

مطالعه تغییرات ساختاری در سطح چوب سپیدار (*Populus alba L.*) تحت تاثیر هوازدگی تسریع شده

کامبیز پورطهماسی

دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

محسن محمدی آچاچلویی و حسین احمدی

دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۳/۰۲/۳۰ - پذیرش مقاله: ۹۳/۰۵/۱۱)

چکیده

هوازدگی عامل اصلی تخریب سطح چوب در فضای باز به شمار می رود. درک این فرآیند در چوب‌های مختلف اهمیت بالایی در حفاظت چوب دارد. با توجه به کاربرد گسترده چوب سپیدار (*Populus alba L.*) در فضای باز، تغییرات ساختاری زیست‌پلیمرهای سطح این چوب تحت تاثیر هوازدگی تسریع شده پس از ۳۰۰ و ۸۰۰ ساعت مورد مطالعه قرار گرفت. میزان کاهش جرم پس از هوازدگی اندازه‌گیری شد. تغییرات ظاهری با استفاده از رنگ سنجی ارزیابی گردید. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری جهت سنجش ساختار شیمیایی و میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه ریخت شناسی سطح به کار گرفته شد. نتایج نشان‌دهنده تغییرات بصری شدید در هر دو مرحله هوازدگی بود که نشان دهنده تولید عوامل رنگساز جدید ناشی از تخریب لیگنین و افزایش گروه‌های کربونیل در سطح است. تخریب در واحد گواپایسیل نسبت واحد سترینجیل در لیگنین بیشتر شناسایی شد. در طول هوازدگی میزان سلولز نیز کاهش یافت. فرآیند تخریب پس از ۳۰۰ ساعت، بیشتر در سلولز آمورف متمرکز شده بود. میزان کاهش جرم نمونه‌ها پس از هوازدگی مؤید فروشست محصولات تخریب از سطح نمونه‌ها بود. تخریب لیگنین در جدایش الیاف سلولزی و شکست زنجیر سلولزی در کوتاه شدن الیاف سطحی چوب مشهود بود.

واژه‌های کلیدی: هوازدگی، چوب، *Populus alba L.*، لیگنین، سلولز.

Study of structural changes in the surface of white poplar wood (*Populus alba L.*) under accelerated weathering

M.Mohammadi Achachlui, Hosein Ahmadi

Faculty of Conservation, Art University
of Isfahan Resources

K.Pourtahmasi

Department of Wood and Paper, Faculty of Natural,
University of Tehran

(Received 20 May 2014, accepted 2 August 2014)

Abstract

Weathering is the main degradation factor of wood surface in open air spaces. Understanding of its mechanism in different woods has a great importance for wood conservation. Regarding to developed application of white poplar wood (*Populus alba L.*) in open air spaces, structural changes of its biopolymers was studied under accelerated weathering after 300 and 800 hours. Mass losses were measured after weathering levels. Aesthetic properties were assessed by colorimetry. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were applied for investigation of chemical and morphological characteristics respectively. Results showed the intensive aesthetic variations after both levels of weathering. It signified the production of new chromophores and increase of carbonyl groups due to lignin decomposition. Degradation of guaiacyl unit detected more severe compared to syringyl unit of lignin. Cellulose content was decreased after weathering procedures. The degradation had been focused in amorphous cellulose after 300 hours. Mass losses data indicated to leaching of degradation products from the surface of weathered wood samples. Defibrillation and fiber fractures confirmed the decomposition of lignin in middle lamella layer and chain scission of cellulose in cell wall due to weathering effects.

Keywords: weathering, wood, *Populus alba L.*, lignin, cellulose.

E-mail of corresponding author: Mohsen.mohammadi@au.ac.ir.

مقدمه

هوازدگی صدمه فیزیکی یا شیمیایی و تغییر رنگ سطح چوب در اثر نور و تاثیرات تغییرات رطوبت نسبی هوا بر سطح چوب است [۱]. در محیط‌های غیرمرطوب هوازدگی عامل اصلی تخریب ناشی از محیط محسوب می‌شود [۲]. این فرآیند از طریق اکسایش نوری سطح مواد آلی صورت می‌گیرد که در نور خورشید با تابش ماورابنفش به شدت تسریع و تشدید می‌گردد. چوب ماده‌ای آلی، طبیعی، جامد، متخلخل، فیبری شکل و دارای ساختمان یاخته‌ای سازمان یافته است که هرسونایکسان و ناهمگن بوده و از اجزای اصلی سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین تشکیل شده و از درختان و درختچه‌ها به دست می‌آید [۳]. اجزای شیمیایی تشکیل‌دهنده چوب در لایه‌های متفاوت و با نسبت‌های متفاوت در یاخته‌های تشکیل‌دهنده چوب قرار می‌گیرند و به طور کلی سلولز اسکلتی است که سایر مواد شامل همی‌سلولزها و لیگنین به عنوان ماتریس و پوسته غلاف آن را در بر گرفته‌اند. [۴]. همی‌سلولزها پلی‌ساکاریدهایی شاخه دار با درجه بسپارش پایین متشکل از واحدهای پنتوز و هگزوز و سلولز پلی‌ساکاریدی خطی با پیوندهای $D-\beta$ گلوکوپیرانوزی با درجه بسپارش بالا که در بعضی نقاط دارا بخش‌های بلورین است در حالی که لیگنین پلیمر بسیار پیچیده آروماتیک، آمورف و واجد واحدهای ساختاری فنیل پروپان است [۵]. تخریب نوری شدید لیگنین توسط نور ماورابنفش در نهایت موجب جدا شدن الیاف از سطح تحت تاثیر فرسایش در طول زمان می‌گردد [۶]. مهم‌ترین فاکتورهای موثر در هوازدگی چوب شامل نور، تغییرات رطوبتی و عوامل فرساینده محیط است که در این میان نور مهم‌ترین عامل تاثیرگذار در فرآیند هوازدگی محسوب می‌شود [۷]. طیف ماورای بنفش موجود در نور خورشید (UV) عامل اصلی تغییرات فتوشیمیایی و مهم‌ترین عامل موثر در فرآیند هوازدگی چوب است [۸]. نور UV، با توجه به ویژگی‌ها و بخصوص دانسیته چوب، موجب تخریب آن شده [۹] و پس از فرسایش این بخش و

از بین رفتن آن، سطح زیرین چوب دچار تخریب می‌گردد [۱۰]. علاوه بر فرسایش سطح توسط محیط، گسترش ترک‌ها، بیرون زدگی الیاف، تغییر رنگ، ایجاد گسیختگی و جدایش الیاف از تاثیرات هوازدگی به شمار می‌روند [۱۱]. نزدیک به دو قرن از آغاز تحقیقات مدون در زمینه تغییرات سطح چوب در فضای باز می‌گذرد. Berzelius در سال ۱۸۲۷م پس از بررسی ساختارهای شیمیایی سطح چوب هوازده دریافت که این سطح غنی از سلولز است که این امر نشانگر تخریب و خروج لیگنین از سلول‌های سطح چوب بود [۱۲]. این تخریب در سه مرحله رخ می‌دهد: ابتدا تغییرات ساختاری آرام در همی سلولز سطح ایجاد شده و در دو مرحله بعدی تخریب لیگنین و سلولز شروع می‌شود [۱۳]. Zahri و همکاران پس از تاثیر ۲۱۶ ساعت UV بر چوب بلوط اروپایی دریافتند که ۶۰٪ ترکیبات فنولیک مواد استخراجی چوب کاهش یافته و این فرآیند موجب تغییر رنگ چوب گشته است [۱۴]. بررسی ویژگی‌های زیبایی شناختی چوب‌های ملز و نراد نیز پس از هوازدگی گویای تغییر در میزان براقیت علاوه بر تغییر رنگ بوده است [۱۵]. این تغییر رنگ فرآیندی سطحی است و تا عمق ۰/۵ - ۲/۵ میلی‌متر از سطح چوب رخ می‌دهد [۱۶]. مطالعه بر روی تاثیر UV در بعضی چوب‌های سوزنی برگ و پهن برگ نشان داده است که تغییر رنگ ناشی از تاثیر UV همبستگی خوبی با تخریب لیگنین و افزایش گروه‌های کربونیل دارد [۱۷]. بررسی سطوح چوب‌های کاج و افرا پس از هوازدگی نشان داده است که کتون‌های متقارن در لیگنین کاهش می‌یابند ولی سلولز تا حد زیادی در ابتدا بدون تغییر باقی می‌ماند. براقیت سطح چوب نیز در هر دو نمونه پس از هوازدگی کاهش می‌یابد [۱۸]. تاثیر UV در سطح چوب باعث فوتواکسیداسیون و تشکیل هیدروپراکسیدها می‌شود و در نتیجه آن سطح تخریب شده و گروه‌های کربونیل بیشتری شکل می‌گیرند [۱۹]. مطالعه گروه‌های کربونیل و لیگنین با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز این موارد را تصدیق

pro) و لامپ UVa (Vilber-Lourmat T-15L) بین طول موج ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر، و ۸ دقیقه پاشش آب همزمان با تاثیر نور بود. فرآیند هوازدهی مصنوعی در دو سطح ۳۰۰ و ۸۰۰ ساعت اعمال شد و تغییرات، مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از فرآیند هوازدهی نمونه‌ها در آون خشک شده و توزین گشتند. درصد کاهش جرم نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد. (رابطه ۱)

$$\% \text{ کاهش جرم} = \frac{\text{وزن خشک پس از هوازدهی} - \text{وزن خشک قبل از هوازدهی}}{\text{وزن خشک قبل از هوازدهی}} \times 100$$

برای سنجش تغییرات رنگی در سطح نمونه های مورد مطالعه از دستگاه رنگ سنج ساخت شرکت Salutron کشور آلمان، مدل Colortector Alpha و سامانه رنگی CIE L*a*b استفاده شد. در هر نمونه پنج نقطه مورد سنجش قرار گرفت و میانگین آن‌ها محاسبه شد. تغییرات رنگی ایجاد شده در نمونه های مختلف نیز با استفاده از رابطه زیر [۲۶] محاسبه گشت:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta b^2 + \Delta a^2)^{1/2} \quad (2)$$

در این رابطه Δa ، Δb ، ΔL و ΔE به ترتیب نشانگر تفاوت مولفه‌های قرمز(+)/سبز(-)، زرد(+)/آبی(-)، تیرگی/روشنی (صفر تا صد) و تفاوت رنگی کل هستند.

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)) جهت مطالعه ساختاری، با استفاده از دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم افزار OMNIC، مجهز به PIKE MIRacle attenuated total reflectance (ATR) با سطح آنالیزور کریستال ZnSe و به روش انعکاس کل تضعیف شده، انجام گردید. نمونه‌ها در محدوده 650 cm^{-1} الی 4000 cm^{-1} مورد آنالیز قرار گرفتند و در ناحیه اثر انگشت (650 cm^{-1} الی 1800 cm^{-1}) مورد ارزیابی قرار گرفتند. و طیف‌ها حاصل ۳۲ پیمایش با رزولیشن 4 cm^{-1} بودند. پس از هر آنالیز،

کرده است [۲۳-۲۰]. بررسی ترکیب مدل لیگنین در تخریب نوری ناشی از UV نشان‌دهنده تشکیل رادیکال‌های مختلف در طول تخریب نوری چوب بوده است [۲۴]. نور ماورای بنفش تاثیر تخریبی بر سلولز نیز دارد که در این زمینه رادیکال‌های آزاد به عنوان عامل واسطه اهمیت پیدا می‌کنند [۲۵]. فرآیندهای تخریبی ناشی از هوازدهی هرچند سطحی هستند ولی در طول زمان و بخصوص در آثار تاریخی چوبی که در معرض عوامل محیطی و در فضای باز قرار دارند ممکن است موجب آسیب‌های جبران ناپذیری گردند. درک مناسب تخریب یک گونه چوب اهمیت بالایی در انتخاب بهینه فرآیندهای حفاظتی دارد. در این پژوهش با توجه به کاربرد زیاد چوب سپیدار (*Populus alba L.*) در ساختارهای موجود در فضاهای باز در ایران، تخریب ناشی از هوازدهی در آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

جهت آزمون، نمونه‌ها (با یک تکرار جهت هر مرحله از هوازدهی تسریع شده) در ابعاد $5 \times 75 \times 150$ میلی متر از چوب سپیدار (*Populus alba L.*) در حالت تعادل محیطی و فاقد عیب برش داده شدند. برای سنجش وزن خشک اولیه، نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 گرم (Sartorius LA230 S) توزین گشته و وزن اولیه آن‌ها ثبت و سپس در دمای 103 ± 2 درجه سانتیگراد در آون (OSK EEZ-14S) به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شدند. پس از اطمینان از خشک شدن و ثبات وزنی (از طریق توزین های متوالی)، وزن خشک آن‌ها اندازه‌گیری گردید و جهت کلیماتیزه کردن، یک هفته در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و ۶۵٪ رطوبت نسبی قرار داده شدند. سپس برای هوازدهی، نمونه‌ها در محیطی با دمای دیواره 50 ± 60 و رطوبت نسبی ۵۰٪ قرار گرفتند. هوازدهی نمونه‌ها شامل ۱۰۲ دقیقه تابش نور با استفاده از لامپ Xenon (OSRAM Powerstar HQI-BT 400w/d)

شیمیایی بخصوص در لیگنین عامل اصلی تغییر رنگ



شکل ۱. نمونه های چوب مورد مطالعه: شاهد (راست)، ۳۰۰ ساعت هوازده (وسط) و ۸۰۰ ساعت هوازده (چپ).

محسوب می شود [۲۹]. هر چند نور UV چندان در چوب نفوذ نمی کند ولی موجب تخریب لیگنین در سطح می شود و محصولات تخریب به عنوان عوامل رنگزا عمل می کنند [۳۰] که می توان به ترکیباتی چون اورتو و پارا کینون [۳۱] و کاتکول [۳۲] و افزایش گروه های کربونیل و کینوئید مشتق شده از لیگنین [۳۳] اشاره کرد. پس از مرحله اول هوازدهگی (۳۰۰ ساعت) شدت این تغییرات در مرحله دوم (۸۰۰ ساعت) ادامه یافته ولیکن سرعت افزایش تیرگی و قرمزی کمتر شده در صورتی که زرد شدگی تقریباً به همان نسبت ادامه یافته است. البته تغییر در میزان تیره شدن سطح نسبت به سایر مولفه ها بیشتر است. تغییرات به سمت زرد و سپس قهوه ای شدن از تجزیه لیگنین در سطح ناشی می شود [۳۴]. البته تیره شدن چوب در فضای باز در کوتاه مدت، پیش از این نیز گزارش شده است [۲۳]. این تغییرات بصری نشانگر عوامل رنگساز جدیدی است که در سطح تولید شده اند.

طیف سنجی

برای مطالعه تغییرات ساختاری سطح نمونه ها در اثر هوازدهگی حالت جذب IR در طیف سنجی به کار گرفته شد. طیف های FTIR نمونه های شاهد و هوازده در شکل ۲ نشان داده شده اند.

دستگاه با طیف هوا به عنوان زمینه، کالیبره می گردید. شدت نوارهای جذبی از طریق محاسبه مساحت پیک با استفاده از نرم افزار OMNIC 6.1a انجام شد.

شاخص های مربوط به ساختارهای چوب از طریق محاسبه نسبت های I₁₅₀₇/I₈₉₆ به عنوان شاخص تغییرات لیگنین [۲۷]، I₁₇₄₄/I₁₁₅₈ به عنوان شاخص کربونیل، I₁₄₂₀/I₈₉₆ به عنوان شاخص بلورینگی سلولز و I₁₂₆₃/I₁₃₃₉ به عنوان نسبت گویاسیل به سرینجیل در لیگنین [۲۸] مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای ارزیابی سطح نمونه ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. برش های کوچک (۵×۵ میلی متر) نمونه ها پس از پوشش دهی طلا، با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی ساخت کمپانی TESCAN جمهوری چک مدل VEGAII مورد مطالعه قرار گرفتند.

نتایج و بحث

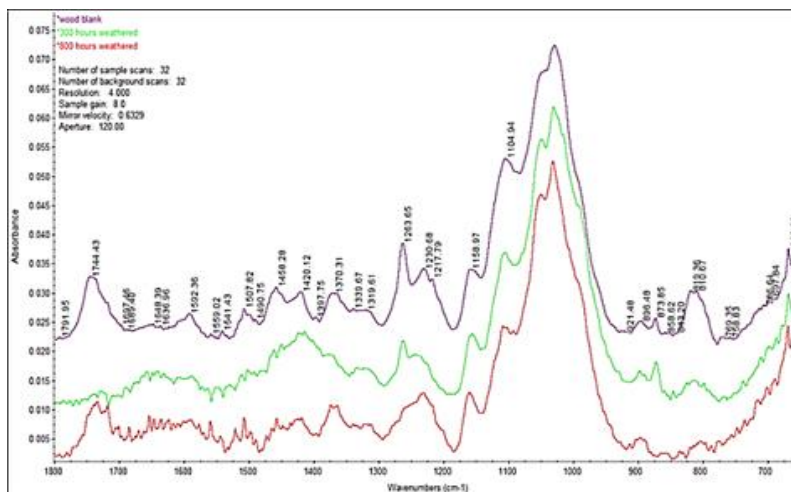
رنگ سنجی

تفاوت های رنگی سطح نمونه های شاهد و هوازده چوب در جدول ۱ نشان داده شده است. این داده ها نشان می دهند که مولفه های مورد سنجش، در طول هوازدهگی دچار تغییرات قابل توجهی گردیده اند که در سطح نمونه ها کاملاً محسوس است (شکل ۱).

جدول ۱. اختلاف مولفه های رنگ سنجی در سطح نمونه ها.

نمونه ها	ΔL	Δa	Δb	ΔE
شاهد- هوازده ۳۰۰	۲۵/۶۲	-۳/۶۰	-۱/۸۶	۲۵/۹۴
شاهد- هوازده ۸۰۰	۳۳/۰۴	-۴/۹۴	-۳/۹۶	۳۳/۶۴
هوازده ۳۰۰-۸۰۰	۷/۴۲	-۱/۳۴	-۲/۱	۷/۸۰

مولفه روشنی/تیرگی (ΔL) نشانگر کاهش قابل توجه در روشنی یا افزایش در تیرگی نمونه هاست. هوازدهگی موجب افزایش قرمزی (Δa) و زردی (Δb) سطح نیز گشته است. به طور کلی تخریب نوری و تغییر ترکیب



شکل ۲. طیف های مادون قرمز نمونه های شاهد (بالا) و هوازده: ۳۰۰ ساعت (وسط) و ۸۰۰ ساعت (پایین) در محدوده $1800-650 \text{ cm}^{-1}$.

ساختارهای با وزن مولکولی پایین تر می گردد. این شکست ساختاری موجب افزایش باندهای O-H و C-O می شود که افزایش جذب آن ها را در پی دارد. ادامه فرآیند هوازدهگی تخریب این گروه ها و فروشست آن ها را توسط آب به دنبال دارد که موجب کاهش جذب می شود.

تخریب و فروشست در نوارهای جذبی مربوط به همی سلولزها نیز دیده می شود چرا که نوارهای جذبی 819 cm^{-1} مربوط به همی سلولزها و C-H آروماتیک [۳۹] و 1744 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C=O در گروه استیل و گروه کربوکسیلیک غیرمزدوج و استرهای آن ها در زایلان [۴۰] و همچنین ارتعاش کششی کربونیل در کتون های غیر مزدوج و آلدئیدهای آزاد موجود در لیگنین دانسته شده و به عنوان شاخص جهت سنجش گروه های کربونیل [۴۱]. افت زیادی پیدا کرده اند. جذب های مربوط به ساختارهای پلی فنولیک لیگنین نیز در اثر هوازدهگی دچار افت چشمگیری شده اند که تخریب ساختاری لیگنین و کاهش آن را در سطح تایید می کند. این نوارهای جذبی در 1104 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل درون صفحه ای C-H آروماتیک [۴۲]، 1230 cm^{-1} و 1263 cm^{-1} ناشی از C-O کششی و حلقه گواپاسیل در لیگنین [۴۳]، 1339 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C-O در حلقه سیرینجیل [۲۸]، 1459 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل

هرچند سلولز در ماتریسی از لیگنین قرار دارد و دسترسی به آن پایین است ولی تخریب سلولز نیز در نتایج دیده می شود. نوار جذبی 668 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه ای در سلولز [۲۸] در طول هوازدهگی در نمونه ها افت نموده است. این مساله نشانگر کاهش جذب سلولز و در نتیجه کاهش میزان سلولز در سطح چوب است. همچنین جذب های 1420 cm^{-1} ناشی از ارتعاش تغییر شکل C-H درون صفحه ای سلولز [۳۵]، 896 cm^{-1} در اثر ارتعاش تغییر شکل C₁-H [۲۷] و ارتعاش کششی نامتقارن سلولز [۳۶]، 1158 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پل C-O-C در سلولز و همی سلولزها [۳۷] و 1029 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی متقارن C-O در سلولز و همی سلولزها [۲۸] و ارتعاش تغییر شکل درون صفحه ای C-H آروماتیک [۳۸] پس از هوازدهگی کاهش یافته اند که موید کاهش میزان سلولز در اثر تخریب نوری و هوازدهگی است. البته شانه پیک در 1050 cm^{-1} ناشی از باندهای مشترک O-H و C-O در سلولز و همی سلولزها [۲۸] و 1370 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل C-H درون صفحه ای متقارن در پلی ساکاریدها پس از ۳۰۰ ساعت هوازدهگی کمی افزایش یافته ولی پس از ۸۰۰ ساعت هوازدهگی کاهش یافته اند. در واقع تخریب سلولز موجب شکست زنجیر و تشکیل

بررسی نموده‌اند ولی کاهش جذب کربونیل در طیف‌های مورد مطالعه نشانگر فروشست ساختاری تحت تاثیر پاشش آب است. تخریب فتوشیمیایی موجب شکست پیوند $C=C$ در مجاورت گروه‌های کربونیل می‌گردد و محصولات این تخریب وزن مولکولی پایینی داشته و در آب محلول‌اند و به راحتی می‌توانند آبشویی شوند [۴۲]. داده‌های مربوط به میزان کاهش جرم نمونه‌ها پس از هوازگی [جدول ۳]، کم شدن اجزای تشکیل دهنده چوب پس از هوازگی را تایید می‌کند. در واقع کاهش ۰/۰۶٪ پس از ۳۰۰ ساعت هوازگی و ۱/۰۶٪ پس از ۸۰۰ ساعت هوازگی در اثر هوازگی که فرآیندی سطحی است قابل توجه خواهد بود.

جدول ۳. میزان کاهش جرم در نمونه‌های هوازده.

هوازگی	وزن اولیه g	وزن ثانویه g	کاهش جرم٪
۳۰۰ ساعت	۱۹/۸۹	۱۹/۷۷	۰/۶۰
۸۰۰ ساعت	۱۹/۳۰	۱۹/۰۹	۱/۰۹

شاخص تغییرات لیگنین نیز در طول فرآیند هوازگی دچار کاهش شده است. به طور کلی تاثیر هوازگی موجب تخریب شدید لیگنین و کاهش جذب آن در ۱۵۰۷ می‌گردد [۴۷]. هرچند کاهش جذب در ۸۹۶ گویای تخریب پلی‌ساکاریدها در نمونه هوازده است ولیکن سرعت بالاتر تخریب لیگنین موجب کاهش این شاخص می‌گردد چرا که تحت تاثیر نور ماورابنفش، لیگنین سریعتر دچار تخریب می‌شود [۴۸]. تخریب نوری موجب جدایش باندهای کربن-کربن مجاور گروه‌های کربونیل آلفا در لیگنین می‌شود. این فرآیند از طریق مکانیزم نوریش I رخ می‌دهد. این گروه کربونیل انرژی را جذب نموده و آن را به اتصال اتری بتا آریل انتقال می‌دهد که این امر باعث شکست باند اتری و تولید رادیکال‌های کربن و رادیکال‌های فنولیک می‌گردد [۲۵]. همچنین نوار جذبی ۱۶۵۲ ناشی از ارتعاش کششی $C=O$ در کتون‌های مزدوج آروماتیک یا

C-H (نامتقارن) و اسکلت آروماتیک [۲۰ و ۲۱]، 1507 cm^{-1} به عنوان شاخص لیگنین، ناشی از ارتعاش کششی $C=C$ در ساختار آروماتیک حلقه بنزن [۴۴] و 1592 cm^{-1} مربوط به اتصال‌های غیراشباع $C=C$ در حلقه آروماتیک لیگنین [۴۵] دیده می‌شوند. البته شدت جذب در 1648 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی $C=O$ مزدوج همراه با یک حلقه آروماتیک [۳۵] در هر دو مرحله هوازگی افزایش یافته است. با کاهش در 1507 cm^{-1} ، جذب در 1648 cm^{-1} افزایش می‌یابد زیرا شدت این دو نوار جذبی با هم ارتباط دارد و تخریب لیگنین باعث ایجاد گروه‌های کربونیل جدید می‌گردد [۳۷]. شاخص‌های طیفی مورد مطالعه بر اساس نسبت شدت‌های جذب در هر طیف در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲. شاخص‌های طیفی نمونه‌های شاهد و هوازده.

نمونه	I_{1744}/I_{1158}	I_{1507}/I_{896}	I_{1283}/I_{1339}	I_{1420}/I_{896}
شاهد	۲/۰۶	۱/۱۱	۲۶/۳۳	۱/۸۹
۳۰۰ س	۰/۲۵	۰/۷۳	۹/۲۵	۰/۶۱
۸۰۰ س	۰/۱۶	۰/۲۶	۱/۲۳	۱/۳۶

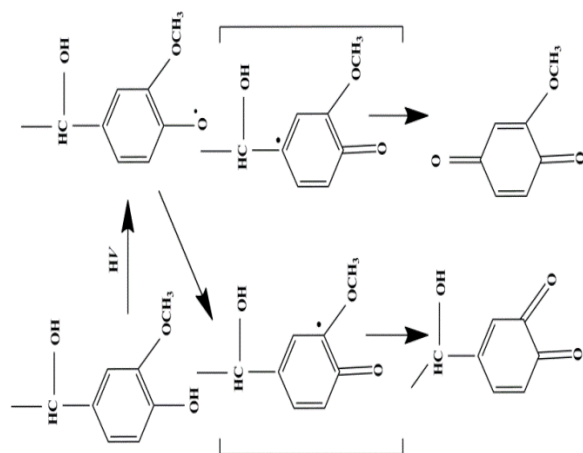
شاخص کربونیل در چوب نیز در طول فرآیند هوازگی کاهش یافته است. تاثیر نور ماورا بنفش موجب تخریب ساختاری پلی‌ساکاریدها [۴۶] و لیگنین می‌گردد [۲۳] که این امر تولید گروه‌های جدید کربونیل و در نتیجه افزایش قابل توجه جذب کربونیل را در طول تابش به همراه خواهد داشت [۲۱]. در واقع جذب ارتعاش کششی $C=O$ در طول تابش به آرامی پهن‌تر شده و به اعداد موجی کمتر شیف‌ت پیدا می‌کند [۴۰]. هرچند پیدایش شانه پیک در ۱۷۳۳ در نمونه‌های هوازده مشاهده می‌شود اما فرآیند هوازگی و ادامه آن کاهش شاخص کربونیل را در پی داشته است زیرا در تحقیقاتی که بر افزایش جذب کربونیل تاکید داشته‌اند، تخریب چوب را تنها تحت تاثیر نور

بلورینگی نشانگر افزایش قابل توجهی است. زیرا کاهش اولیه در شاخص بلورینگی سلولز در فرآیند هوازدهی به دلیل شکست زنجیره پلی ساکاریدهاست که موجب تشکیل رادیکال‌های آلکوکسی در موقعیت های C₁ و C₄ در زمان جذب انرژی تابش توسط باندهای گلیکوزیدی می شود ولی پس از مدتی این شاخص تقریباً ثابت می ماند زیرا لیگنین و محصولات تخریب آن باعث حفاظت سلولز در برابر تخریب نوری می شوند، زیرا انرژی باقی مانده در سلولز به جای اینکه پراکنده شود می تواند در یک گروه داخلی اصلی مانند یک گروه آروماتیک در لیگنین متمرکز شود [۵۳] ولیکن با فروشست محصولات تخریب لیگنین از سطح، سلولز دوباره تحت تاثیر تخریب نور قرار می گیرد که این فرآیند در سلولز آمورف متمرکز می گردد چرا که سلولز بلوری از ثبات بیشتری نسبت به سلولز آمورف برخوردار است [۳۵ و ۵۴]. در نتیجه با تخریب بیشتر سلولز آمورف نسبت به سلولز بلوری، شاخص بلورینگی در میزان کلی سلولز افزایش می یابد.

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی

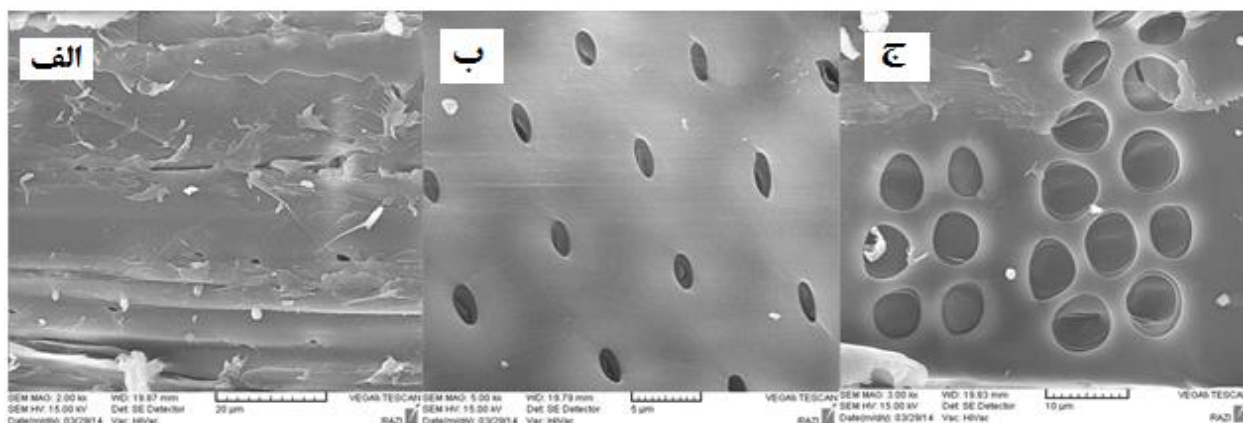
ویژگی های ریخت شناسی سطح نمونه های شاهد و هوازده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. در نمونه شاهد الیاف چوب در کنار یکدیگر قرار داشته و هیچ تخریب اساسی، شکست و یا جدایش را نشان نمی دهد (شکل ۴ الف) و بافت فیبر از نظر فیزیکی در وضعیت سالمی قرار دارد. منافذ هاله ای در سطح دیده می شود (شکل ۴ ب). منافذ بین آوند-پارانشیم نیز مدور، درشت و به شکل متناوب آرایش یافته اند (شکل ۴ ج). منافذ کاملاً سالم اند و شکست و یا ترکی در آنها دیده نمی شود. در نمونه های شاهد الیاف سطح چوب سالم و یکپارچه آرایش یافته اند. این امر نشان دهنده عدم تخریب سلولز و لیگنین در دیواره سلولی و لیگنین در تیغه بین سلولی است.

کربونیل مزدوج (آریل کتون) [۲۸]، پس از ۸۰۰ ساعت هوازدهی در طیف نمونه دیده می شود. تشکیل و یا تشدید این نوارهای جذبی در نتیجه تشکیل ساختار کینوئید که حاوی گروه های C=O جدید هستند رخ می دهد [۳۴]. از طرف دیگر نسبت واحد گویایسیل به واحد سرینجیل نیز در نمونه های هوازده کاهش قابل توجهی را نشان می دهد. این مساله گویای تخریب شدیدتر واحد گویایسیل در لیگنین است. تخریب نوری لیگنین موجب تشکیل رادیکال های آزاد و در نتیجه شکست زنجیر و افزایش زردی می شود که یکی از آنها رادیکال گویایاکوکسی است که به ساختار کینوئید (شکل ۳) تبدیل می شود [۴۹] و یکی از دلایل اصلی تغییرات رنگی در سطح به شمار می رود [۵۰].



شکل ۳. تشکیل ساختارهای اورتو و پارا کینوئید [۲۵].

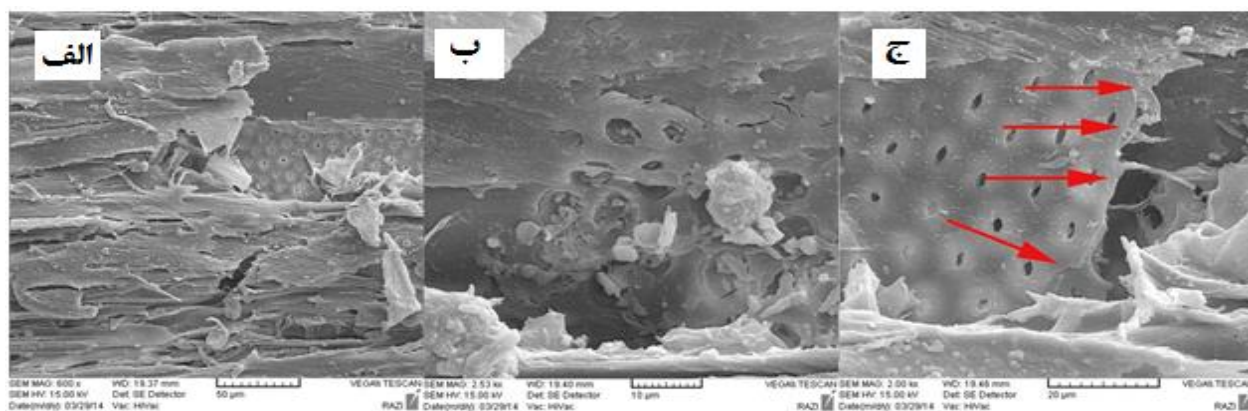
شاخص بلورینگی سلولز پس از ۳۰۰ ساعت هوازدهی دچار کاهش زیادی شده است. در مرحله اول هوازدهی، تخریب نوری موجب تشکیل رادیکال های آلکوکسی و همچنین کاهش گروه های OH واحدهای مونومری سلولز و شکست حلقه پیرانوزی و کاهش ثبات همی سلولز و سلولز آمورف می شود [۵۱]. این شکست به صورت انتخابی در گروه های هیدرکسیل در نقاط C-2 و C-3 در زنجیره سلولزی رخ می دهد و ۲.۳ دی آلدئید در طول زنجیر تولید می کند [۵۲]. پس از ۸۰۰ ساعت شاخص



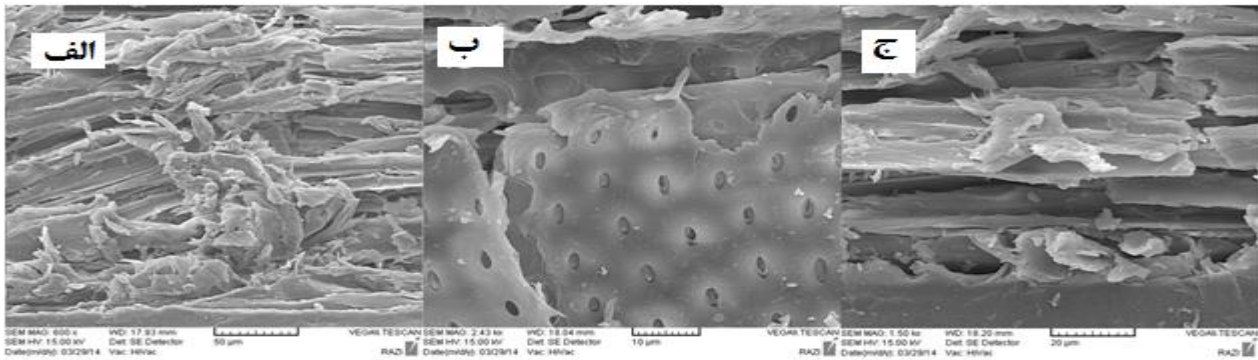
شکل ۴. سطح چوب سپیدار بدون هوازدگی: (الف) فیبرهای سطح چوب در نمونه شاهد، (ب) منافذ بین آوندی در نمونه شاهد و (ج) منافذ بین آوند-پارانسیم.

دنبال دارد که در سطح نمونه‌ها مشهود است. ترک‌ها و تاثیرات فرساینده ناشی از فروشست ساختاری در منافذ بین آوند-پارانسیم مشهود است (شکل ۵ ب). همچنین جدایش در منافذ بین آوندی در تصاویر دیده می‌شود (شکل ۵ ج) این امر نیز نشانگر تخریب سلولز در ساختار سطح چوب است و تایید کننده نتایج حاصل از طیف سنجی است. حضور ریزحفرات (microvoids) در این شکل در مقایسه با نمونه شاهد (شکل ۵) جالب توجه و شاید ایجاد این ریزحفرات ناشی از کاهش لیگنین است.

بررسی سطح پس از ۳۰۰ ساعت هوازدگی نشان دهنده شکست الیاف در طول است که گویای شکست زنجیر پلیمری سلولز و تخریب آن است. از آنجایی که سلولز بیشتر در دیواره سلولی متمرکز است در نتیجه تخریب ساختاری آن شکست طولی الیاف سطحی را به دنبال داشته است. بعلاوه شکاف‌هایی در بین الیاف و در راستای طولی آن‌ها نیز دیده می‌شود (شکل ۵ الف). این مساله تخریب لیگنین را تایید می‌کند چرا که لیگنین به عنوان عامل چسباننده الیاف سلولزی در ساختار چوبی عمل می‌کند و بیشتر در دیواره بین سلولی متمرکز است. تخریب لیگنین در تیغه بین سلولی ایجاد شکاف در بین الیاف را به



شکل ۵. تخریب مورفولوژیکی چوب (الف) پس از ۳۰۰ ساعت هوازدگی تسریع شده: شکست و شکاف بین الیاف، (ب) فرسایش منافذ بین آوند-پارانسیم و (ج) جدایش در منافذ بین آوندی.



شکل ۶ تخریب مورفولوژیکی چوب (الف) پس از ۸۰۰ ساعت هوازدگی تسریع شده: جدایش بین الیاف، (ب) شکست الیاف و (ج) تخریب منافذ و شکست الیاف.

فرآیند فرسایش سطح را به همراه خواهد داشت و پس از آن نواحی سالم زیرین تحت تاثیر قرار خواهند گرفت.

نتیجه گیری

مطالعه تغییرات سطح نمونه‌ها نشان داد که هوازدگی موجب تغییرات بصری زیادی در سطح چوب *P. alba* می‌گردد که با ادامه هوازدگی این تغییرات بیشتر می‌شود. تیرگی نمونه‌ها پس از هر دو مرحله هوازدگی به میزان زیادی افزایش یافت و قرمزی و زردی سطح نیز بیشتر شد که نشانگر تشکیل عوامل رنگساز جدید در سطح نمونه‌ها از جمله ترکیباتی چون اورتو و پاراکینون و کاتکول است. در طول هوازدگی همی سلولز سریع‌تر دچار تخریب گشته است. تخریب نوری موجب شکست زنجیر سلولزی و تشکیل محصولات با وزن مولکولی پایین‌تر گردیده که توسط آب دچار فروشست شده‌اند. البته تخریب لیگنین نسبت به سلولز بیشتر بود. تخریب رادیکالی لیگنین موجب تشکیل گروه‌های جدید کربونیل ساختاری و ترکیبات کینوئید شده که به عنوان عامل رنگساز عمل نموده و موجب تغییرات بصری گشته‌اند. تخریب بیشتر واحد گویایسبیل نسبت به سرینجیل که تشکیل رادیکال گویایاکوکسی و سپس ساختار کینوئید را در پی دارد، این امر را تایید می‌کند. بعلاوه کاهش جرم ۰/۶٪ پس از ۳۰۰ ساعت هوازدگی و ۱/۰۹٪ پس از ۸۰۰ ساعت هوازدگی،

پس از ۸۰۰ ساعت هوازدگی جدایش شدیدی در بین الیاف تشکیل دهنده سطح چوب دیده می‌شود. تخریب لیگنین ابتدا موجب افت یکپارچگی الیاف در کنار یکدیگر شده و پس از فروشست محصولات تخریب آن الیاف به شدت دچار جدایش شده‌اند که این امر به هم ریختگی الیاف را در پی داشته است (شکل ۶ الف). این مساله در این نمونه نسبت به نمونه‌هایی که ۳۰۰ ساعت تحت هوازدگی قرار داشتند شدیدتر بوده است. جدایش در دیواره منافذ آوندی نیز به شکل شدیدتری است به گونه‌ای که در بعضی قسمت‌ها تخریب کامل منافذ دیده می‌شود (شکل ۶ ب).

ترک‌های موجود در سطح و همچنین شکست طولی الیاف در این نمونه نیز گویای شکست زنجیر سلولزی است. الیاف کوتاه و به صورت شکسته دیده می‌شود. همچنین شکست‌های زیادی در ریزساختار الیاف سطح نمونه مشاهده می‌گردد (شکل ۶ ج). این مساله اکسیداسیون سلولز و ایجاد محصولات با وزن مولکولی پایین‌تر را تایید می‌کند که در ادامه فرآیند تحت تاثیر آب دچار فروشست می‌شوند. البته جدایش الیاف سطح نمونه نسبت به شکست‌های طولی الیاف شدیدتر است. این مساله تخریب بیشتر و سریع‌تر لیگنین را نسبت به سلولز نشان می‌دهد که تایید کننده نتایج مربوط به طیف‌سنجی است. ادامه این

- material degradation caused by acid rain, American Chemical Society, Washington DC (1986)310–331.
8. D. N. S. Hon, G. Ifju and W. C. Feist, *Characteristics of free radicals in wood*, Wood and Fiber Science, 12(2)(1980)121–130.
 9. Y. Kataoka and M. Kiguchi, *Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy*, Journal of Wood Science, 47(2001)325-327.
 10. B. Ridout, *Timber Decay in Buildings: The Conservation Approach to Treatment*, Routledge, London (2000)32.
 11. R. S. Williams, *Weathering of Wood*, In: Roger M. Rowell (Ed), Handbook of wood chemistry and wood composites, CRC Press, Boca Raton (2005)139-186.
 12. W.C. Feist, *Outdoor wood weathering and protection*. In: R.M. Rowell, R.J. Barbour (Eds.), Archaeological wood: properties, chemistry, and preservation, American Chemical Society, Washington DC (1990)263–298.
 13. H. Derbyshire, E.R. Miller and H. Turkulin, *Assessment of wood photodegradation by microtensile testing*. Drvna Industrija, 46(3) (1995)123–132.
 14. S. Zahri, C. Belloncle, F. Charrier, P. Pardon, S. Quideau and B. Charrier, *UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (Quercus petraea and Quercus robur)*, Applied Surface Science, 253(2007) 4985–4989.
 15. T. Schnabel, B. Zimmer and A. J. Petutschnigg, *on the modelling of color changes of wood surfaces*, European Journal of Wood Products, 67(2009)141–149.
 16. W.C. Feist and D. N. S. Hon, *Chemistry of weathering and protection* In: Rowell, R.M. (Ed), The Chemistry of Solid Wood, American Chemical Society, Washington DC (1984)401-451.
 17. K. K. Pandey, *Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood*, Polymer Degradation and Stability, 90(2005)9-20.
 18. P. Filson, B. E. Dawson-Andoh and L. Matuana, *Colorimetric and vibrational spectroscopic characterization of weathered surfaces of wood and rigid* نشانگر فروشست محصولات تخریب لیگنین و سلولز و کاهش ساختاری سطح چوب است. جدایش الیاف سلولزی در نتیجه تخریب لیگنین در دیواره بین سلولی در سطح نمونه ها دیده می شود. شکست های طولی الیاف نیز گویای کوتاه تر شدن زنجیر سلولزی در دیواره سلولی است. این تغییرات پس از ۸۰۰ ساعت هوزدگی بسیار شدیدتر است به گونه ای که به هم ریختگی ساختاری در سطح به میزان زیادی رویت می شود. به طور کلی تخریب نوری و فروشست توسط آب موجب تخریب ساختاری شدید در چوب گشته و تغییرات بصری زیادی به همراه داشته است.
- ### مراجع
۱. پارسا پزوه داود، دوست حسینی کاظم و میرشکرایی سیداحمد، علوم و صنایع چوب و کاغذ جلد پانزدهم از فرهنگ کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران (۱۳۸۱) ۱۳۲.
 2. J. A. Owen., N. L. Owen and W. C. Feist, *Scanning electron microscope and infrared studies of weathering in Southern pine*, Journal of Molecular Structure, 300(1993)105- 114.
 ۳. پارسا پزوه داود، تکنولوژی چوب، دانشگاه تهران (۱۳۷۳) ۴-۶.
 ۴. شوستروم. ارو، مبانی و کاربردهای شیمی چوب، ترجمه سید احمد میر شکرایی، مرکز نشر دانشگاهی، تهران (۱۳۷۱) ۱۹-۱۴.
 5. R. M. Rowell, R. Pettersen, J. S. Han, J. S. Rowell and M. A. Tshabalala *Cell Wall Chemistry*, In: Roger M. Rowell (Ed), Handbook of wood chemistry and wood composites, CRC Press, Boca Raton (2005)35-76.
 ۶. آزمایشگاه فراورده های جنگلی ایالات متحده امریکا، راهنمای جامع چوب، چوب به عنوان ماده مهندسی، جلد دوم، ترجمه مهدی فائزی پور، حسین جلالی ترشیزی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران (۱۳۹۱) ۸۰۸-۸۰۵.
 7. R. S. Williams, *Effects of Acid Rain on Painted Wood Surfaces: Importance of the Substrate*, In: R. Baboian (Ed),

29. D. N. S. Hon, *Weathering of wood in structural use*. In: Environmental degradation of engineering in aggressive environments. Proceedings of 2nd international conference on environmental degradation of engineering materials, Lab for the Study of Environ Degrad of Eng Mater, Blacksburg (1981)519–529.
30. T. Pastore, C. M. Kelly, O. Santos and J. C. Rubim, *A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods*, *Bioresource Technology*, 93(2004)37-42.
31. K. K. Pandey and Tapani Vuorinen, *Comparative study of photodegradation of wood by a UV laser and a xenon light source*, *Polymer Degradation and Stability*, 93(2008)2138–2146.
32. M. Ksibi, S. Ben Amor, S. Cherif, E. Elaloui, A. Houas and M. Elaloui, *Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154(2003)211–218.
33. T. C. Chang, H. T. Chang, C. L. Wu and S. T. Chang, *Influences of extractives on the photodegradation of wood*, *Polymer Degradation and Stability*, 95(2010)516-521.
34. D. N. S. Hon, *Photochemistry of wood*, In: D. N. S. Hon and N. Shiraishi (Eds) *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Dekker, New York (1991)525–555.
35. X. Colom, F. Carrillo, F. Nogues and P. Garriga, *Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy*, *Polymer Degradation and Stability*, 80(2003)543–549.
36. D. N. S. Hon, *Weathering reactions and protection of wood surfaces*, *Journal of Applied Polymer Science*, 37(1)(1983)845–864.
37. D. Rosu, C. A. Teaca, R. Bodirlau and L. Rosu, *FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation*, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 99(2010)144–149.
38. M. A. Tshabalala, *Surface characterization*, In: R. M. Rowell (Ed), *Handbook of wood chemistry and wood polyvinyl chloride–wood flour composite lumber*, *Wood Science and Technology*, 43(2009)669–678.
19. D. N. S. Hon and W. C. Feist, *Hydroperoxidation in photoirradiated wood surfaces*, *Wood and Fiber Science*, 24(4)(1992)448-455.
20. L. E. Anderson, Z. Pawlak, N. Owen and W. C. Feist, *Infrared Studies of Wood Weathering. Part I: Softwoods*, *Applied Spectroscopy*, 45(4)(1991)641-647.
21. L. E. Anderson, Z. Pawlak, N. Owen and W. C. Feist, *Infrared Studies of Wood Weathering. Part II: Hardwoods*, *Applied Spectroscopy*, 45(4)(1991)648-652.
22. K. Németh and O. Faix, *Observation of the photodegradation of wood by quantitative DRIFT spectroscopy*, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52(4)(1994)261–266.
23. L. Tolvaj and O. Faix, *Artificial ageing of wood monitored by FTIR spectroscopy and CIE colour measurements 1. Effects of UV light*, *Holzforchung*, 49(5)(1995)397-404.
24. P. Raja, A. Bozzi, H. Mansillab and J. Kiwi, *Evidence for superoxide-radical anion, singlet oxygen and OH-radical intervention during the degradation of the lignin model compound (3-methoxy-4-hydroxyphenylmethylcarbinol)*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169(2005)271–278.
25. D. N. S. Hon, *Weathering and Photochemistry of Wood*, In: Hon David. N. S and Nobuo Shiraishi (Eds), *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd ed, Marcel Dekker, New York (2001)513-546.
26. R. Johnston-Feller, *Color science in the examination of museum objects: nondestructive Procedures*, Getty, Los Angeles (2001)34-36.
27. E. Ncube, and M. Meincken, *Surface characteristics of coated soft- and hardwoods due to UV-B ageing*, *Applied Surface Science*, 256(2010)7504–7509.
28. H. T. Chang, T.F. Yeh and S.T. Chang, *Comparisons of chemical characteristic variations for photodegraded softwood and hardwood with/without polyurethane clear coatings*, *Polymer Degradation and Stability*, 77(2002) 129–135.

48. M. Akhtari, A. H. Hemmasi and D. Parsapajoo, *Spectroscopy and Electron Microscopic Studies of Weathering in Acetylated Spruce Wood*, Journal of Agricultural Sciences, 13(3)(2008)795-781.
49. C. Kamoun, A. Merlin, X. Deglise, S. H. Urizar and A. M. Fernandez, *ESR study of photodegradation of lignins extracted and isolated from Pinus radiata wood*, Annals of Forest Science, 56(1999)563-578.
50. S. E. Lebo, W. F. W. Lonsky, T. J. McDonough, P.J. Medvecz and D.R. Dimmel, *The occurrence and light-induced formation of ortho-quinonoid lignin structures in white spruce refiner mechanical pulp*, Journal of Pulp and Paper Science, 16(5)(1990)139-143.
51. C. M. Popescu, M. C. Popescu and C. Vasile, *Structural analysis of photodegraded lime wood by means of FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy*, International Journal of Biological Macromolecules, 48(2011)667-675.
52. A. J. Varma and M.P. Kulkarni, *Oxidation of cellulose under controlled conditions*, Polymer Degradation and Stability, 77(2002)25-27.
53. D. Fengel and G. Wegener, *Wood-chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, Berlin (1983).
54. L. Fras, L. S. Johansson, P. Stenius, J. Laine, K. S. Kleinschek and V. Ribitsch, *Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 260(15)(2005)101-108.
- composites, CRC Press, BocaRaton (2005)187-211.
39. O. Faix, *Fourier transform infrared spectroscopy*, In: S.Y. Lin and C.W. Dence (Eds), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1992)83-132.
40. Y. Sudiyani, Y. Imamura, S. Doi and S. Yamauchi, *Infrared spectroscopic investigations of weathering effects on the surface of tropical wood*, Journal of Wood Science, 49(2003)86-92.
41. K. K. Pandey and A.J. Pitman, *FT-IR studies of the changes in wood following decay by brown-rot and white-rot fungi*, International Biodeterioration&Biodegradation, 52(2003)151-160.
42. S. Yamauchi, Y. Sudiyani, Y. Imamura and S. Doi, *Depth profiling of weathered tropical wood using Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy*, Journal of Wood Science, 50(2004)433-438.
43. M. Schwanninger, J.C. Rodrigues, H. Pereira and B. Hinterstoisser, *Effects of shorttime vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose*, Vibrational Spectroscopy, 36(2004)23-40.
44. B. A. Horn, J. Qiu, N. L. Owen and W. Feist, *FT-IR studies of weathering effects in western red cedar and southern pine*, Applied Spectroscopy, 48(1994)662-668.
45. S. Bjarnestad and O. Dahlman, *Chemical compositions of hardwood and softwood pulps employing photoacoustic Fourier Transform infrared spectroscopy in combination with partial least-squares analysis*, Analytical Chemistry, 74(2002)5851-5858.
46. H. Tylli, I. Forsskahl and C. Olkkonen, *A spectroscopic study of photoirradiated cellulose*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 76(1993)143-149.
47. U. Muller, M. Ratzsch, M. Schwanninger, M. Steiner and H. Zobl, *Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 69(2003)97-105.