilości, w drewnie sezonowanym przez 28 i 56 dni odpowiednio 51,9 i 49,7%. Przedłużenie czasu spowodowało zmniejszenie się zawartości cynku w pierwszej warstwie, lecz nie powodowało jego penetracji do głębiej położonych warstw drewna. W drewno o wilgotności 28% cynk wniknął na głębokość 11,0 mm (rys. 1b). Warstwy powierzchniowe drewna sezonowane przez 7 dni za-



Rozmieszczenie cynku kompozycji I w drewnie o trzech stopniach wilgotności: a — 12%, b — 28%, c — 50%

wierały 16,0% cynku, drewna sezonowanego przez 28 i 56 dni odpowiednio 15,2 i 11,2%. Rozmieszczenie cynku w drewnie o tej wilgotności było zbliżone do równomiernego. W miarę wzrostu odległości od powierzchni badanych warstw, zawartość cynku nieznacznie zmniejszała się. Przedłużenie czasu sezonowania ograniczyło się tylko do zmniejszenia różnic w zawartości jonu między sąsiednimi warstwami. Do drewna o wilgotności 50% cynk wniknął na głębokość od 12,0 do 14,0 mm (rys. 1c). Ilość stwierdzonego cynku w pierwszej warstwie drewna sezonowanego przez 7 dni wynosiła 37,4%, w drewnie sezonowanym 28 i 56 dni — 18,9 i 13,3%. W wyniku penetracji cynku podczas sezonowania zwiększyła się jego głębokość wniknięcia w drewno sezonowane przez 28 dni do 13,0 mm i w drewno sezonowane przez 56 dni do 14,0 mm. Zmniejszyła się również zawartość pierwiastka w warstwach powierzchniowych drewna sezonowanego przez dłuższy okres.

ROZMIESZCZENIE BADANYCH PIERWIASTKÓW MIESZANINY II

Wyniki rozmieszczenia pierwiastków — chromu, miedzi i cynku kompozycji II w drewnie zawiera tabela 2. Uzyskane wyniki rozmieszczenia badanych pierwiastków mieszaniny II nie różnią się w zasadzie od wyników opisanych wyżej, jakie uzyskano przy stosowaniu mieszaniny I.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzono badania nad rozmieszczeniem chromu, miedzi i cynku w zaimpregnowanej strefie drewna mieszaniną I i mieszaniną II wymienionych pierwiastków oraz penetracją tych pierwiastków podczas sezonowania nasyconego drewna. Z badanych parametrów największy wpływ na rozmieszczenie i przemieszczenie pierwiastków w drewnie wywierał stopień jego wilgotności. Do drewna o wilgotności 12% związki badanych pierwiastków wnikły na małą głębokość (3,0 mm). W konsekwencji warstwa powierzchniowa (pierwsza) zawierała od 50,0 do 73,7% ogólnej ilości badanych jonów. Natomiast do drewna o wilgotności 28 i 50% badane mieszaniny związków wnikły na znaczną głębokość (od 7,0 do 14,0 mm). Warstwy powierzchniowe drewna o wilgotności 28 i 50% sezonowanego przez 7 dni zawierały znacznie mniejszą ilość pierwiastków w porównaniu do drewna o wilgotności 12%. Również mniejsze różnice były w zawartości badanych jonów między sąsiednimi warstwami w strefie zaimpregnowanej.

Czas sezonowania nie powodował dalszej penetracji jonów w drewnie o wilgotności 12%. W drewnie o wilgotności 28 i 50% przedłużanie czasu sezonowania z 7 do 28 i 56 dni powodowało przemieszczanie się pier-

Rozmieszczenie badanych pierwiastków w drewnie nasyconym kompozycją II

Czas se- zonowa- nia w do- bach	Nr war- stwy	Ilość pierwiastków w % przy wilgotności drewna:								
		12%			28%			50%		
		Cr	Cu	Zn	Cr	Cu	Zn	Cr	Cu	Zn
7	1	76,6	69,0	40,3	43,4	35,0	15,2	38,2	45,5	29,7
	2	19,4	27,8	32,1	28,2	23,1	12,9	24,3	20,5	19,3
	3	4,0	3,2	20,0	16,6	14,1	11,8	17,7	11,6	10,4
	4	0,0	0,0	7,6	6,0	8,1	11,5	10,2	6,2	11,6
	5			0,0	3,8	6,2	10,2	4,3	4,4	9,2
	6				2,0	4,2	10,0	2,2	3,3	5,5
	7				0,0	2,7	7,6	1,7	3,1	3,6
	8					2,5	6,3	1,4	2,0	3,3
	9					1,8	5,5	0,0	1,8	3,1
	10					1,3	4,5		1,6	2,7
	11					1,0	2,6		0,0	1,6
	12					0,0	1,9			0,0
	13						0,0			
	14									
	15									
28	1	77,2	70,8	48,7	38,0	32,2	13,7	40,2	39,5	23,1
	2	20,8	25,9	31,2	28,7	21,8	11,5	25,3	29,7	20,6
	3	2,0	3,3	13,3	18,1	15,5	10,0	18,1	14,3	13,4
	4	0,0	0,0	6,8	6,5	7,9	9,7	7,3	5,4	7,5
	5			0,0	3,9	6,6	9,6	4,3	3,1	6,3
	6				2,5	4,8	9,4	2,8	2,7	5,7
	7				1,5	4,1	8,7	1,5	1,9	4,6
	8				0,8	2,6	6,8	0,5	1,5	3,7
	9				0,0	2,0	5,6	0,0	1,2	2,8
	10					1,5	4,8		0,7	2,5
	11					1,0	4,3		0,0	2,2
	12					0,0	4,0			2,1
	13						1,9			2,0
	14						0,0			1,9
	15									1,6
56	1	77,2	69,6	48,1	36,6	31,4	12,8	43,2	29,7	12,9
	2	21,3	25,2	33,7	26,2	19,7	12,0	27,7	21,8	11,4
	3	1,5	5,2	14,4	15,2	13,1	11,7	11,0	12,0	10,7
	4	0,0	0,0	3,8	7,8	10,3	11,6	8,4	11,6	9,9
	5			0,0	4,6	7,3	11,0	5,6	7,4	8,0
	6				3,2	5,3	9,3	1,7	4,4	7,6
	7				2,7	4,4	8,4	1,3	3,9	6,7
	8				2,1	3,1	7,1	1,1	3,0	6,6
	9				1,6	2,4	5,1	0,0	2,4	6,1
	10				0,0	1,7	4,6		1,8	6,0
	11					1,3	4,4		1,2	4,9
	12					0,0	2,0		0,8	3,4
	13						0,0		0,0	2,4
	14									1,8
	15									1,6

wiastków z powierzchniowych warstw do warstw głębiej położonych oraz nieznaczne zwiększenie głębokości wniknięcia.

Z trzech badanych pierwiastków mieszanin chrom w zasadzie nie przemieszczał się w drewnie podczas sezonowania, miedź penetrowała do głębiej położonych warstw drewna po dłuższym czasie sezonowania (56 dni). Najlepszą zdolność wnikania, dalszą penetrację w czasie sezonowania, a w konsekwencji prawie równomierne rozmieszczenie w strefie zaimpregnowanej wykazał cynk.

Przedstawione wyniki rozmieszczenia i penetracji podczas sezonowania nasyconego drewna badanych pierwiastków mieszaniny I i mieszaniny II zbliżone są do wyników, jakie uzyskano w badaniach pojedynczych związków chemicznych wymienionych pierwiastków [12].

WNIOSKI

Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

Istotny wpływ na głębokość wnikania, rozmieszczenie badanych pierwiastków w zaimpregnowanej strefie i ich penetracji w czasie sezonowania wywierał stopień wilgotności drewna.

Czas sezonowania nie powodował dalszej penetracji oznaczanych jonów w drewnie o wilgotności 12⁰%. W drewnie o wilgotności 28 i 50⁰% przedłużenie czasu sezonowania powodowało przemieszczanie się pierwiastków z powierzchniowych warstw do warstw głębiej położonych i nieznaczne zwiększenie głębokości wniknięcia.

Chrom nie przemieszczał się w drewnie podczas sezonowania, miedź w niewielkim zakresie penetrowała do warstw głębiej położonych. Najlepsze właściwości penetracji wykazał cynk.

Uzyskane wyniki rozmieszczenia i penetracji trzech badanych pierwiastków mieszaniny I i II są zbliżone do wyników uzyskanych w badaniach z pojedynczymi związkami chemicznymi tych pierwiastków.

LITERATURA

1. D'Ans A. M., Schulze B.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an imprägnierten Holzern. Holz als Roh- u. Werkstoff, 14, 1956.
2. Becker G.: Die Verteilung des Fluors von Schutzsalzen in Nadelholz nach Streichen, Sprüchen und Tauchen. Mitt. der Deut. Gesel. für Holzforschung, 46, 1959.
3. Blew J. O., Toth H. G., Davidson H. L.: Retention and distribution of water-borne preservative in red wood treated at different moisture. AWPA, 64, 1968.

4. Petty J. A., Preston R. D.: Electron probe microanalysis of metals in cell walls of conifer wood treated with preservatives. *Holzforschung*, 22, 1968.
5. PN-75/C-04901 Środki ochrony drewna. Oznaczanie głębokości wnikania w drewno w metodzie smarowania.
6. Rodmann P.: Studies in wood preservation. Pt III. The penetration of the fine structure of wood by inorganic solutions including wood preservatives. *Holzforschung*, 20, 1966.
7. Schulze B., Theden G.: Über des Eindringvermögen von Holzschutzmitteln und dessen Prüfung Gesetzmässigkeiten für Eindringung von Flüssigkeiten in Holz. *Wiss. Abhandl. dt. Materialprüf. Anst.* 3, 1942.
8. Tarociński E.: Badania nad właściwościami grzybo- i owadobójczego preparatu Fungotox FBF i jego przydatnością do dyfuzyjnego nasycenia tarcicy sosnowej. *Prace ITD*, 19, z. 1/2, 1972.
9. Wytwer T.: Badania nad wpływem niektórych czynników na wnikanie środków impregnacyjnych w biel drewna sosny. *Fol. for. pol., ser. B*, 7, 1966.
10. Wytwer T.: Badania nad rozmieszczeniem soli grzybobójczej w nasyconym drewnie sosny. *Zesz. nauk. SGGW, Leśnictwo* z. 12, 1968.
11. Wytwer T.: Rozmieszczenie Fungonitu GF-2 w zaimpregnowanym drewnie świerkowym. *Zesz. nauk. SGGW, Leśnictwo* 18, 1972.
12. Wytwer T.: Mechanizm wnikania nieorganicznych związków grzybobójczych do bielu drewna sosnowego. *Zesz. nauk. SGGW-AR, Rozprawy Naukowe*, nr 47, 1975.

Т. Вытвер

ПРОНИКАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, ЦИНКА И ХРОМА В СОСНОВУЮ ДРЕВЕСИНУ

Резюме

Проведены исследования по прониканию в древесину сосны химических соединений — сульфата меди, сульфата цинка и двуххромовоокислого калия, входящих в состав двух смесей: I и II.

Древесина с тремя степенями влажности (12, 28 и 50%) пропитывалась 10% водными растворами исследуемых составов методом двухкратной обмазки. Припитанная древесина сезонировалась в течение 7, 28 и 56 дней, а затем определялось содержание меди, цинка и хрома в слоях древесины толщиной 1 мм, на глубине проникновения с помощью спектрометра атомной абсорбции модель 300 Перкин-Эльмер.

Размещение определяемых элементов в древесине, а также их дальнейшее проникание во время сезонирования зависели от степени влажности древесины.

T. Wytwer

PENETRATION OF COPPER,
ZINC AND CHROMIUM COMPOUNDS INTO PINE WOOD

S u m m a r y

This investigation was carried out on the penetration into pine wood of some chemical compounds — copper sulphate, zinc sulphate and potassium dichromate, all of them being present in two mixtures: pure for analysis and technical.

Wood with three levels of dampness (12,28 and 50%) was saturated with 10% water solution of the above-mentioned mixtures, with the use of the dilubricant method. The impregnated wood was weathering for 7, 28 and 56 days, then the contents of copper, zinc and chromium was determined in the outer 1 mm, on the depth of the penetration, with the help of the atomic absorption spectrometer, 300 Perkin-Elmer.

Location of the determined chemical elements and their further penetration during weathering depended upon the level of dampness of wood.