

Poškození dřeva působením anorganických sloučenin

Ing. Václava Antušková, Ing. Irena Kučerová, Ph.D.

Ústav chemické technologie restaurování památek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

ABSTRACT

Wood constructions used to be treated with inorganic preservatives. Arsenic, chromium, copper, zinc, boron and fluorine compounds and sodium chloride were used to protect wood against biological attack. Ammonium salts (mainly phosphates and sulphates) and boron compounds were used as fire retardants. But higher amount of inorganic compounds in wood structure may cause defibrillation of the wood surface. In the Czech Republic (e.g. the roof structure of the Malostranská mostecká věž in Prague), this type of deterioration was observed on historic roof structures treated with inorganic fire retardants or inorganic preservatives.

Defibrillation is caused by the degradation of middle lamella, secondary cell wall may be damaged as well. Repeated recrystallization of salts in the wood structure seemed to be the main cause of defibrillation. New studies propose that a presence of inorganic compounds participate on the degradation of wood components, acid hydrolysis or lignin oxidation is supposed to be the main reaction mechanism.

ABSTRAKT

V minulosti se k ošetření dřevěných konstrukcí často používaly přípravky na bázi anorganických sloučenin. K ochraně před biologickými škůdci bývaly využívány sloučeniny arsenu, chromu, mědi a zinku, v menší míře i sloučeniny boru a fluoru nebo chlorid sodný. Jako retardéry hoření se hojně užívaly amonné sloučeniny (hlavně fosforečnany a sírany) a sloučeniny boru. Zvýšený obsah anorganických sloučenin ve struktuře dřeva nicméně může vést k jeho poškození, které se projevuje rozvláknováním na povrchu dřeva. V České republice bylo toto poškození pozorováno na historických krovech, na které byly v minulosti aplikovány anorganické retardéry hoření nebo ochranné přípravky obsahující anorganické sloučeniny. Konkrétně se tento typ poškození vyskytuje např. u krovů Malostranské mostecké věže v Praze.

K rozvláknování dochází v důsledku degradace střední lamely, která spojuje jednotlivé buňky dřeva. Při dlouhodobém působení anorganických sloučenin může docházet i k degradaci sekundární buněčné stěny. V minulosti se předpokládalo, že hlavní příčinou je mechanické působení solí při opakované rekrytalizaci ve struktuře dřeva. Podle novějších studií se anorganické sloučeniny podílí na degradačních reakcích složek dřeva. Jako hlavní reakční mechanismus pak bývá uváděna kyselá hydrolýza nebo oxidace ligninu.

ÚVOD

Díky svým vlastnostem se dřevo často využívalo a stále využívá jako stavební materiál i k tvorbě uměleckých děl nebo předmětů denní potřeby. Nicméně dřevo je poměrně náchylné k biologickému napadení a také dlouhodobé vystavení povětrnostním vlivům může vést k jeho poškození. Proto je nutné dřevo chránit vhodnými prostředky. V minulosti často používané anorganické látky však nejsou pro ochranu dřeva vyhovující, protože jejich přítomnost může způsobovat i vážné poškození dřeva.

CHEMICKÁ STAVBA DŘEVA

Dřevo je biopolymer tvořený převážně celulosou, hemicelulosami a ligninem (hlavní složky dřeva). Celulosa je lineární homopolymer tvořený jednotkami β -D-glukopyranosy, které jsou navzájem spojeny β -1 \rightarrow 4 glykosidickou vazbou (Obr. 1). V jednom řetězci bývá průměrně 8 000 – 10 000 jednotek. Obsah celulosy ve dřevě je obvykle 40 – 55 %. Řetězce hemicelulos jsou tvořeny sacharidy pyranosové struktury (xylany, galaktany, manany), mívají krátké postranní řetězce a jejich průměrný polymerační stupeň bývá okolo 150. Oproti celulose jsou méně chemicky odolné. Obsah ve dřevě se pohybuje v rozmezí 20 – 35 %. Lignin je amorfní polymer tvořený deriváty fenypropanu – guajacylem a syringylem (Obr. 2) spojenými navzájem vazbou uhlík – uhlík nebo uhlík – kyslík – uhlík. Jeho obsah ve dřevě je 20 – 30 %.

Ve dřevě se dále vyskytují i tzv. vedlejší složky dřeva, které je možné ze dřeva odstranit extrakcí. Jejich obsah ve dřevě je 2 - 10 %. Mohou být organické (sacharidy, terpenoidy, kyseliny, aj.) i anorganické. Z anorganických látek se ve dřevě vyskytují především soli vápníku, draslíku a sodíku. Jejich obsah obvykle nepřesahuje 1 %.

Hlavní složky dřeva tvoří buněčnou stěnu a mezibuněčnou hmotu (Obr. 3). Mezibuněčná hmota (střední lamela) spojující jednotlivé buňky dřeva je tvořena převážně ligninem (asi 70 %) a dále hemicelulosami. V buněčné stěně je možné odlišit několik vrstev s rozdílným chemickým složením. Na střední lamelu navazuje primární buněčná stěna obsahující kromě ligninu a hemicelulos i 7 – 15 % celulosy. Směrem ke středu buňky (buněčná dutina – lumen) v sekundární buněčné stěně dále narůstá obsah celulosy až na 45 %. [1]

POŠKOZENÍ DŘEVA A ZPŮSOBY OCHRANY

K degradaci dřeva může přispívat řada faktorů. Fyzikální poškození je způsobeno především změnami obsahu vlhkosti ve dřevě (vznik vnitřního napětí, borcení dřeva). Dřevo může být poškozeno i působením chemikálií, nejčastěji je popisován vliv kyselin a alkálií. K výraznému urychlení hydrolyzních reakcí hemicelulos dochází při hodnotách pH 4 - 5, celulosa je odolnější. Lignin špatně odolává působení alkálií. Dřevo je hořlavý materiál. Při teplotě nad 100 °C dochází k dehydrataci, přibližně okolo teploty 150 °C začíná rozklad dřeva. Nejprve jsou uvolňovány hořlavé plyny a na povrchu dřeva vzniká dřevěné uhlí, které je postupně oxidováno až na oxid uhličitý. Působením vysokých teplot bez přístupu kyslíku dřevo ztrácí chemicky vázanou vodu, což se projeví zhoršením mechanických vlastností. K poškození dochází i vlivem povětrnostních podmínek, kdy dochází ke kombinaci fyzikálního a chemického poškození. UV záření iniciuje degradační reakce na povrchu

dřeva, především probíhá fotooxidace ligninu. K vážnému poškození dřeva dochází i působením biologických činitelů – dřevokazného hmyzu a hub. [1]

Aby se prodloužila životnost dřeva je důležité jeho vhodné uložení, tzv. suchá ochrana (prostředí, kde nehrozí biologické napadení) a stavebně konstrukční ochrana. Často se využívá i chemická ochrana, tedy ošetření konzervační látkou (nebo směsí více látek), která by měla dřevo chránit proti povětrnostním vlivům, biologickým škůdcům i ohni. Z hlediska chemického složení můžeme ochranné přípravky rozdělit na organické a anorganické. Z organických látek se v minulosti používaly např. látky na bázi dehtu nebo pentachlorfenol, které se již dnes nepoužívají kvůli své toxicitě. Součástí moderních ochranných přípravků jsou sloučeniny dusíku (triazoly, imidazoly), síry (thiokyanáty) nebo pyrethroidy. Z anorganických látek se k ochraně dřeva v minulosti často používal chlorid sodný. Ve 20. století byly hojně využívané látky obsahující sloučeniny chromu, mědi a arsenu (obecně známé pod zkratkou CCA z anglického názvu chromated copper arsenate), později byly nahrazeny sloučeninami boru nebo fluoru. Funkci retardérů hoření plní amonné soli nebo také některé sloučeniny boru (např. kyselina boritá a tetraboritan sodný).

Používání anorganických sloučenin k ochraně dřeva je spojeno i s řadou problémů. Nízká nebo naopak příliš vysoká hodnota pH některých ochranných přípravků může způsobit hydrolyzu složek dřeva. Obsažené ionty přechodných kovů (především chromu nebo mědi) mohou působit jako katalyzátory degradačních (především oxidačních) reakcí. Prostředky bývají často aplikovány ve formě vodných roztoků, jejichž použití vede k nežádoucímu nabotnutí dřeva. Roztoky solí nabotnávají dřevo víc než voda. Míra nabotnutí závisí i na způsobu aplikace ochranného prostředku. Při opakovaných změnách vlhkosti dochází k mechanickému poškození v důsledku rekrystalizace solí ve struktuře dřeva.

ROZVLÁKŇOVÁNÍ

Rozvláknění je typem poškození dřeva, které se vyskytuje u dřevěných objektů s vysokým obsahem anorganických sloučenin (v některých případech i více než 10 hm. %). Je způsobeno degradací střední lamely a primární buněčné stěny, což vede k oddělování jednotlivých buněk dřeva. U nejvíce degradovaných vzorků bylo pozorováno i poškození sekundární buněčné stěny. Wilkins a Simpson [5] dokumentují tento typ poškození na střešních trámech domů v přímořských oblastech v okolí Sydney. K rozvláknění dochází v důsledku oddělování střední lamely od primární buněčné stěny. Jako hlavní příčiny poškození uvádí autoři chemické reakce v buněčné stěně vedoucí k degradaci celulosy a hemicelulos. Vznikající organické kyseliny způsobují další degradaci polysacharidů v buněčné stěně. Obsažené soli (především chlorid sodný) svou hygroskopicitou přispívají ke zvýšenému obsahu vlhkosti a mohou se podílet i na dalších degradačních reakcích probíhajících ve dřevě za zvýšené teploty.

Vliv slané vody na oddělování buněk dřeva sledovali ve své práci i Johnson a kol. [6]. Vzorky dřeva ošetřené a neošetřené CCA byly opakovaně zvlhčovány slanou vodou a poté sušeny. Rozvláknění se v největší míře projevilo na vzorcích ošetřených CCA. K poškození podle autorů dochází především v důsledku krystalizace solí ve struktuře dřeva a také kvůli přítomnosti většího množství CCA. Autoři dále uvádí, že podobné poškození bylo zaznamenáno také u střešních konstrukcí hal skladujících posypové soli.

Rozvláknění u dřevěných chat v Antarktidě nebo u dřevěných prvků v historických objektech v Národním historickém parku kultury Chaco (Nové Mexiko, USA) popsal ve svých pracích Blanchette a kol. [7, 8] U vzorků byl zjištěn zvýšený obsah solí – chloridů, dusičnanů i síranů sodíku, draslíku a hořčíku. Byla pozorována degradace ligninu a hemicelulos, celuloza v tomto prostředí odolávala nejlépe. Analýzou vzorků rozvlákněného dřeva z pilířů ošetřených ochrannými prostředky z přímořských oblastí v Jižní Karolíně (USA) se zabývali Kirker a kol. [9] Hodnoty pH naměřené u vzorků se pohybovaly v rozmezí obvyklém pro dřevo, tedy mezi 4,5 a 6,5. Pozorování pod elektronovým mikroskopem neodhalilo žádné biologické napadení, ale ve struktuře dřeva byly nalezeny krystaly solí. Pomocí analýzy ICP-AES (atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem) byly ve vzorcích nalezeny proměnlivé koncentrace ochranných prostředků a především zvýšený obsah sodíku (i více než stonásobek běžné koncentrace). Nejvyšší obsah sodíku byl pak nalezen u nejvíce poškozených vzorků.

V České republice se tento typ poškození poměrně často vyskytuje u krovů historických objektů (např. zámek v Českém Krumlově, Starý královský palác Pražského hradu), které byly v minulosti opakovaně ošetřovány anorganickými ochrannými přípravky, především retardéry hoření na bázi amonných solí. Analýzou vzorků odebraných z těchto objektů se ve své studii zabývají Kučerová a Ohlídalová. [10] Metodou infračervené spektroskopie bylo u vzorků pozorováno především poškození ligninu i částečné poškození celulosy spojené s nárůstem obsahu karboxylových skupin. Na základě těchto výsledků autoři usuzují, že hlavním degradačním mechanismem není kyselá hydrolýza, ale oxidace. Kloiber a kol. [11] sledovali vliv rozvláknění na mechanické vlastnosti dřeva. Výsledky ukázaly, že v povrchových vrstvách poškozeného dřeva dochází ke ztrátě soudržnosti dřevních vláken, což se projeví snížením naměřených hodnot tržného zatížení. Nicméně protože poškození zasahuje pouze do hloubky 2 – 3 mm, nemá na celkové mechanické vlastnosti dřevěných konstrukcí vliv. Pomocí elektronové mikroskopie bylo ověřeno, že u vzorků došlo k výraznému poškození střední lamely, v menší míře pak i k poškození sekundární buněčné stěny. S rostoucí mírou poškození vzrůstá ve vzorcích relativní obsah celulosy (při porovnání s obsahem ligninu) a také narůstá obsah karboxylových skupin, pravděpodobně v důsledku oxidace hydroxylových skupin celulosy i ligninu.

Rozvláknění bylo pozorováno i u krovů Malostranské mostecké věže v Praze. Na snímcích z optické i elektronové mikroskopie lze i u těchto vzorků pozorovat vysoký obsah anorganických solí a oddělování jednotlivých buněk dřeva v důsledku poškození střední lamely i poškození celé buněčné stěny (Obr. 4 – 9). Pomocí infračervené spektroskopie byl prokázán úbytek ligninu i výrazný nárůst obsahu karboxylových skupin (projev oxidačního poškození) (Obr. 10).

Kučerová a kol. [12, 13] sledovali vliv vybraných anorganických sloučenin (kyselina boritá, tetraboritan sodný dodekahydrát, síran měďnatý pentahydrát a síran zinečnatý heptahydrát) na modelové vzorky dřeva vystavené podmínkám umělého stárnutí ($70 \pm 2^\circ\text{C}$ a $70 \pm 2^\circ\text{C}$ a $80 \pm 5\%$ relativní vlhkosti) po dobu 30 dnů. Z použitých sloučenin největší poškození způsobují síran měďnatý a tetraboritan sodný, menší poškození vyvolává síran zinečnatý a kyselina boritá. Výsledky studie ukázaly, že síran měďnatý i síran zinečnatý působí jako katalyzátory oxidačních reakcí, účinnějším katalyzátorem je měď. Jako katalyzátor oxidace celulosy funguje i kyselina boritá. Tetraboritan sodný se kvůli své alkalitě podílí především na degradaci ligninu.

ZACHÁZENÍ S ROZVLÁKNĚNÝM DŘEVEM

Aby se předešlo dalšímu poškození, doporučuje Blanchette a kol. [8] odstranit nahromaděné soli nějakou neabrazivní metodou. Dále upozorňuje, že je možné odstranit pouze soli v povrchových vrstvách a proto při opakovaném navlhání objektů mohou soli migrovat k očištěnému povrchu a může docházet k dalšímu poškození. Také Společnost pro technologie ochrany památek [14] ve sborníku z odborného setkání na téma Poškození historických konstrukcí navrhuje jak zacházet s rozvlákněným dřevem. Především nedoporučuje aplikaci dalších přípravků (např. na zvýšení hodnoty pH), které mohou poškození ještě zhoršovat. Při odstraňování solí upozorňuje na riziko zatlačování solí do povrchu poškozeného dřeva při neopatrném mechanickém stírání nebo kartáčování. Jako vhodnější metodu odstranění uvádí odsávání, případně převedení solí do roztoku a odsátí vzniklého roztoku.

ZÁVĚR

Zvýšený obsah anorganických sloučenin způsobuje rozvláknění povrchových vrstev dřeva. Přesný mechanismus degradačních reakcí stále není znám, přestože se problematikou zabývala řada autorů. Jednou z příčin poškození, na které se shoduje většina autorů, je mechanické působení solí při opakované rekrystalizaci. Kyselá hydrolýza pravděpodobně není hlavním degradačním mechanismem, protože při rozvláknění dochází především k degradaci ligninu, který není příliš citlivý na kyselé prostředí. Hodnoty pH naměřené u poškozených vzorků jsou navíc srovnatelné s hodnotami pH nepoškozeného dřeva. K poškození dochází spíše v důsledku oxidačních reakcí ligninu.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2014)

Literatura

- [1] Šimůnková, E.; Kučerová, I. *Dřevo*, 1st ed.; STOP: Praha, 2000.
- [2] Celulosa. FyzWeb články. http://fyzweb.cz/clanky/index.php?id=45&id_casti=22 (accessed April 30, 2013).
- [3] Guaiacyl lignin. ChEBI. The database and ontology of Chemical Entities of Biological Interest. <http://embl-ebi.org/chebi/chebiOntology.do?chebiId=CHEBI:64475> (accessed April 20, 2013).
- [4] Trans-sinapyl alcohol. ChEBI. The database and ontology of Chemical Entities of Biological Interest. <http://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do;jsessionid=DCC95282A7D503F7F46B6E865D8C0FA0?chebiId=CHEBI%3A64557> (accessed April 20, 2013).

- [5] **Wilkins, A. P.; Simpson, J. A.** Defibring of roof timbers. *J. Inst. Wood. Sci.* **1988**, *11* (3), 121–125.
- [6] **Johnson, B. R.; Ibach, R. E.; Baker, A. J.** Effect of salt water evaporation on tracheid separation from wood surfaces. *Forest Products Journal* **1992**, *42* (7/8), 57-59
- [7] **Blanchette, R. A.; Held, B. W.; Jurgens, J. A., Haight, J. E.** Wood deterioration in Chacoan great houses of the southwestern United States. *Conservation and management of archaeological sites* **2004**, *6*, 203 - 212
- [8] **Blanchette, R. A.; Held, B. W.; Farrell, R. L.** Defibration of wood in the expedition huts of Antarctica: an unusual deterioration proces occuring in the polar environment. *Polar Record* **2002**, *38* (207), 313 – 322
- [9] **Kirker, G. T.; Glaeser, J.; Lebow, S. T.; Green III, F.; Clausen, C. A.** Physical deterioration of preservative treated poles and pilings exposed to salt water. General technical report FPL-GTR-203. Madison, WI : U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2011: 5 p.
- [10] **Kučerová, I.; Ohlídlová, M.** Koroze dřeva protipožárními nátěry na bázi amonných solí. *Koroze a ochrana materiálu* **2009**, *53* (1), 1 – 8
- [11] **Kloiber, M. a kol.** Change of mechanical properties of Norway Spruce wood due to degradation caused by fire retardants. *Wood research* **2010**, *55* (4), 23 - 38
- [12] **Kučerová, I. a kol.** Koroze dřeva ochrannými přípravky na bázi anorganických sloučenin. *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, *54* (4), 138 – 147
- [13] **Kučerová, I.; Novotná, M.; Dvořáková, K.** Inorganic compounds used as preservatives and their influence on wood damage. woodculther.com (accessed 15. 5. 2014)
- [14] *Rekapitulace akcí STOP při sledování příčin rozvláknění dřeva*, Odborné setkání Společnosti pro technologie ochranu památek; Kotlíková, O., Ed.; 2010.