

UDK: 676.15:543.544

Analiza ekstraktivnih spojin v bukovih sekancih

Determination of extractive compounds in beech chips

avtorja mag. Janja ZULE, dr. Adolf MOŽE
Inštitut za celulozo in papir, Bogišičeva 8, 1000 Ljubljana

Izvleček/Abstract

Predstavljena je plinsko kromatografska analiza kemijske sestave ekstraktivnih komponent v bukovih sekancih, namenjenih proizvodnji papirja. Identificirane in kvantitativno ovrednotene so posamezne skupine lesnih lipidov, in sicer proste maščobne kisline in steroli ter sterolni estri in trigliceridi. Okarakterizirani so posamezni predstavniki teh skupin, med njimi tudi spojine, katerih delujejo moteče pri proizvodnji papirja.

Gas chromatographic analysis of extractive compounds from beech wood chips, meant for paper production, is presented. The most important groups of wood lipids like free fatty acids and sterols, as well as steryl esters and triglycerides have been identified and quantitatively evaluated. Individual representatives of these groups have been characterized, among them also substances, causing detrimental effects in paper production.

Ključne besede: bukovi sekanci, ekstraktivne spojine, kemijska sestava, plinska kromatografija

Keywords: beech chips, extractive compounds, chemical structure, gas chromatography

Uvod

Les listavcev pridobiva čedalje večji pomen v celulozno papirni industriji zaradi specifičnih karakteristik celuloznih vlaken. Tako je možno predelevati več zvrsti, med katerimi so najpomembnejše breza, evkaliptus in bukev. Vlakna različnih listavcev se razlikujejo med seboj po morfoloških in kemičnih lastnostih. Za bukev, ki je pri nas najbolj razširjeno gozdno drevo, je značilno, da ima težak les, v katerem zavzemajo vlakna okrog 44 % lesnega volumna. V povprečju so dolga od 0,4 do 1,7 mm in imajo sorazmerno debele celične stene. Medtem ko je funkcija dolgovlaknate celuloze iglavcev, da podeli papirni strukturi ustrezno mehansko jakost, pa bukova vlakna izboljšujejo lastnosti papirja, kot so voluminoznost, opaciteta, poroznost in površinska struktura (1,2).

Svež bukov les vsebuje v primerjavi s smrekovim relativno malo hidrofobnih ekstraktivnih spojin, in sicer v povprečju od 0,5 do 1 %, vendar pa so med njimi tudi komponente, ki povzročajo nastajanje lepljivih oblog na papirniški strojni opremi, madeže na izdelkih in druge tehnološke težave. Pri skladiščenju oziroma staranju lesa v obliki sekancev, naloženih

v visoke kupe, se količina ekstraktivne snovi nekoliko zniža, hkrati pa se spremeni njena kemična sestava zaradi različnih degradacijskih procesov, vendar pa je čas staranja bistveno krajši kot pri smrekovem lesu, saj gre nemalokrat v proizvodnjo praktično svež les. Da bi ugotovili, kako in v kakšni meri ekstraktivne komponente vplivajo na proces izdelave papirja, jih moramo najprej kemijsko okarakterizirati že na začetku proizvodnje, to je v lesu, nato pa spremljati skozi ves tehnološki postopek, saj je od njihovih lastnosti in obnašanja marsikdaj odvisna nemotenost proizvodnje pa tudi izbira najustrežnejših ukrepov za omilitev njihovega škodljivega delovanja (3, 4, 5).

Ekperimentalni del

Analizirali smo bukove sekance po relativno kratkem času skladiščenja, tik pred vstopom v proizvodnjo celuloze po magnefitnem postopku. Določili smo količino in kemično sestavo ekstraktivnih komponent v heksanskem in acetonskem ekstraktu ter hidrolizatu heksanskega ekstrakta.

Priprava vzorca

1000 g naključno izbranih sekancev smo narezali na drobne trske, jih 24

ur sušili z zmrzovanjem, nato pa zmlili v lesno moko. 10 g homogenizirane lesne moke smo 8 ur ekstrahirali s heksanom v Soxhlet ekstraktorju. Ekstrakt smo vakuumsko posušili pri 40 °C in stehali. Netopen preostanek lesne moke smo na enak način ekstrahirali še z acetonom. Vse ekstrakcije smo izvedli v petih ponovitvah.

Heksanski ekstrakt smo hidrolizirali v alkalnem z dodatkom 0,5 M raztopine KOH v etanolu. Zmes smo segrevali pri temperaturi 70 °C približno 3 ure. Po končani hidrolizi smo dodali destilirano vodo in nakisali z 0,5 M H₂SO₄ do pH 3,5. Nastalo suspenzijo smo 2-krat ekstrahirali s heksanom.

Analiza vzorca

Določili smo vsebnost heksanskega in acetonskega ekstrakta. Po dodatku standardnih spojin, to je heneikoza-nojske kisline (S1), betulinola (S2), holesteril heptadekanoata (S3) in 1,3-dipalmitil-2-oleil glicerola (S4) za umeritev kromatografskih kolon, smo ekstrakta silanizirali z dodatkom ustreznih reagentov, in sicer 80 µl BSTFA (bis-trimetilsilil-trifluoro-acetamid) in 40 µl TMCS (trimetilklorosilan). Reakcijske zmesi smo segrevali 1 uro pri 70 °C. Po končani derivatizaciji smo naposled oba ekstrakta in hidrolizat še kromatografsko ovrednotili.

Pogoji plinske kromatografije

Kromatograme ekstraktov smo posneli na kratki (1) in dolgi (2) kapilarni koloni. Prvi (1) so bili posneti na aparatu VARIAN 3400 in naslednjih eksperimentalnih pogojih:

- SPI-injektor: 80 °C (0,5 min); 200 °C/min; 340 °C (18 min.)
- Kolona HP-1 (5 m x 0,53 mm): 100 °C (1,5min) ; 12 °C/min;

340 °C (5 min.)

- Nosilni plin H₂: 20 ml/min
- Detektor FID: 340 °C

Drugi (2) so bili posneti na aparatu Perkin Elmer Autosystem XL in eksperimentalnih pogojih:

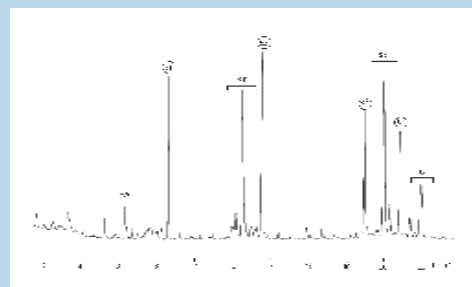
- Injektor 250 °C
- Kolona HP-1 (25 m x 0,20 mm): 150 °C (0,5 min); 7 °C/min; 230 °C; 10 °C/min; 290 °C (10 min.)
- Nosilni plin H₂: 1,5 ml/min
- Detektor FID: 340 °C

Kvantitativne določitve smolnih komponent so povprečne vrednosti petih kromatografskih meritev.

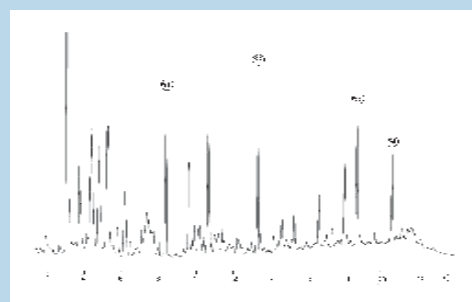
Rezultati

Bukovi sekanci so vsebovali 1 mg/g heksanskega in 7 mg/g acetonskega ekstrakta. V heksanskem ekstraktu smo analizirali posamezne skupine lesnih lipidov, v acetonskem pa druge, bolj polarne komponente (slika 1, slika 2, preglednica 1).

Kromatogram na sliki 1 je najpopolnejši prikaz strukture bukovih lipidov, saj so vidne vse komponente hkrati. Prostih maščobnih kislin (MA) je izredno malo, saj je bil les staran le kratek čas, zato še ni potekla obsežnejša hidroliza višje molekularnih, za papirničarje zelo neugodnih sestavin, kot so trigliceridi (TG) in sterolni estri (SE). To dokazuje tudi intenzivna kromatografska vrhova teh spojin, ki sta ob standardih S3 in S4. Preseneča visoka koncentracija prostih sterolov (ST), kar kaže na to, da imajo ti tudi v bukovem lesu pomembno fiziološko funkcijo. Različno od smrekovega lesa tu smolnih kislin ni opaziti.



□ Slika 1. Plinski kromatogram heksanskega ekstrakta, posnet na kratki koloni



□ Slika 2. Plinski kromatogram acetonskega ekstrakta, posnet na kratki koloni

□ Preglednica 1. Vsebnost posameznih skupin lesnih ekstraktiv v bukovih sekancih

| Vrsta spojine | Vsebnost (mg/g) |
|-----------------------|-----------------|
| MA - maščobne kisline | 0,12 |
| ST - steroli | 0,28 |
| SE - sterolni estri | 0,37 |
| TG - trigliceridi | 0,17 |

Kromatogram na sliki 2 je posnetek acetonskega ekstrakta. Opazimo precejšnje število komponent, med katerimi so lignani le v sledovih. Navedene spojine visokih koncentracij sicer niso sestavine lepljivih oblog, so pa tipične za bukov les.

Lipidne sestavine heksanskega ekstrakta in množico polarnejših spojin v acetonskem ekstraktu smo nato podrobneje okarakterizirali, in sicer

po posameznih komponentah. V ta namen smo uporabili kromatografije na dolgi kapilarni koloni visoke ločljivosti. Tako smo lahko definirali maščobne kisline (MA) in sterole (ST) ter del nižje molekularnih spojin iz acetonskega ekstrakta, saj višja molekularna frakcija pri teh eksperimentalnih pogojih ni zaznavna (slika 3, slika 4, preglednica 2).

Vsebnost in sestava maščobnih kislin ne presenečata, medtem ko sta bolj zanimivi visoka koncentracija enostavnih sladkorjev v acetonskem ekstraktu in pa odsotnost lignanov. Tipično za listavce namreč je, da vsebujejo precej več ogljikovih hidratov kot iglavci in manj lignina in ligninu sorodnih komponent. Prav to dokazujejo naše analize, saj v acetonskem ekstraktu smrekovih sekancev ni bilo opaziti sladkornih enot, ampak le karakteristične lignane, ki pa jih v bukovem lesu praktično ni. Sladkorne komponente s tehnološkega stališča niso tako zanimive, ker ne povzročajo nastanka lepljivih oblog, so pa zaradi dobre topnosti pomembni onesnaževalci procesne vode. Posamezne sladkorje smo identificirali z masno selektivnim detektorjem.

Zaradi relativno visoke koncentracije sterolnih estrov (SE) in trigliceridov (TG) v heksanskem ekstraktu smo le-tega hidrolizirali, da bi ugotovili, katere višje maščobne kisline jih sestavljajo. Hidrolizat smo nato kromatografsko ovrednotili in je prikazan na sliki 5.

Če primerjamo sliko 1 in sliko 5, vidimo, da so se po hidrolizi res povečale koncentracije maščobnih kislin (MA) in β -sitosterola (ST), medtem ko so sterolni estri (SE) in trigliceridne enote (TG), ki jih ponazarjajo komponente ob standardih S3 in S4, popolnoma izginile.

S kromatografiranjem na dolgi kapilarni koloni smo ugotovili, da je porasla predvsem koncentracija nenasičene linolne kisline, ki je v papirniških sistemih zaradi svoje reaktivnosti ena najbolj nezaželenih spojin.

Sklep

Analiza kemijske sestave ekstraktov v bukovich sekancih je pokazala nizko vsebnost prostih maščobnih kislin na eni strani in dokaj visoke koncentracije β -sitosterola ter višjih lipidov, to je sterolnih estrov in trigliceridov na drugi, kar pomeni, da je bil proces staranja šele na začetku. Ker omenjene višje komponente sestavljajo pretežno nenasičene maščobne kisline, kar smo dokazali s hidrolizo, lahko upravičeno trdimo, da bukova "smola" zaradi svoje hidrofobnosti, lepljivosti in reaktivnosti deluje moteče v proizvodnji papirja.

Nenavadna sestava acetonskega ekstrakta pomeni, da se med proizvodnjo iz bukovich vlaken sproščajo lesni sladkorji, ki obremenjujejo procesne vode in so hkrati izvrstna hrana mikroorganizmom v okolju.

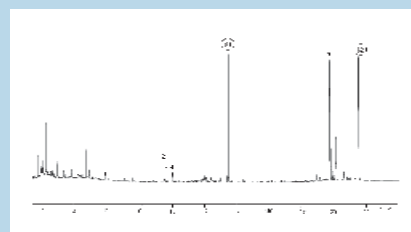
Zahvala

Analizo sekancev smo izvedli na finski univerzi Abo Akademi University, in sicer na oddelku "Department of Forest Products Chemistry", ki ga vodi prof. Bjarne Holmbom.

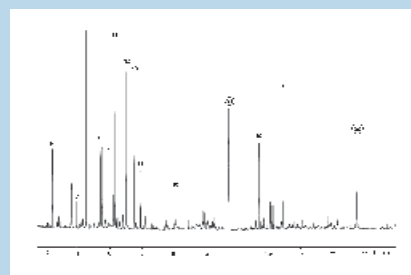
Njemu in sodelavcem se za sodelovanje in pomoč pri delu iskreno zahvaljujemo.

□ Preglednica 2. Identificirane spojine na sliki 3 in sliki 4

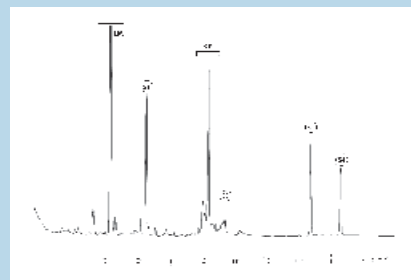
| Oznaka | Spojina |
|---------|---------------------------|
| 1 | palmitinska kislina |
| 2 | linolna kislina |
| 3 | oleinska kislina |
| 4 | stearinska kislina |
| 5 | β -sitosterol |
| 6 | glicerol |
| 8 | ksilitol |
| 7, 9-16 | enostavni lesni sladkorji |
| 17 | katehin |



□ Slika 3. Plinski kromatogram heksanskega ekstrakta, posnet na dolgi koloni



□ Slika 4. Plinski kromatogram acetonskega ekstrakta, posnet na dolgi koloni



□ Slika 5. Plinski kromatogram hidrolizata heksanskega ekstrakta, posnet na kratki koloni

Literatura

1. Oblak-Rainer, M.: Papir 19 (1991)4, 146 - 150
2. Zule, J.; Može, A.: Papir 28 (2000) 3/4, 93 - 97
3. Britt, K. W. : Handbook of pulp and paper technology, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970
4. Hillis, W. E.: Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries, Academic Press, New York-London, 1962
5. Sjöström, E.; Alén, R.: Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999