

اثر مواد استخراجی بر تثبیت و آبشویی ماده حفاظتی سلکور (ACC) در چوب گونه راش (*Fagus orientalis* Lipsky)

وحیدرضا صفدری^{۱*}، میلاد نصیری^۲، حمید جودی^۲ و سیدخلیل حسینی هاشمی^۳

*۱- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

پست الکترونیک: vahid.safdari@kiauo.ac.ir

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

۳- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

تاریخ پذیرش: دی ۱۳۹۱

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۱

چکیده

ترکیبات شیمیایی چوب از جمله عوامل مهم و تأثیرگذار در تثبیت مواد حفاظتی محلول در آب در چوب محسوب می‌شوند. مواد استخراجی از جمله ترکیبات شیمیایی است که در این پژوهش اثر آن در تثبیت ماده حفاظتی "کرومات مس اسیدی شده" (ACC) در چوب راش (*Fagus orientalis*) مورد مطالعه قرار گرفت. به همین منظور، بلوک‌های چوبی گونه راش در سه حالت شاهد (دارای ماده استخراجی)، عاری در آب گرم و عاری در الکل استن با ماده حفاظتی ACC دو درصد (۰.۲٪) اشباع و در زمان‌های صفر، ۱۹۲، ۳۸۴، ۵۷۶ و ۷۶۸ ساعت در داخل انکوباتور تحت رطوبت ۷۵٪ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا در چوب تثبیت شوند. سپس از مواد حفاظتی هر یک از بلوک‌های چوبی عصاره‌گیری و مقدار کروم شش ظرفیتی موجود در عصاره که مبین تثبیت ماده حفاظتی است از طریق دستگاه اسپکتروسکوپی (UV-V) و مقدار عناصر مس و کروم کلی موجود در عصاره که نشانگر مقدار مواد تثبیت نشده در چوب می‌باشد به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد که ماده استخراجی محلول در آب در تثبیت ماده حفاظتی ACC اثرهای مطلوب و معنی‌داری داشته است. به طوری که کمترین مقدار مس (Cu) و کروم کلی (Cr) در نمک‌های حفاظتی عصاره‌گیری شده از نمونه چوب‌های شاهد (واجد ماده استخراجی) مشاهده شد که مبین تثبیت بهتر مواد حفاظتی در این دسته از بلوک‌های چوبی است ($P < 0.01$). همچنین نتایج حاصل از آبشویی نمونه بلوک‌های چوبی نشان داد که نمونه‌های شاهد (دارای ماده استخراجی) پس از آبشویی در مقایسه با نمونه‌های عاری از مواد استخراجی مقدار نمک کمتری را از دست داده است و تفاوت آنها از این لحاظ معنی‌دار بوده است ($P < 0.01$).

واژه‌های کلیدی: ACC، تثبیت، آبشویی، ماده استخراجی و چوب راش (*Fagus orientalis*).

مقدمه

می‌باشد که از سال ۱۹۲۶ میلادی به منظور حفاظت چوب در برابر عوامل مخرب مورد استفاده قرار گرفت (1993 Eaton and Hale، و پارسا پزوه و همکاران، ۱۳۷۵). این

ماده حفاظتی "کرومات مس اسیدی شده" (ACC)، با نام تجاری سلکور از جمله مواد حفاظتی محلول در آب

ماده حفاظتی همانند دیگر مواد حفاظتی محلول در آب چنانچه به خوبی در چوب تثبیت نشود به سادگی تحت اثر رطوبت از چوب آبشویی شده و در نتیجه علاوه بر بی اثر نمودن فرایند حفاظت چوب، فلزات سمی آبشویی شده از آن باعث بروز آلودگی های زیست محیطی خواهند شد (Tillot and Coggins, 1981).

عنصر کروم (Cr) در مواد حفاظتی محلول در آب از جمله در ACC اغلب نقش تثبیت فلزات سمی در چوب را بر عهده دارد (Wilkinson, 1979). فرایند تثبیت را می توان کاهش کروم شش ظرفیتی (Cr(VI)) به کروم سه ظرفیتی (Cr(III)) تعریف نمود (Dahlgren, 1975). چنین فرایندی شرایط مساعدی را برای وقوع تبدلات یونی برای دیگر فلزات سمی نظیر آرسنیک و مس و تبدیل آنها به صورت پایدار و غیر محلول در چوب فراهم می آورد (Smith and Williams, 1973; Pizzi 1982). بنابراین همواره بین تثبیت و آبشویی مواد حفاظتی در چوب رابطه معکوس وجود دارد، به طوری که هر چقدر مقدار احیاء (کاهش) کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی بیشتر صورت پذیرد مقدار آبشویی فلزات سمی نظیر آرسنیک و مس کمتر خواهد بود (Cooper et al., 1995).

در تثبیت مواد حفاظتی در چوب عواملی نظیر ترکیبات شیمیایی چوب سلولز، لیگنین (Pizzi 1983)، اسیدیته چوب (Dahlgren, 1975) و مواد استخراجی (Radivojevic and Cooper, 2007)، غلظت ماده حفاظتی، ابعاد چوب و مقدار جریان هوا در فضای مابین چوب دسته بندی شده و رطوبت و دمای زمان های تثبیت (امیدوار و توکلی، ۱۳۸۲؛ کریمی و قربانی، ۱۳۸۰ و کریمی و شیخ الاسلامی، ۱۳۸۰) از عوامل مهم و تأثیرگذار

می باشند. بهترین دمای تثبیت عنصر کروم در محدوده ۲۰ درجه سانتی گراد بوده و در دماهای بالا (۶۰ درجه سانتی گراد) و پایین (محدوده ۸ درجه سانتی گراد) آبشویی کروم افزایش می یابد (Breslin and Adler- Ivanbrook, 1998; Van Eetvelde et al., 1995).

مطابق با مطالعات صورت گرفته فرایند تثبیت ماده حفاظتی CCA در آن دسته از پهن برگانی که به لحاظ مواد استخراجی محلول در آب غنی می باشند با سرعت بیشتر نسبت به گونه های با مواد استخراجی کمتر صورت می پذیرد (Kamdem et al., 1996; Cooper et al., 1997). همچنین اثرهای ماده استخراجی محلول در آب که حاوی کربوهیدرات ها می باشند نسبت به مواد استخراجی محلول در حلال آلی (استون) در تثبیت نمک حفاظتی محلول در آب (CCA) نقش مؤثرتری را بازی می کند (Kamdem et al., 1996).

تاکنون اهم مطالعات انجام شده در رابطه ماده استخراجی، بر روی ماده حفاظتی CCA صورت پذیرفته و اثرهای مواد استخراجی گونه مهم راش ایران (*Fagus orientalis*) بر روی تثبیت ماده حفاظتی ACC که در کشور ایران بیش از دیگر مواد حفاظتی محلول در آب کاربرد دارد در پرده ای از ابهام می باشد. بنابراین این تحقیق قصد دارد تا فرایند تثبیت ماده حفاظتی ACC را در گونه راش ایران در سه حالت شاهد (دارای مواد استخراجی) و عاری از مواد استخراجی (محلول در آب و حلال آلی (الکل و استن) و پاسخ به این سؤال را که آیا مواد استخراجی خود در ایجاد پیوند با نمک حفاظتی ACC نقش دارند و یا یک مانع در ایجاد پیوند بین دیواره سلولی چوب و ماده حفاظتی محسوب می شوند را مورد بررسی قرار دهد و میزان آبشویی ماده حفاظتی ACC را در سه حالت و تحت دماهای مختلف مورد مقایسه قرار دهد.

مواد و روشها

چهار اصله گرده‌بینه چوب راش (*Fagus orientalis*) با سن تقریبی ۱۰۰ تا ۱۵۰ سال و به قطر تقریبی ۷۰ سانتی‌متر از شرکت چوب و کاغذ مازندران انتخاب و در ارتفاع برابر سینه به طول ۱/۳۰ متر بریده و به آزمایشگاه حفاظت چوب منتقل شدند. از گرده‌بینه‌ها تخته‌هایی به ضخامت ۵ سانتی‌متر تهیه و به مدت سه‌ماه در هوای آزاد دسته‌بندی شد تا خشک شوند. پس از ایجاد تعادل رطوبتی از مجاور مغز (چوب‌درون)، بلوک‌های چوبی به ابعاد ۶×۲×۲ سانتی‌متر مکعب تهیه و پس از جداسازی بلوک‌های فاقد عیب رویشی کدگذاری شدند.

عاری کردن بلوک‌های چوبی از مواد استخراجی

بلوک‌های چوبی در سه گروه جداگانه از مواد استخراجی عاری شدند. گروه اول: بلوک‌های عاری از مواد استخراجی با آب گرم به مدت ۷۲ ساعت بر طبق آیین‌نامه (TAPPI(T207-OM88)؛ لازم به توضیح است که آب گرم قادر به استخراج تانن و کربوهیدرات‌های با وزن مولکولی پایین محلول در آب واقع در دیواره سلولی چوب می‌باشد (Ajuong and Breese, 1998). گروه دوم: بلوک‌های عاری از مواد استخراجی با آب گرم و سپس عاری با "اتانول استن" به نسبت یک به دو به مدت ۷۲ ساعت بر طبق آیین‌نامه (TAPPI(T204-OM88)؛ لازم به یادآوری است که اتانول به مقدار ۸۳ درصد بیش از آب گرم باعث تورم دیواره سلولی شده و انتظار می‌رود که مواد استخراجی داخل دیواره سلولی تانن‌های غلیظ، فلانویدها و ترکیبات فنولی را از چوب خارج نماید (Laks, 1991) و همچنین ترکیباتی همانند تولوئن و بنزن که به سبب خطرات زیست‌محیطی منسوخ و استن

جایگزین آنها شده‌اند اسیدهای چرب، چربی‌ها، رزین‌ها، واکس‌ها، ترپن‌ها و فیتوسترول‌ها را از دیواره سلولی استخراج نمایند (Anon, 1999; Laks, 1991). گروه سوم: بلوک‌های دارای مواد استخراجی یا همان شاهد (Nozoku and Kamdem, 2003). ضمناً علاوه بر موارد فوق درصد مواد استخراجی محلول در آب گرم و محلول در "اتانول استن" گونه چوب راش مطابق با استانداردهای مذکور و از طریق خاک‌اره‌های چوبی محاسبه شد.

تیمار چوب با ماده حفاظتی ACC

بلوک‌های چوبی با محلول حفاظتی "کرومات مس اسیدی" با غلظت ۲ درصد به روش سلول‌پر (Bethell)، با فشار ۳ اتمسفر و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط اشباع شدند. محلول حفاظتی شامل: ۵۰ درصد سولفات مس؛ ۴/۸۳ درصد بی‌کرومات سدیم و ۱/۷ درصد اسید کرومیک مطابق با دستورالعمل انجمن حفاظت چوب ایالات متحده (AWPA 1998) تهیه شد. بعد از اشباع، مواد اضافی به وسیله یک اسفنج از روی بلوک‌های چوبی پاک و توزین شدند. البته ابتدا قبل از اینکه بلوک‌های چوبی (شاهد و عاری) با ماده حفاظتی ACC اشباع شوند وزن خشک آنها اندازه‌گیری شد.

تثبیت ماده حفاظتی در بلوک‌های چوبی

مطابق با مطالعات تثبیت مواد حفاظتی و یا به عبارت دیگر کاهش کروم شش ظرفیتی (Cr(VI)) به کروم سه ظرفیتی (Cr(III)) در رطوبت نسبی بالا (بالای ۶۰٪) و دمای در محدوده ۲۰ درجه سانتی‌گراد به نحو مطلوب صورت می‌پذیرد (Breslin and Adler- Ivanbrook,)

برای تعیین کروم شش ظرفیتی (Cr(VI))، از دستگاه اسپکتروسکوپی (UV-V)، با طول موج ۵۴۰ نانومتر انجام شد (Coggins and Hiscocks, 1978). مقدار کروم کلی (Cr) و مس (Cu) موجود در عصاره از طریق دستگاه جذب اتمی^۱ و اسیدیته (pH) مواد حفاظتی عصاره‌گیری شده به کمک دستگاه اسیدیته‌سنج (پی‌اچ‌متر) اندازه‌گیری شد.

درصد تثبیت کروم شش ظرفیتی (Cr(VI))، نیز با توجه به کاهش غلظت آن طی زمان و مقایسه آن با غلظت مینا (غلظت در محلول تیمار) به روش زیر محاسبه گردید (امیدوار و توکلی، ۱۳۸۲).

$$\text{درصد تثبیت} = \left(1 - \frac{\text{غلظت کروم شش ظرفیتی باقیمانده در عصاره}}{\text{غلظت کروم شش ظرفیتی در محلول تیمار}} \right) * 100$$

آبشویی بلوک‌های چوبی

اندازه‌گیری مقدار نمک پس از اعمال زمان‌های تثبیت، در زمان مقرر نمونه‌ها از انکوباتور خارج و مطابق با استاندارد DIN EN 84:1997، تحت آبشویی قرار گرفتند. نمونه‌های هر تیمار پس از خروج از انکوباتور در داخل ارلن خلأ قرار گرفته و ۵ برابر حجم چوب به آنها آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت خلأ به میزان ۴ KPa قرار گرفته و بعد مدت ۲ ساعت در آب باقی ماندند. آنگاه آب ارلن تخلیه و ۵ برابر حجم بلوک چوبی به آن آب مقطر اضافه شد و به مدت ۲ هفته ادامه پیدا کرد. در طول ۲ هفته ۷ بار آبشویی (تعویض آب) در هر ۲۴ ساعت یکبار انجام شد. در نهایت مقدار نمک آبشویی شده به روش زیر محاسبه گردید.

(1998; Van Eetvelde et al., 1995). به منظور حفظ رطوبت، بلوک‌های چوبی پس از اشباع مواد حفاظتی مطابق با روش امیدوار و توکلی ۱۳۸۲؛ کریمی و قربانی، ۱۳۸۰ و کریمی و شیخ‌الاسلامی ۱۳۸۰ در داخل کیسه‌های پلی‌اتیلنی درب بسته و تحت رطوبت ۷۵٪ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های: صفر، ۱۹۲، ۳۸۴، ۵۷۶ و ۷۶۸ ساعت در داخل انکوباتور قرار داده شدند تا زمان تثبیت کوتاه مدت و بلند مدت مورد مقایسه قرار گیرد. از هر ۱۵ تیمار (۳ نوع ماده استخراجی \times ۵ زمان)، ۶ تکرار (بلوک چوبی)، و در مجموع ۹۰ بلوک چوبی در داخل انکوباتور قرار گرفت. از مجموع ۶ تکرار، ۳ تکرار برای عصاره‌گیری و اندازه‌گیری کروم شش ظرفیتی (Cr(VI))، کروم کلی (Cr) و مس (Cu) و ۳ تکرار دیگر برای آبشویی و اندازه‌گیری میزان نمک سلکور باقیمانده در بلوک‌های چوبی مورد استفاده قرار گرفت.

عصاره‌گیری و اندازه‌گیری کروم شش ظرفیتی (Cr(VI))، کروم کلی (Cr) و مس (Cu)

پس از اعمال زمان‌های تثبیت، در زمان مقرر تعداد ۳ عدد از بلوک‌های چوبی از انکوباتور خارج و از هر طرف ۱ سانتی‌متر نمونه‌ها بریده شدند و عملیات عصاره‌گیری توسط دستگاه پرس هیدرولیکی تحت فشار ۶۹ مگاپاسکال به عمل آمد. نمونه‌ها قبل از ورود به پرس هیدرولیکی در داخل فویل آلومینیومی قرار گرفته و پس از اعمال فشار عصاره خارج شده بوسیله سرنگ به داخل شیشه‌های پنی‌سیلینی (۱۰ سی‌سی) تزریق و درب آنها با درپوش لاستیکی و پارافیلیم محکم بسته شد و در مکانی تاریک و دور از نور نگهداری شدند.

$$\text{وزن خشک پس از آبشویی} - \text{وزن خشک قبل از اشباع} = \text{درصد ماده حفاظتی آبشویی شده} \times 100$$

$$\frac{\text{وزن خشک قبل از اشباع}}{\text{وزن خشک پس از آبشویی}} = \text{درصد ماده حفاظتی آبشویی شده}$$

درصد وزن از دست رفته در اثر حل شدن مواد استخراجی در آب مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج

درصد مواد استخراجی

درصد مواد استخراجی محلول در آب گرم و محلول در اتانول استون مطابق با استانداردهای مربوطه و از طریق خاکاره‌های چوبی محاسبه شد که به ترتیب معادل با 4 ± 0.5 درصد و $2/5 \pm 0.4$ درصد بود.

مقایسه مقدار نمک جذب شده در تیمارهای مختلف

نتایج نشان داد که مقدار جذب ACC ۲ درصد و همچنین مقدار نمک آبشویی شده در بلوک‌های چوبی در سه گروه: واجد ماده استخراجی (شاهد)، نمونه‌های عاری در حلال آلی و عاری در آب گرم در سطح یک درصد تفاوت معنی‌داری داشتند ($P < 0.01$). مطابق با آزمون چند دامنه‌ای دانکن تیمار شاهد با مقدار جذب $391/40$ کیلوگرم بر مترمکعب در یک گروه و دو تیمار دیگر: عاری در آب گرم و عاری در حلال آلی هر یک به ترتیب با مقدار جذب $466/16$ کیلوگرم بر مترمکعب و $473/96$ کیلوگرم بر مترمکعب در یک گروه متشابه دیگر قرار گرفتند و دو تیمار اخیر به لحاظ جذب نمک حفاظتی با یکدیگر تفاوت معنی‌داری نداشتند. تفاوت‌های بین تیمار شاهد و با دو گروه از بلوک‌های عاری از مواد استخراجی را می‌توان مربوط به جایگزینی نمک در داخل دیواره و حفره سلولی بجای مواد استخراجی دانست. همچنین

البته همین آزمایش بر روی تعداد ۶ عدد بلوک چوبی دارای مواد استخراجی و اشباع نشده انجام شد تا از آن طریق محاسبه شود که طی فرایند آبشویی چه میزان از مقدار آبشویی فقط به از دست رفتن مواد استخراجی مربوط می‌شود.

تجزیه و تحلیل آماری

زمان تثبیت در ۵ سطح (صفر، ۱۹۲، ۳۸۴، ۵۷۶ و ۷۶۸ ساعت)، ماده استخراجی در سه سطح (محلول در آب گرم، محلول در حلال آلی (الکل و استن) و شاهد (دارای ماده استخراجی) متغیرهای تحقیق بودند که نتایج حاصل از داده‌ها از طریق طرح آماری فاکتوریل در قالب بلوک کامل تصادفی تجزیه و تحلیل شدند و میانگین هر یک از فاکتورها (مواد استخراجی و زمان‌های تثبیت) توسط آزمون چند دامنه‌ای دانکن و با کمک نرم‌افزار SPSS مورد مقایسه قرار گرفتند. هر ۱۵ تیمار (۳ نوع ماده استخراجی * ۵ زمان)، ۶ تکرار (بلوک چوبی)، و در مجموع ۹۰ بلوک چوبی در داخل انکوباتور قرار گرفت. از مجموع ۶ تکرار، ۳ تکرار برای عصاره‌گیری و اندازه‌گیری کروم شش ظرفیتی (Cr(VI))، کروم کلی (Cr) و مس (Cu) و ۳ تکرار دیگر برای آبشویی و اندازه‌گیری میزان نمک سلکور باقیمانده در بلوک‌های چوبی مورد استفاده قرار گرفت. ضمناً علاوه بر ۶ تکرار که در سطرهای بالا اشاره شد، تعداد ۶ بلوک دیگر از چوب راش به ابعاد $6 * 2 * 2$ سانتی‌مترمکعب) بدون آنکه با ماده حفاظتی اشباع و تثبیت شوند، برای محاسبه

میزان نمک آبشویی شده در سه گروه از تیمارهای چوبی مطابق با شکل ۷ با یکدیگر تفاوت معنی دار داشته است.

اثر مستقل ماده استخراجی در تثبیت کروم و مقدار کروم کلی (Cr) و مس (Cu) موجود در عصاره

مطابق با شکل ۱ و ۲ مقدار مس و کروم کلی موجود در عصاره که به ترتیب مبین مقدار کروم و مس تثبیت نشده در چوب می باشد و همچنین مطابق شکل ۳ تثبیت کروم در نمونه های واجد ماده استخراجی (شاهد) با نمونه های عاری در حلال آلی و عاری در آب گرم در سطح یک درصد ($P < 0.01$) تفاوت معنی داری داشته است. بدین ترتیب عاری کردن ماده استخراجی، به ویژه ماده استخراجی محلول در آب باعث شده تا تثبیت کروم (احیاء) کاهش کروم شش ظرفیتی ($Cr(VI)$) به کروم سه ظرفیتی ($Cr(III)$) و مس (Cu) به نحو مطلوب در نمونه های چوبی گونه راش انجام نشود.

اثر مستقل زمان در تثبیت کروم و مقدار کروم کلی (Cr) و مس (Cu) موجود در عصاره

مطابق با شکل ۴، ۵ و ۶، زمان نیز در تثبیت مس و کروم کلی و کاهش کروم شش ظرفیتی ($Cr(VI)$) به کروم سه ظرفیتی ($Cr(III)$) اثر معنی داری داشته است. به طوری که با افزایش زمان بر مقدار تثبیت عناصر مس و کروم افزوده شد. تثبیت ۹۱ درصدی نمونه های شاهد (صفر ساعت) مبین واکنش سریع یون های فلزی مواد حفاظتی با ترکیبات دیواره سلولی است. ولی به طور کلی تثبیت کروم نسبت به مس در چوب به آرامی و با طمأنینه بیشتر نسبت به فلز مس صورت پذیرفته است و یا به عبارت دیگر یون های فلز مس واکنش سریعتری نسبت به کروم با

اجزاء دیواره سلولی برقرار کردند (مقایسه شکل ۴ و ۵). ضمناً بین نمونه های شاهد یا نمونه های صفر ساعت تثبیت با سایر نمونه های تثبیت شده در انکوباتور تفاوت معنی داری وجود داشته است ($P < 0.01$) که مبین این موضوع است که تثبیت ماده حفاظتی ACC در کمتر از ۱۹۲ ساعت انجام می شود.

مقایسه آبشویی بلوک های چوبی

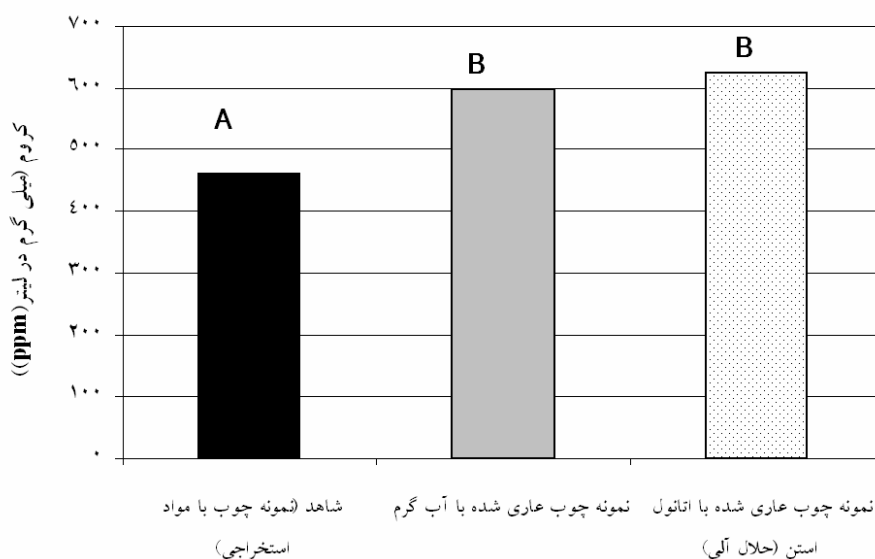
مطابق با شکل ۷، نمونه های واجد ماده استخراجی (عاری نشده) از کمترین مقدار آبشویی و نمونه های عاری از مواد استخراجی از بیشترین مقدار آبشویی برخوردار بودند و با یکدیگر تفاوت معنی داری داشتند ($P < 0.01$). البته بخش قابل توجهی از آبشویی چوب های شاهد (نمونه های واجد ماده استخراجی) مربوط به از دست دادن مواد استخراجی بوده است. زیرا همان طوری که در بخش مواد و روش ها اشاره شد تعداد ۶ عدد بلوک چوبی اشباع نشده با ماده حفاظتی ACC همانند نمونه های شاهد و نمونه های عاری از مواد استخراجی در آب دیونایز آبشویی شد که به میزان 0.18 ± 0.48 درصد کاهش وزن داشته که این کاهش وزن را می باید به از دست دادن مواد استخراجی مربوط دانست. بنابراین از 0.72 مقدار نمک آبشویی شده در نمونه های شاهد (واجد مواد استخراجی)، به طور تقریب مقدار 0.48 را باید از دست رفتن مواد استخراجی و بقیه را به آبشویی ماده حفاظتی (ACC) مربوط دانست.

همچنین در بین زمان های مختلف، نمونه های شاهد (نمونه هایی که در انکوباتور قرار نگرفتند) از بالاترین مقدار آبشویی برخوردار بودند و با گذشت زمان از مقدار آبشویی کاسته شده است. به طوری که می توان گفت قبل از ۱۹۲ ساعت تثبیت تقریباً کامل شده و همین موضوع باعث شده

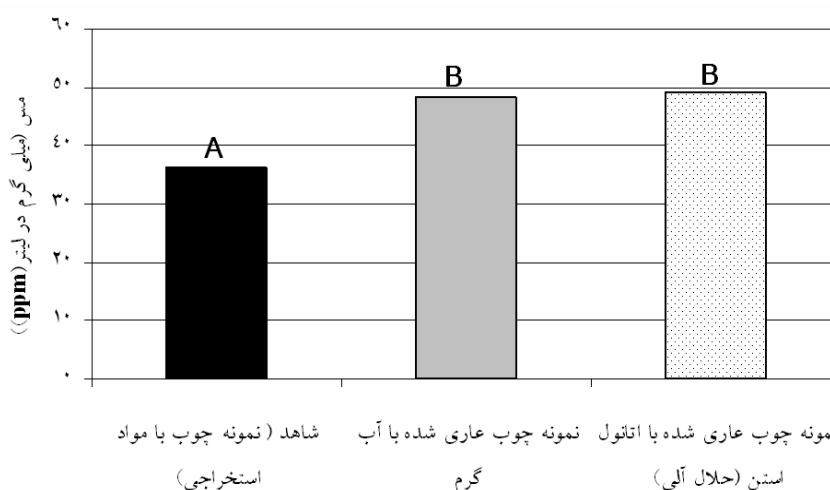
است. به طوری که متوسط pH عصاره بلوک‌های شاهد (pH=۵/۷) بیش از عصاره بلوک‌های عاری در آب گرم (pH= ۵/۶) و دو مورد اخیر بیش از بلوک‌های عاری در الکل استن (pH=۵/۵۵) می‌باشد. با گذشت زمان تغییرات اسیدیته محلول‌های حفاظتی عصاره‌گیری شده ناچیز و برابر با $۰/۱۵ \pm ۵/۵۳$ بوده است.

تا بین تیمارهای ۱۹۲ ساعت و زمان‌های بعد از آن تفاوت معنی‌داری وجود نداشته باشد (شکل ۹).

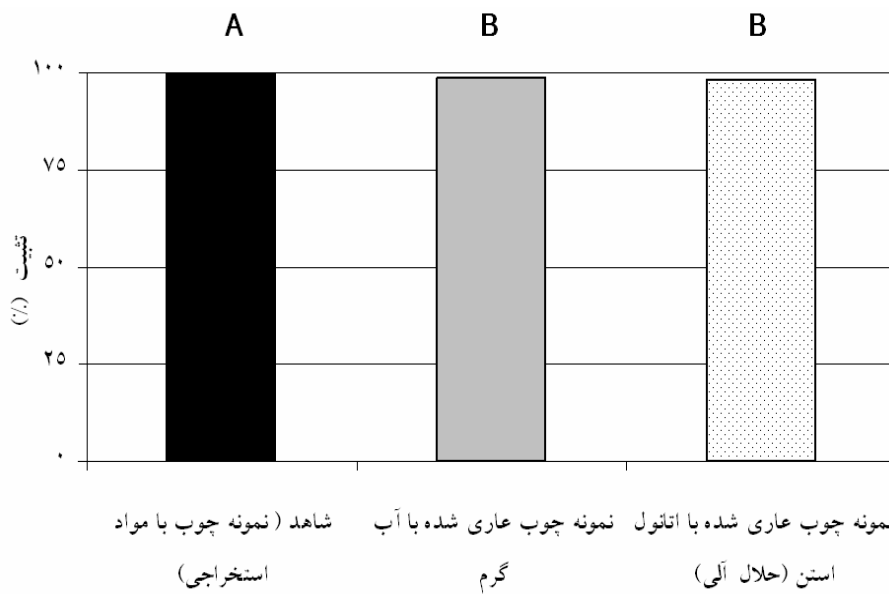
اسیدیته (pH) مواد حفاظتی عصاره‌گیری شده
 اسیدیته (pH) مواد حفاظتی عصاره‌گیری شده از نمونه بلوک‌های چوبی تغییرات محسوس چندانی نداشته



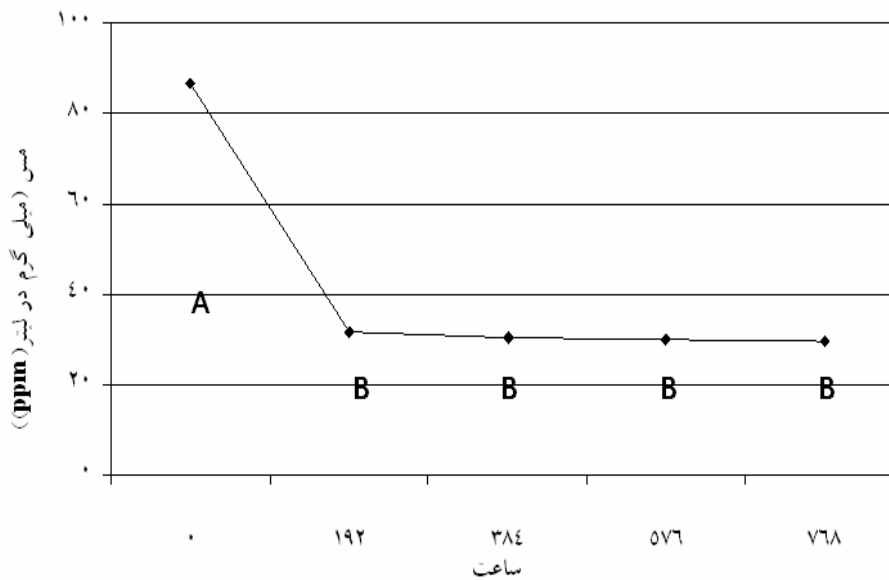
شکل ۱- مقایسه اثر مستقل ماده استخراجی بر غلظت کروم موجود در عصاره (کروم تثبیت نشده) از طریق آزمون چند دامنه‌ای دانکن (حروف متشابه مبین عدم تفاوت معنی‌داری و حروف نامتشابه نشانگر تفاوت معنی‌داری است) $(P>0.01)$.



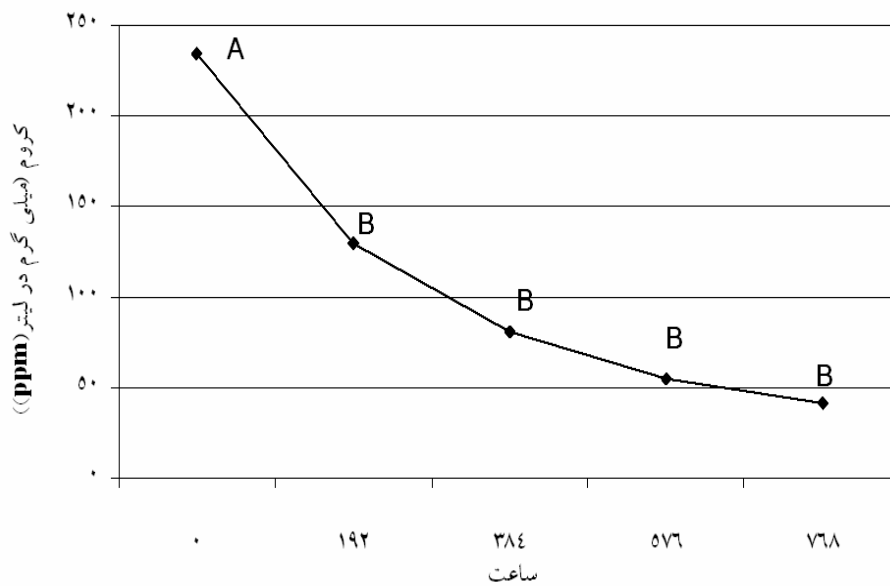
شکل ۲- مقایسه اثر مستقل ماده استخراجی بر غلظت مس موجود در عصاره (مس تثبیت نشده) از طریق آزمون چند دامنه‌ای دانکن (حروف متشابه مبین عدم تفاوت معنی‌داری و حروف نامتشابه نشانگر تفاوت معنی‌داری است) $(P>0.01)$.



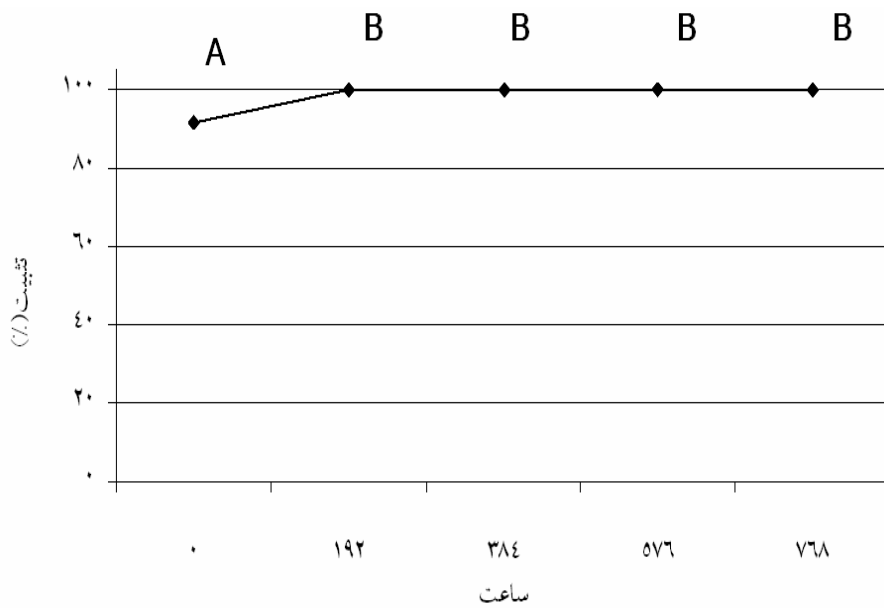
شکل ۳- مقایسه اثر مستقل ماده استخراجی بر مقدار تثبیت کروم (کاهش کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی) در نمونه‌های چوبی از طریق آزمون چند دامنه‌ای دانکن. حروف مشابه مبین عدم تفاوت معنی‌داری و حروف نامتشابه نشانگر تفاوت معنی‌داری است ($P > 0.01$).



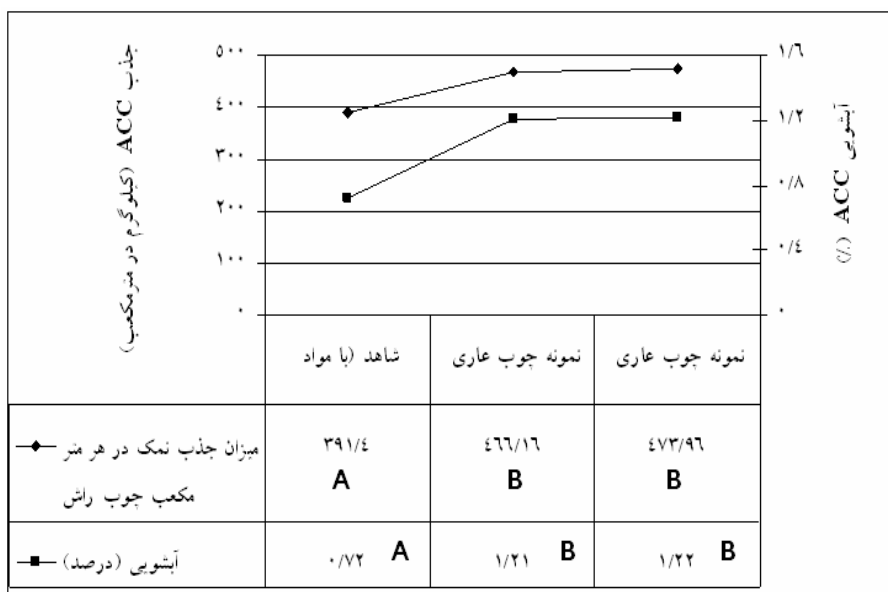
شکل ۴- مقایسه اثر مستقل زمان بر غلظت مس (مس تثبیت نشده) (حروف مشابه مبین عدم تفاوت معنی‌داری و حروف نامتشابه نشانگر تفاوت معنی‌داری است ($P > 0.01$)).



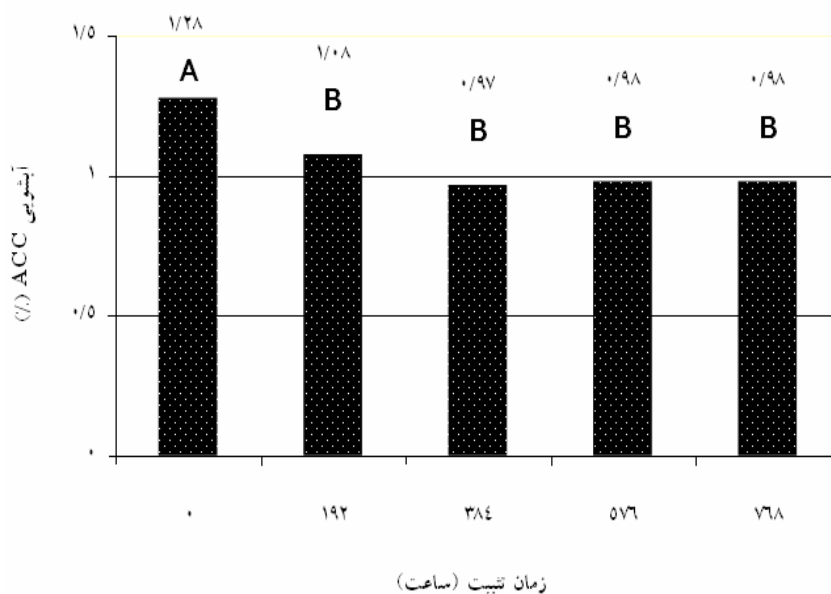
شکل ۵- مقایسه اثر مستقل زمان بر غلظت کروم (کاهش کروم موجود در عصاره (کروم تثبیت نشده) (حروف متشابه مبین عدم تفاوت معنی داری و حروف نامتشابه نشانگر تفاوت معنی داری است ($P > 0.01$)).



شکل ۶- مقایسه اثر مستقل زمان بر تثبیت کروم (کاهش کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی) (حروف متشابه مبین عدم تفاوت معنی داری و حروف نامتشابه نشانگر تفاوت معنی داری است ($P > 0.01$)).



شکل ۷- اثر ماده استخراجی بر جذب و آبشویی ماده حفاظتی ACC (حروف متشابه مبین عدم تفاوت معنی داری و حروف نامتشابه نشانگر تفاوت معنی داری بین متوسط داده هاست ($P < 0.01$)).



شکل ۸- اثر زمان تثبیت بر آبشویی ماده حفاظتی ACC (حروف متشابه مبین عدم تفاوت معنی داری و حروف نامتشابه نشانگر تفاوت معنی داری بین متوسط داده هاست ($P < 0.01$)).

بحث

CCA مؤثرند (Pizzi et al., 1986; Ryan et al., 1987; Forsyth et al., 1990; Kennedy et al., 1994) بر تثبیت نمک ACC ۲ درصد و همچنین در تثبیت عناصر

با توجه به نتایج به دست آمده می توان نتیجه گرفت که مواد استخراجی همان طوری که در تثبیت ماده حفاظتی

نتایج حاصل از جذب ماده حفاظتی ACC نشان داد که بلوک‌های چوبی عاری از مواد استخراجی به صورت معنی‌داری بیش از بلوک‌های شاهد (واجد ماده استخراجی) ماده حفاظتی جذب نمودند و همچنین نتایج حاصل از آبتیابی نیز نشان داد که بلوک‌های چوبی عاری از مواد استخراجی به طور معنی‌داری بیش از نمونه‌های شاهد در فرایند آبتیابی ماده حفاظتی از دست دادند (شکل ۷) و نزدیک به نیمی از درصد وزن از دست رفته در نمونه‌های شاهد (واجد ماده استخراجی) به از دست رفتن مواد استخراجی مربوط بوده است. این نتیجه از صحت و اطمینان نتایج حاصل از تجزیه دستگاهی (اسپکتروسکوپی و جذب اتمی) پشتیبانی نموده و مؤید این موضوع است که مواد استخراجی در تثبیت نمک حفاظتی ACC تأثیر ویژه دارد. البته ناگفته نماند که هر چقدر جذب نمک حفاظتی بیشتر باشد این انتظار نیز می‌رود که میزان آبتیابی آن بیشتر باشد. چون که جذب نمک حفاظتی در بلوک‌های عاری بیش از بلوک‌های چوبی شاهد می‌باشد (شکل ۷). اما با وجود این، در یک محاسبه از طریق تفاضل میزان نمک جذب شده چوب شاهد و عاری می‌توان دریافت که بلوک‌های چوب عاری از مواد استخراجی ۱۹٪ نمک بیش از بلوک‌های شاهد (دارای مواد استخراجی) جذب نمودند ولی پس از آبتیابی میزان ماده حفاظتی (ACC) که از دست دادند، حدوداً ۶۸٪ بیش از نمونه‌های شاهد بوده است که اثر حذف ماده استخراجی محلول در آب گرم را در آبتیابی ماده حفاظتی از چوب را پرمعنی می‌کند.

عدم رابطه متقابل زمان تثبیت با گروه مواد استخراجی نشانگر آن است که هردوی این فاکتورها مستقل از یکدیگر عمل کرده و با یکدیگر تداخل ندارند. با توجه

کروم (Cr) و مس (Cu) در چوب راش تأثیر قابل توجهی داشته‌اند (شکل ۱، ۲ و ۳). مطابق با استانداردهای مربوطه قبل از عاری نمودن بلوک‌های چوبی از مواد استخراجی محلول در الکل استن، بلوک‌های چوبی باید عاری از مواد استخراجی محلول در آب گرم شود و بعد مواد استخراجی محلول در حلال آلی از آن استخراج شود؛ در نتیجه عدم تفاوت معنی‌داری بین دو تیمار محلول در آب گرم و محلول در الکل و استن در تثبیت و مقدار فلزات مس و کروم تثبیت نشده می‌توان نتیجه گرفت که تأثیر مواد استخراجی حلال در آب گرم که اغلب هیدرات‌های کربن می‌باشند در تثبیت ماده حفاظتی ACC چوب گونه راش بیش از مواد استخراجی محلول در حلال آلی که اغلب ترکیبات فنولی هستند می‌باشد. بنابراین می‌توان همانند دیگر محققان استنباط نمود که فلزات کروم و مس با مواد استخراجی محلول در آب که شایع‌ترین نوع آن تانن‌های پلی‌فلانوئیدی است (Laks 1991) کمپلکس‌های آلی فلزی^۱ نیز برقرار می‌کند (Ryan and Plackett, 1987; Lebow, 1996). اثر مواد استخراجی محلول در آب در تثبیت کروم نیز معنی‌دار بوده که دلیل آن این است که کروم‌های سه ظرفیتی بیش از کروم‌های شش ظرفیتی با مواد استخراجی فلانوئیدی کمپلکس‌های پایدار برقرار می‌نماید (Lebow, 1996).

بنابراین باتوجه به متغیر بودن ماهیت مواد استخراجی در چوب‌های مختلف باید این انتظار را داشت که سرعت و میزان تثبیت فلزاتی مانند مس و کروم در چوب‌درون و چوب‌برون بعضی از گونه‌ها متفاوت باشد (امیدوار و توکلی ۱۳۸۲؛ Dahlgren Forsyth and Morrell 1990؛ Kennedy and Palmer 1994؛ 1975).

1 Organometallic complexes

اولیه پس از اشباع دچار تغییر شده و پس از آن تغییری نمی‌کند.

۵) تثبیت مس (Cu) نسبت به فلز کروم (Cr) از سرعت بیشتری برخوردار است و یا به عبارت دیگر کروم (Cr) به آرامی ولی مس (Cu) به سرعت در چوب تثبیت می‌شود (مقایسه شکل‌های ۴ و ۵).

۶) نتایج حاصل از آبشویی با نتایج تجزیه دستگاهی (جذب اتمی و اسپکتروسکوپی) همخوانی داشته که نشان دهنده صحت نتایج آزمایش‌های این پژوهش می‌باشد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت مالی و معنوی مسئولان معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج از پژوهش حاضر که در قالب یک طرح پژوهشی انجام شده تقدیر و تشکر می‌شود.

منابع مورد استفاده

- امیدوار، ا.، و محسنی توکلی، ص. ۱۳۸۲. بررسی اثر دما بر فرایند تثبیت محلول حفاظتی سلکور (ACC) در چوب تبریزی (*Populus nigra* Var. *Pyramidalis*). مجله علوم کشاورزی و منابع طبیعی، سال دهم، شماره ۴.
- پارسا پزوه، د؛ فائزی پور، م؛ و تقی‌یاره، ح. ۱۳۷۵. حفاظت صنعتی چوب، ترجمه انتشارات دانشگاه تهران، ۶۵۷ صفحه.
- کریمی، ع و قربانی، م. ۱۳۸۰. بررسی اثر دما بر تثبیت ماده حفاظتی سلکور در گونه راش ایرانی. مجله منابع طبیعی ایران، جلد ۵۴، شماره ۳.
- کریمی، ع؛ و شیخ‌الاسلامی م؛ ۱۳۸۰. بررسی و تعیین مناسبترین دما برای تثبیت محلول حفاظتی سلکور (ACC) در چوب گونه بلندمازو. مجله منابع طبیعی ایران، جلد ۵۴، شماره ۱.
- Ajuong, E-M., A. and Breese, C. M., 1998. The roles of extractives on short term creep in compression

به اینکه واکنش‌های مربوط به فرایند تثبیت ممکن است هفته‌ها یا ماه‌ها همراه با افزایش اسیدیته (pH) عصاره موجود در چوب به طول بینجامد (Dahlgren 1972)، اما تثبیت ۹۱ درصدی بلوک‌های شاهد (صفر ساعت) در شکل ۴، ۵ و ۶ مبین آن است که تثبیت ماده حفاظتی ACC در همان ساعات اولیه پس از فرایند اشباع به وقوع می‌پیوندد که این موضوع دور از انتظار نبوده و برای ماده حفاظتی CAA توسط سایر محققان نیز گزارش شده است (Pizzi 1981; Cooper and Ung 1989; McNamara 1989). کریمی و قربانی (۱۳۸۰)، هر چند زمان تثبیت کامل راش را دماهای ۱۷، ۲۷ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۱۰۷۵، ۱۰۹ و ۵۰۱ ساعت اعلام کردند، اما عملاً نمودار آنها در ۱۷، ۲۷ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب از ۴۱، ۹۶ و ۱۲۳ ساعت به بعد خطی شده و این مهم را به اثبات می‌رساند که ماده حفاظتی ACC در همان چند روز اول به تثبیت مطلوب می‌رسد. به‌طور کلی این پژوهش چند نتیجه مهم را دربر داشته است:

- ۱) مواد استخراجی به‌ویژه مواد استخراجی محلول در آب گرم در تثبیت ماده حفاظتی ACC نقش موثری دارند.
- ۲) زمان تثبیت مستقل از مواد استخراجی عمل کرده و بین این دو هیچ‌گونه رابطه متقابلی وجود ندارد.
- ۳) چوب راش در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۷۵٪ در همان ساعات یا روزهای اولیه پس از اشباع به تثبیت مطلوب دست می‌یابد و هیچ تفاوتی بین تثبیت‌های ۱۹۲ ساعت به بعد با یکدیگر مشاهده نمی‌شود (شکل ۴، ۵ و ۶).

۴) در طول زمان تثبیت، در اسیدیته عصاره ماده حفاظتی موجود در بلوک‌های چوبی رابطه‌ای پیدا نشد که پیش‌بینی می‌شود اسیدیته عصاره چوب در همان ساعات

- Kamdern, D.P., Vlana, E. and Cooper. P.A, 1996. *Fixation and leaching of CCA-C treated eastern hardwood species. Proc. Can. Wood Preserv. Assoc. 17:135-146.*
- Kennedy, M.J., Palmer, G., 1994. Leaching of Copper, Chromium, and Arsenic from CCA-treated Slash Pine Heartwood (IRG/WP94-50020). The International Research Group on Wood Preservation.
- Laks, P.E., 1991. The chemistry of wood bark. Pages 257-330.
- Lebow, S., 1996. Leaching of wood preservative components and their mobility in the environment—Summary of pertinent literature. USDA Gen. Tech. Rep. FPL-GTR- 93. Forest Products Laboratory, Forest Service, Madison, WI. 36 pp.
- McNamara, W.S., 1989. CCA fixation experiments— Part I. IRG/WP/3504. Stockholm, Sweden: International Research Group.
- Pizzi, A., 1982. The chemistry and kinetic behavior of Cu- Cr-As/B wood preservatives. II. Fixation of the Cu/Cr system on wood. III. Fixation of a Cr/AS system on wood. IV. Fixation of CCA to wood. *Journal of Polymer Science. Chemistry Ed. 20: 707-724,725-738,739-764.*
- Pizzi, A., 1983. Practical consequences of the clarification of the chemical mechanism of CCA fixation to wood. IRG/WP/3220. In: Proceedings, 16th annual meeting, Australia. Stockholm, Sweden: International Research Group.
- Pizzi, A., Conradie, W.E., and Bariska, M., 1986. Poly-avanoid Tannins From Cause of CCA Soft-rot Failure to the "Missing Link" Lignin and Microdistribution Theories (IRG/WP/3359). The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- Lebow, S., 1996. *Leaching of Wood Preservative Components and their mobility in the environment—summary of pertinent literature.* General Technical Report FPL-GTR-93, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI.
- Nzokou, P., and Kamdem D. P., 2004. The Influence of Wood Extractives on Sorption and Wet ability Properties of northern red oak (*Quercus rubra*), black cherry (*Prunus serotina*) and red pine (*Pinus resinosa*). *Wood and Fiber Science 36(4): 483-492.*
- Radivojevic, S. and Cooper, P.A., 2007. The effects of wood species and treatment retention on kinetics of CCA-C fixation reactions. *Wood and Fiber Science, 39(4), 2007, pp. 591 - 602.*
- parallel to grain of Pai wood (*Azelia africana* Smith). *Wood Fiber Sci. 29(2):161-170.*
- Anon., 1999. American Wood Handbook. Wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. Forest Prod. Lab. USDA Forest Serv. Madison, WI. 463 pp.
- American Wood Preservers' Association AWP. 1996. American Wood Preservers' Association Book of Standards, Birmingham, AL. 21163-0286.
- Breslin, V.T. and Adler-Ivanbrook L., 1998. Release of copper, chromium and arsenic from CCA-C treated lumber in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 46(1): 111-125.*
- Coggins, C. and Hiscocks P. 1978. Chromium on the surface of CCA treated wood. *Int. Res. Group Wood Preserv. Doc. No. IRG/WP 386. Stockholm, Sweden.*
- Breslin, V.T. and Adler-Ivanbrook, L., 1998. Release of copper, chromium and arsenic from CCA-C treated lumber in estuaries. *Estuarine Coastal and Shelf Science 46, 111±125.*
- Cooper, P.A., ManVicar, R. and Ung, Y.T., 1995. Relating CCA Fixation to Leaching of CCA Components from Treated Products (IRG/WP/50045). The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- Cooper, P.A., Ung T. and Kamdem, D.P., 1997. A Fixation and Leaching of Red Maple (*Acer rubrum* L.) Treated with CCA-C, *Forest Products J. 47(2):70-74.*
- Dahlgren, S.E., 1975. Kinetics and mechanism of fixation of preservatives. Part V. Effect of wood species and preservative composition on leaching during storage. *Holzforschung, 29: 84-95.*
- Cooper, P.A. and Ung, T., 1989. Moderate temperature fixation of CCA-C. IRG/WP/3522. 20th annual meeting, Finland. Stockholm, Sweden: International Research Group.
- Eaton, R.A., and Hale, M.D.C., 1993. Wood. Decay, pests, and protection. Chapman and Hall, London.
- Forsyth, P.G., Morrell, J.J., 1990. Hexavalent chromium reduction on CCA treated sawdust. *Forest Products Laboratory 40, 48 ± 50.*
- Dahlgren, S.E., 1972. The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. *Record Annual Convention British Wood Preservers' Association; 109-128.*
- Dahlgren, S.E., 1975. Kinetics and mechanism of fixation of preservatives. Part V. Effect of wood species and preservative composition on leaching during storage. *Holzforschung, 29: 84-95*

- and Water Acidity on the Loss of Metal Elements from CCA Treated Timber in Aquatic Conditions. Part 2: Semi-industrial Investigation (IRG/WP 95-50040). The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- Wilkinson, J.G., 1979. Industrial timber preservation, Associated Business Press, London.
- Ryan, K.G., Plackett, D.V., 1987. The Interaction of polyavanoid tannins with CCA in *Pinus radiata* (IRG/WP/3422). The International research Group on Wood Preservation, Stockholm.
- Sanders, J.G., Windom, H.L., 1980. The uptake and reduction of arsenic species by marine algae. *Estuarine and Coastal Marine Science* 10, 555±567.
- Smith, D. N. R. and A. I. Williams, D N. R., 1973. The effect of composition on the effectiveness and fixation of copper-chrome-arsenic and copper-chrome preservatives Part 1: Effectiveness. *Wood Sci. Technol.*, 7, 60-76.
- Tillot, R. J. and Coggins, C. R., 1981. Non-arsenical water-borne preservatives a review of performance and properties. *Rec. Brit. Wood pres. Assoc. Ann. Conv.*, 32-46.
- Van Eetvelde, G., Homan, W.J., Militz, H. and Stevens, M., 1995. Effect of Leaching Temperature

The effects of wood extractive on the fixation and leaching of ACC preservative in Beech (*Fagus orientalis* Lipsky) wood

Safdari, V.^{1*}, Nasiri, M.², Jodi, H.² and Hosseinihashemi, S.K.³

1*- Corresponding author, Associate Prof., Department of Wood and Paper Science, Karaj Branch Islamic Azad University, Karaj, Iran, Email: vahid.safdari@kiaui.ac.ir

2- M.Sc., Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran

3- Assistant Prof., Department of Wood and Paper Science, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran

Received: Dec., 2012

Accepted: April, 2012

Abstract

Wood chemical components are among the most important and effective factors in the fixation of water-borne preservatives in the wood. This research investigated the effect of wood extractive on fixation and leaching of "arsenic copper chromate"(ACC) preservative in beech (*Fagus orientalis*) wood blocks. Three groups of wood blocks (control, as wood with extractive, wood pre-extracted with hot water and wood pre-extracted with ethanol acetone) were impregnated with 2% ACC and then were placed in an incubator for 0, 192, 384, 576, and 768 hours at 25 °C and 75% humidity. After removal from the incubator, the blocks were extracted and the preservative solution of each block was analyzed. The Cr (VI) of the extracted preservative, as the indication of the fixed amount in wood was analyzed using UV spectroscopy and the Cu and Cr contents was measured by atomic absorption. The results showed that the effect of hot water-soluble extractive on fixation and leaching of ACC was significant ($P < 0.01$). The lowest content of unfixed Cu and Cr components was detected from control samples which indicate that the extractive imparts positive effect on fixation. The percentage of unfixed ACC in control samples was significantly lower than in pre-extracted samples.

Key words: ACC, leaching, fixation, beech (*Fagus orientalis*), extractive.