

A FAANYAG FOTODEGRADÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIÁS MÓDSZERREL

INFRADED SPECTROSCOPIC STUDY OF PHOTODEGRADATION OF WOOD

Tolvaj László¹, Barta Edi², Preklet Edina³, Papp György⁴

¹ Egyetemi tanár, Nyme Fizika és Elektrotechnika Intézet. tolla@fmk.nyme.hu

² Egyetemi docens, Nyme Fizika és Elektrotechnika Intézet. ebarta@fmk.nyme.hu

³ Egyetemi adjunktus, Nyme Fizika és Elektrotechnika Intézet. edina@fmk.nyme.hu

⁴ Intézetigazgató egyetemi tanár, Nyme Fizika és Elektrotechnika Intézet. gypapp@fmk.nyme.hu

Abstract:

The photodegradation of wood caused by different kind of UV-radiators and by radiation of sun were studied with infrared spectroscopic methods. The degradation caused chemical changes at the surface of wood were analyzed by the difference spectrum. The effects of different kind of UV-radiators were compared, too.

Bevezetés

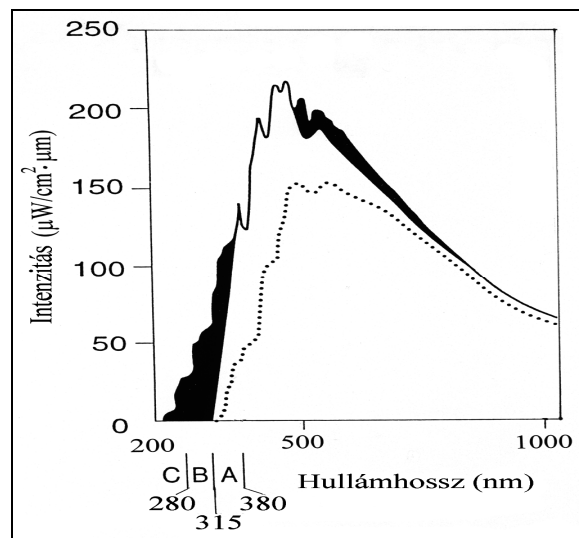
A szabadban, az időjárás hatásának kitett faanyagokat sok komponensből összetett degradációs folyamat-láncolat éri. Ezen hatások közül a napsugárzás, annak is az UV tartománya okozza a primer károsítást. Ezt követi az esővíz illetve a levegő páratartalmának hatása, mely kimossa a degradációs termékeket a felszínről. Ezzel teret nyit a napsugárzás károsító hatásának a következő rétegben. Ezen két folyamat megkönnyíti a faanyagot lebontó gombák behatolását is. Mindezek hatására a faanyag elveszíti kellemes színét és elszürkül. Megnövekszik a felületi érdesség, de a felületi réteg szilárdsága is jelentősen csökken. Ezen folyamatok összességét degradációs folyamatoknak, míg a csak fény hatására létrejövő leromlást fotodegradációnak nevezi a szakirodalom.

Az intézetünkben több éve folyó széleskörű fotodegradációs vizsgálatok ([1], [2], [3], [4]) eredményeinek egy részét szeretnénk most közzétenni e lap hasábjain.

Vizsgálati módszer

A napsugárzás degradációs hatásának reprodukálható vizsgálata a szabadba kitett próbatesten sok nehézségbe ütközik, hiszen a sugárzás intenzitása és hullámhosszának összetétele, spektruma egy földi nap folyamán folyamatosan változik, de a Nap állásának változásával, éves periódussal szintén változik. A fenti paramétereket jelentősen befolyásolja a levegő páratartalma is. Napjainkban a Föld ózonrétege vastagságának a

csökkenése is módosítja a szabadban lévő faanyagokat érő sugárzást, melyet a Nap színképe szemléltet (1. ábra). Ráadásul az ózonréteg vékonyodásával az UV sugárzás intenzitása erősödik, és megjelenik az UV-B tartomány, erősebb degradáló képességgel. A fenti problémákra tekintettel a fotodegradációs vizsgálatokat rendszerint mesterséges fényforrásokkal végzik el. Itt a körülmények jól ismételhetők, és a paraméterek állandó értéken tarthatók.



1. ábra A Nap emissziós színképe. A fekete tartományokat az ózonréteg kiszűri. A pontozott vonal a talajszinten mérhető intenzitás-eloszlást reprezentálja ([5])

A próbatesten besugárzásához az alább felsorolt fényforrásokat használtuk. Egy XENOTEST 150S típusú öregítő szekrény, melynél a sugárforrás fényteljesítmény-sűrűsége a behelyezett minták síkjában 1250 W/m^2 volt (szűrő nélkül). A minták egy ultraibolya szűrő mögött foglaltak helyet. Tekintetbe véve a lámpa emissziós színképét és a szűrő áteresztő

képességét, a mintákat 300 nm és 380 nm közötti hullámhosszú ultraibolya fény érte. A minták felszíni hőmérséklete a kezelés során 40°C körüli érték volt, melyet termoelemmel mértünk, rögtön a sugárforrás kikapcsolása után. Szintén xenon lámpával működött az SX-75: Suga Test Instrument is, melynek az emissziója a 300-400 nm tartományban 180 W/m² volt. Itt nem volt lehetőség a látható fénytartomány kiszűrésére. A kamrában mért „fekete panel” hőmérséklet 63°C volt, és a relatív páratartalmat 50%-ra állítottuk be. Alkalmaztunk higanygőz lámpákat is. Az egyik 300 W elektromos teljesítményű volt. A besugárzandó próbatetek a lámpától 20 centiméterre helyezkedtek el a laboratórium légtérben. A másik esetben a HAL 800NL típusú lámpa egy a Nippon Denchi Co. Ltd. által gyártott, KBP 659 típusú kamrában helyezkedett el, melyet ipari méretű faszerkezetek besugárzására terveztek. A higanygőz lámpa fénytelsítménye 320 W volt, és a próbatetek 64 centiméterre helyezkedtek el tőle. A hűtött kamrában az áramló levegő hőmérséklete 26°C volt.

A fent jellemzett fényforrások esetében csak a gyártók által megadott emissziós adatokra támaszkodhattunk. Ezek viszont nem tették lehetővé az általuk kibocsátott ultraibolya fény intenzitásának és hullámhossz összetételének az összehasonlítását. Ezért ultraibolya fényt kibocsátó lézereket is használtunk sugárforrásként. A lézerek alkalmazásának nagy előnye, hogy csak egy jól definiált hullámhosszon sugároznak, és az intenzitásuk pontosan mérhető. Az alkalmazott lézerek adatait az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat Az alkalmazott lézerek adatai

| Lézer típusa | Hullámhossz (nm) | Impulzus energia (mJ/oule) | Impulzus idő (ns) | Impulzus frekvencia (Hz) | Σ Energia (Joule) | Teljesítmény sűrűség (W/m ²) |
|--------------|------------------|----------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--|
| ArF | 193 | 10 | 20 | 10 | 15 | 4.4 10 ⁹ |
| KrF | 248,5 | 20 | 15 | 10 | 100 | 1.2 10 ¹⁰ |
| XeCl | 308 | 20 | 20 | 10 | 100 | 8.8 10 ⁹ |
| Nitrogén | 337 | 2,8 | 15 | 30 | 100 | 1.6 10 ⁹ |
| Rodamin | 581 | 4 | 15 | 10 | 100 | 2.4 10 ⁹ |

A nagy teljesítmény-sűrűségű lézersugár nem alkalmas közvetlenül a faanyag besugárzására, mivel nagyon kis felületre koncentrálódik és képes a felület elpárologtatására. Ezért a lézersugarat szórólencsével széttartóvá tettük. A mintának a lencsétől való távolításával tudtuk csökkenteni és beállítani a felületi teljesítmény-sűrűséget, illetve az impulzusenergiát. Az 1. táblázatban szereplő „Σ Energia” a kezelés során a minta felületére jutó összes energiát jelöli.

A napsugárzásnak kitett mintákkal is végeztünk vizsgálatokat. A próbateteket Takayamában (Japán, földrajzi szélesség: 39° 9,3 perc, tengerszint feletti

magasság: 560 méter) helyeztük a szabadba. Az egyik sorozatot a magas páratartalmú kora nyári időszakban (2003. május 5. és augusztus 19. között, max. relatív páratartalom: 80%, és a hőmérséklet 16-41 °C között változott) helyeztük ki. A másik sorozatra ezek az adatok: 2003. szeptember 17-december 5., 71%, 5-38°C voltak. A minták csak napsütéses időben voltak kitéve a tartóállványra, mely dél felé nézett és a vízszintessel 30°-os szöveget zárt be. A besugárzások között a mintákat a laboratóriumban, teljes sötétségben tároltuk. Az első sorozat esetében a minták 200 órás, a másodikban 120 órás besugárzást kaptak.

Az infravörös színek felvétele az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer a fotodegradáció által létrehozott kémiai változások követésére. A mai modern technika lehetővé teszi a rendkívül fényszegény diffúz módon reflektált fény detektálását. A számítógépek segítségével azonnal megkaphatjuk a mért adatokból a Kubelka-Munk függvényt, melyet a továbbiakban abszorpciós színeként kezelünk. A diffúz reflexiós színek a faanyag felületének éppen azon rétegről adja az információt, melyben a fotodegradáció történt.

A faanyag fő alkotó vegyületeinek, a cellulóznak, poliozoknak és a ligninnek a szerkezete nagyon összetett. Ezért nem meglepő, hogy a faanyag infravörös színeke egymásra rakódott sávok sokaságából áll. Különösen igaz ez az 1000-1800 cm⁻¹ tartományra, melyet talál elnevezéssel ujjlenyomat tartománynak nevezünk. A kémikusok szorgalmas munkával meghatározták az egyes elnyelési sávokhoz tartozó kémiai csoportokat ([6], [7], [8], [9]), melyeket a 2. táblázatban adunk közre. Az egyes sávok helye a különböző fafajoknál kis mértékben eltér egymástól. Ha változás történik a kémiai szerkezetben, akkor a megfelelő sávok intenzitása növekszik vagy csökken annak megfelelően, hogy az ott abszorbeáló kémiai csoportok száma növekedett vagy csökkent a változás során.

2. táblázat Az abszorpciós sávok azonosító adatai akác faanyag esetében

| Hullámszám (cm ⁻¹) | Abszorpciós hely |
|--------------------------------|---|
| 3499 | OH nyújtás |
| 2937 | CH,CH ₂ nyújtás (aszimmetrikus) |
| 2908 | CH,CH ₂ nyújtás (szimmetrikus) |
| 1749 | CO nyújtás a nemkonjugált keton-, acetyl-, carboxilcsoportoknál |
| 1665 | H ₂ O,CO nyújtás a konjugált rendszerekben |
| 1599 | aromás vázrezgés |
| 1507 | aromás vázrezgés |
| 1465 | C-H deformáció (aszimmetrikus) |
| 1428 | C-H deformáció (aszimmetrikus) |
| 1380 | C-H deformáció (szimmetrikus) |
| 1337 | C-H deformáció,C-OH nyújtás |
| 1273 | C _{aryl} -O, guajcil gyűrűrezgés CO nyújtással |
| 1172 | C-O-C nyújtás (aszimmetrikus) |
| 1137 | C-O-C nyújtás (szimmetrikus), aromás C-H |
| 994 | C _{alkil} -O |
| 900 | C-H cellulóz deformációk |

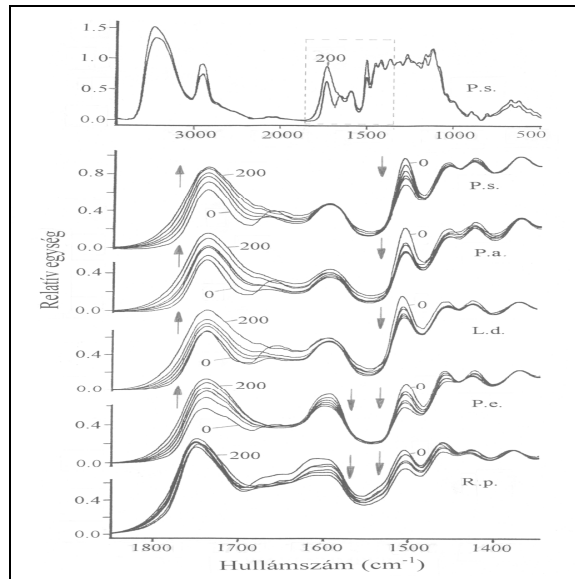
Kutatásainkat megelőzően a szakirodalomban az egyes sávok változásait a színeképek egyszerű összehasonlításával állapították meg. Intézetünk kidolgozott és az utóbbi tíz évben sikeresen alkalmazott egy új módszert, mely a változások pontosabb detektálását teszi lehetővé: a különbségi színekép készítését. A különbségi színekép felvétele nagyobb odafigyelést igényel ugyan, de sokkal több információt hordoz, mint a kezelt és a kezeletlen minták színeképeinek az egymásra illesztésével történő összehasonlítás. A felvett, nyers színeképeket a három pontos alapvonal korrekció után az összehasonlítás érdekében az 1380 cm^{-1} körüli maximumnál egységnyire normáltuk. Ezt a cellulóz C-H csoportjához tartozó sávot gyakran használják, mint belső vonatkoztatási sáv, mert centrális helyzetű, kellően intenzív és a tapasztalatok szerint stabil a fénybesugárással szemben. Ezek után a kezelt és a kezeletlen minta színeképét egymásból kivonva kaptuk a különbségi színeképet. A különbségi színeképen jelentkező pozitív csúcsok jelzik az intenzitásnövekedést, a negatívok pedig a csökkenést.

A fotodegradációs vizsgálatokba a fafajok széles skáláját vontuk be. Homogén, a felszínén csak egyféle pászttát tartalmazó, 12 mm átmérőjű és 1,5 mm vastag korongokat vágunk ki a faanyagokból. A próbatetek méretét az infravörös spektrofotométerek mintatartójának befogadó képessége szabta meg.

Eredmények

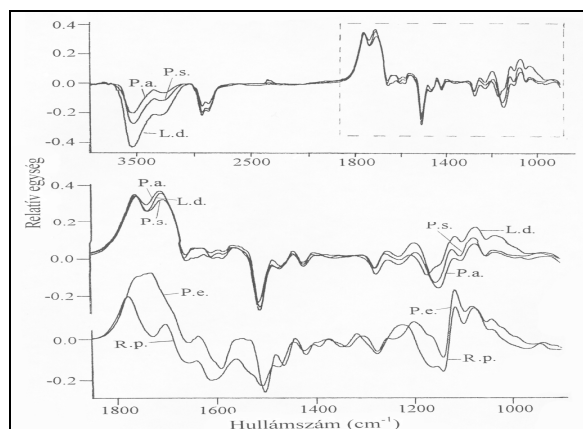
A 300 W elektromos teljesítményű higanygőz lámpával történő besugárzás hatására létrejövő színeképváltozást részletesen mutatja a 2. ábra alsó 5 részébrája erdei fenyő, lucfenyő, vörösfenyő, nyár és akác szíjácsának korai pászttája esetében, az $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományra vonatkozóan.

Az egyik változás a lignin aromás gyűrűjének degradációjából következő abszorpció-csökkenés az 1510 cm^{-1} hullámszám környezetében. A lombhullató fafajoknál az 1600 cm^{-1} környéki csökkenést ugyanez a kémiai változás okozza. A másik változás a színeképben a nemkonjugált helyzetű karbonil csoportok széles sávjában történő abszorpció-növekedés az 1745 cm^{-1} körüli maximummal. Első ránézésre azt mondhatjuk (2. ábra), hogy ez az egész sáv folyamatosan növekszik a besugárzás során. Nagyon alaposan megvizsgálva a változásokat azt látjuk, hogy a maximum két oldalán legalább olyan mértékű a változás, mint a maximumnál. A szakirodalomban nagyon sok publikáció foglalkozik ennek a sávnak a változásával, de szinte mindegyik csak a maximum körüli változást említi, nem foglalkoznak a két oldalsó változással ([10], [11], [12], [13], [14], [15]).



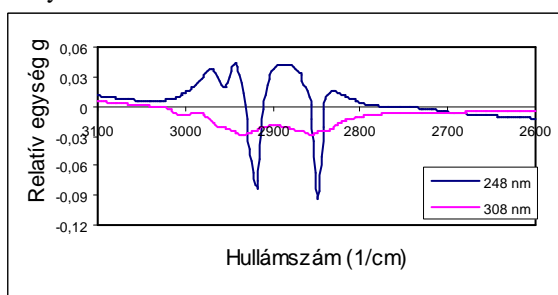
2. ábra Fönt: Erdei fenyő infravörös színeképe besugárzás előtt (0) és 200 órás ultrabolya besugárzás után. Alatta: A kinagyított részek a 0; 10; 25; 50; 100; és 200 órás besugárzások utáni színeképekkel együtt erdei fenyő (Ps), lucfenyő (Pa), vörösfenyő (Ld), nyár (Pe) és akác (Rp) esetében.

Elkészítve a 2 ábrán látható változásokat szemléltető különbségi színeképeket (3 ábra), máris látjuk a módszer egyik nagy előnyét. A nagyon sok sáv közül csak azok jelennek meg, amelyekben változás történt. Így az egyes sávok valódi helye is jobban látható. A 3 ábra felső harmadában a túlevelő faanyagok 200 órás besugárzás hatására bekövetkező abszorpció-változását látjuk a vizsgált teljes hullámszám tartományban. Az ujjlenyomat tartományban, az extrém összetettség ellenére, jól kirajzolódnak a változások. (Az ábra alsó része ezeket kinagyítva mutatja a lombhullató fafajokra is.) Elvileg ezeket a változásokat kellene látnunk a 2. ábrán is. A két ábra összehasonlítása jól szemlélteti a különbségi színekép előnyeit.



3. ábra A 2. ábra adataiból készült különbségi színeképek (kezelt – kezeletlen) 200 órás higanygőzlámpás besugárzás esetén.

A hidroxilcsoportok széles sávjában $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ között két sáv csökkenését is megfigyelhetjük. A 2. ábráról viszont nem lehet megállapítani, hogy két sáv intenzitása is csökkent. A következő változás a metilcsoportok sávjában látható 2940 cm^{-1} hullámszám környékén. Ezt a sávot azok a publikációk, amelyeknél xenonlámpát alkalmaztak fényforrásként, stabilnak írták le a fotodegradációval szemben ([16]). A higanygőzlámpás és a lézeres besugárással végzett kísérleteinkben itt csökkenés tapasztalható ([17], [2], [3], [4]). A változás a besugárzó fény hullámhosszától is függ: a lézerral végzett kísérletekben azt tapasztaltuk, hogy a 248 nm -es hullámhosszú fényvel történő besugárásnál jelentős abszorpció-csökkenés van 2850 és 2920 cm^{-1} -nél, ugyanakkor ha a besugárást 308 nm -es hullámhosszon végezzük, akkor alig történik változás ebben a tartományban (4. ábra). A jelenség azzal magyarázható, hogy a 308 nm -es hullámhosszú fény fotonjainak energiája nem elegendő, hogy a metilcsoportok kötését felszakítsák, de 248 nm -es fényenél ez már megtörténik. A xenonlámpa gyakorlatilag nem bocsát ki 300 nm -nél rövidebb hullámhosszú fotonokat, míg a higanygőzlámpának vannak emissziós sávjai egészen 240 nm -ig. A nem konjugált karbonilcsoportok sávjában ($1690\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) a fenyőféléknél két jól elkülönülő sáv növekedését figyelhetjük meg 1710 és 1760 cm^{-1} környékén.



4. ábra Az erdeifenyő szijácsa, korai pásztyájának különbségi színképe 248 és 308 nm -es hullámhosszú lézerral történt, 100 Joule -os besugárást után.

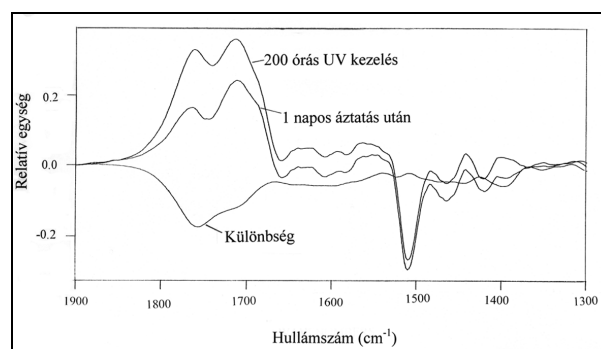
A különbségi színkép jól mutatja, hogy a valódi növekedés nem az 1745 cm^{-1} -nél történik, amint azt a publikációk többsége említi ([10], [11], [12], [13], [14], [15]). A nyár faanyagánál ez a két sáv közelebb kerül egymáshoz, de a jelenlétük itt is nyilvánvaló. Az akác esetében az 1710 cm^{-1} -nél lévő sáv lényegesen gyengébb, mint a másik, ezért az elkülönülésük jól érzékelhető. Ez a jelleg érvényes a többi kemény lombos fafajra is. A karbonil sávban végbemenő változások jól példázzák, hogy a különbségi színképek mennyivel több információt hordoznak, mint a kezelt és a kezeletlen minták színképeinek az egymásra illesztésével történő összehasonlítás.

A karbonil sávban tapasztalt változások kis mértékben eltérnek egymástól, attól függően, hogy milyen fényforrást használunk a besugáráshoz.

Higanygőz lámpával és lézerral rövidebb idő alatt jelentősen nagyobb változás érhető el, mint xenonlámpával vagy természetes napsugárással. Különbség tapasztalható a xenonlámpás és a napsugárással hatás között is rövid idejű besugárást esetén. Hosszabb idő elteltével a különbségek elmosódnak.

Az 1510 cm^{-1} -nél lévő abszorpció-csökkenést a 2. és a 3. ábráról is problémamentesen leolvashatjuk, hiszen ez valóban egyetlen sáv változását reprezentálja. Az 1280 cm^{-1} környékén lévő abszorpció-csökkenés együtt jelentkezik az 1510 cm^{-1} -nél lévővel és a guajacil gyűrű abszorpciójaként azonosítható. Az $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ tartományban abszorpció-csökkenés és növekedés egyaránt megfigyelhető, ami az éter kötések felszakadásával és más pozícióban lévők felépülésével magyarázható.

A szabad ég alatt lévő faszervezetek esetében az esővíz hatásával is számolni kell. Ennek imitálására a 200 órás fénybesugárásnak kitett próbatesteket 24 óráig desztillált vízben áztattuk. Vákuumszáritás után felvettük a diffúz reflexiós, infravörös színképüket. A különbségi színképeket a 5. ábra mutatja, demonstrálva a degradációs termékek kimosódását. A fotodegradáció során keletkezett, nem konjugált karbonilcsoportokat a víz részben kimosza. A 1760 cm^{-1} -nél abszorbeálókából több kimosódik, mint az 1710 cm^{-1} -nél abszorbeálókából. Ugyanez látható a kimosódást megadó (negatív) különbségi színképen is, amelyik csak a kimosódás hatására bekövetkező változásokat szemlélteti. Ez a függvény bizonyítja, hogy a nem degradálódott lignint a víz érintetlenül hagyja, hiszen 1510 cm^{-1} -nél nem történt változás. Az UV kezelés okozta különbségi színképen egy váll látható 1685 cm^{-1} környékén. Ez a váll markánsabbá válik a vizes kioldás után. Ennek alapján fel kell tételeznünk, hogy a fotodegradáció egy eddig nem említett további sáv abszorpciójának növekedését eredményezi 1685 cm^{-1} környékén. Az is látszik, hogy a vízzel történő kimosás ezt a fotodegradációs terméket érintetlenül hagyja.



5. ábra A lucfenyő korai pásztyájának különbségi színképei 200 órás UV kezelés és az azt követő 24 órás áztatás után

Összefoglalás

A különbségi színekép segítségével feltártuk, hogy a fotodegradáció hatására létrejövő nem konjugált helyzetű karbonilcsoportok 1745 cm^{-1} hullámszám környéki abszorpciónövekedése legalább két sávból tevődik össze. Eleinte az 1710 cm^{-1} körüli sáv növekszik erőteljesebben, de a besugárzási idő növelésével azt megelőzi az 1760 cm^{-1} hullámszám körüli sáv növekedése.

Feltártuk, hogy a víz kimossa a faanyag felszínéről a fotodegradáció során keletkezett karbonilcsoportokat tartalmazó vegyületek egy részét. Az 1760 cm^{-1} hullámszám környékén abszorbeálók nagyobb mértékben kioldhatók, mint az 1710 cm^{-1} környékén abszorbeálók.

A minták besugárzásához használt különböző fényforrások eltérő változásokat hoznak létre a színeképekben. Az általunk használt fényforrások közül a xenonlámpa színeképe áll legközelebb a napéhoz. Lényeges eltérés a napsugárzáshoz képest, hogy a föld felszínét elérő napsugárzás színeképe jobban benyúlik az ultraibolya tartományba, mint a xenonlámpáé. Ezzel összhangban megállapíthatjuk, hogy a xenonlámpás besugárzás csak hosszú idejű (60 óránál hosszabb) kezelésnél tudja imitálni a napsugárzást.

A higanygőz lámpák hátrányos tulajdonsága, hogy az UV-B mellett az UV-C tartományban olyan hullámhosszakon is sugároznak, melyek nem találhatók meg a napsugárzásban. Ebben a tartományban kibocsátott fotonok energiája olyan nagy, hogy képesek folszakítani a faanyagban lévő

összes kémiai kötést ([18]). Ezért a higanygőzlámpa nem alkalmas a napsugárzás imitálására, de a vele végzett kísérletek segítséget nyújtanak a fotodegradációs folyamatok jobb megértéséhez, és hozzájárulnak a mérés technika finomításához.

Hasonló mondható el az UV tartományban sugárzó lézerekről is [19], [20], [21]: a napsugárzás imitálására nem alkalmasak, a besugárzás adatait viszont minden más fényforráshoz képest sokkal pontosabban tudjuk mérni. Ezért jól használhatók a fotodegradáció jelenségeinek megértéséhez.

Summary

In conclusion we have shown that the use of difference spectrum to give the changing in the infrared spectrum is more precise than the simple comparisons of spectra. It was concluded that the xenon lamp is able to imitate the radiation of sun but only with long term radiation. The reason is, that less energy is radiated by the xenon lamp in the UV range as the energy radiated by sun. The mercury vapor lamps and the lasers radiate in those wavelength range too, which can not be found in the sun radiation, so they can destroy those chemical bonds which are resistant against the sun radiation. So, they are not proper to imitate the effect of sun, but they can help the understanding of the process of photodegradation and to make finer the measurement techniques.

Irodalomjegyzék

- [1] Tolvaj László: A diffúz reflexiós spektroszkópia alkalmazása a faanyagok felületén fény- és termikus hatásra bekövetkező változások vizsgálatakor. Kandidátusi értekezés, MTA 1993.
- [2] Barta Edit: A faanyag ultraibolya lézertérrel előidézett fotodegradációjának infravörös spektroszkópiás vizsgálata. Doktori (Ph.D.) értekezés, Nyugat-Magyarországi Egyetem, Sopron 2002
- [3] Tolvaj László: Lombos fafajok gőzöléssel történő faanyagramesítése és a faanyagok fotodegradációja. Akadémiai doktori értekezés, Nyugat-Magyarországi Egyetem, Sopron 2005.
- [4] Preklet Edina: A faanyag fotodegradációjának vizsgálata különböző hullámhosszúságú ultraibolya és látható lézertérrel történő besugárzás esetén. Doktori (Ph.D.) értekezés, Nyugat-Magyarországi Egyetem, Sopron 2006.
- [5] Häckel, H. (1999) Meteorologie (4. Auflage). Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart
- [6] Hergert, H. L. (1971) Infrared spectra *In*: Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Formation, Eds. Sarkanen, K. V. and C. H. Ludvig, Wiley-Interscience New York 267-298.
- [7] Fengel, D., M. Ludwig (1991) Möglichkeiten und Grenzen der FTIR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Cellulose. *Das Papier* **45**, 45-51.
- [8] Collier, W. E., T. P. Shultz and V. F. Kalasinsky (1992) Infrared study of lignin: reexamination of aryl-alkyl ether C-O stretching peak assignment. *Holzforschung* **46**, 523-528.
- [9] Faix, O. and J. H. Böttcher (1992) The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. *Holz Roh- Werkstoff* **50**, 221-226.
- [10] Németh K. and O. Faix (1994) Beobachtung der Photodegradation des Holzes durch quantitative DRIFT-Spektroskopie. *Holz als Roh- und Werkstoff* **52**, 261-266.
- [11] Horn, B. A., J. Qiu, N. L. Owen, W. C. Feist (1994) FT-IR Studies of Weathering Effects in Western Redcedar and Southern Pine. *Applied Spectroscopy* **48**, 662-668.
- [12] Pandey, K. K. and K. S. Theagarajan (1997) Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz als Roh und Werkstoff* **55**, 383-390
- [13] Pandey, K. K. and D. P. Khali (1998) Accelerated Weathering of Wood Surfaces Modified by Chromium Trioxide. *Holzforschung* **52**, 467-471.
- [14] Kataoka, Y. and M. Kiguchi (2001) Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. *J. Wood Sci.* **47**, 325-327.
- [15] Sudiyani, Y., Y. Imamura, S. Doi, S. Yamauchi (2003) Infrared spectroscopic investigations of weathering effects on the surface of tropical wood. *Journal of Wood Sciences* **49**, 86-92.
- [16] Forsskähl, I. and J. Janson (1992) Sequential treatment of mechanical and chemimechanical pulps with light and heat. Part 2. FTIR and UV-VIS absorption-scattering spectra. *Nordic Polp Paper Res. J.* **7**, 48-54.

- [17] Tolvaj L., O. Faix (1995) Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. I. Effect of UV Light *Holzforschung* **49** (5) 397-404
- [18] Hon, D. N. S (1991) Photochemistry of wood. In: Hon DNS, Shiraishi N (eds) Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, New York, pp 525-555
- [19] Barta E., L. Tolvaj, G. Papp, T. Nagy, S. Szatmári, O. Berkesi (1998) Wood degradation caused by UV-laser of 248 nm wavelength, *Holz als Roh- und Werkstoff* **56**, 318.
- [20] Papp G., E. Preklet, B. Košíková, E. Barta, L. Tolvaj, J. Bohus, S. Szatmári, O. Berkesi (2004) Effect of UV laser radiation with different wavelengths on the spectrum of lignin extracted from hard wood materials, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* **163**, 187-192.
- [21] Papp G., E. Barta, E. Preklet, L. Tolvaj, O. Berkesi, T. Nagy, S. Szatmári (2005) Changes in DRIFT spectra of wood irradiated by UV laser as a function of energy, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* **173**, 137-142.