

# Problematika lesnih ekstraktivnih spojin v papirni industriji

## *Problems of wood extractives in papermaking*

avtorica mag. **Janja ZULE**, univ. dipl. inž., Inštitut za celulozo in papir, Bogišičeva 8, 1000 Ljubljana

### Izvleček/Abstract

**Predstavljene so različne vrste** lesnih ekstraktivnih spojin, in sicer trigliceridi, voski, sterolni estri, steroli in višji alkoholi ter smolne in maščobne kisline, in pa tehnološki problemi, ki jih le-te lahko povzročajo pri proizvodnji papirja. Med najpomembnejše negativne učinke štejemo izločanje lepljivih oblog na strojni opremi in pojav madežev na papirju.

Opisane so različne instrumentalne metode kemijske karakterizacije hidrofobnih ekstraktivov, ki jih do neke mere najdemo v vseh fazah proizvodnje, in predlagane nekatere tehnološke rešitve za odpravo motenj v proizvodnji.

**Several kinds of wood extractives**, like triglycerides, waxes, sterol esters, sterols and higher alcohols, as well as fatty and resin acids are presented in detail, as they are supposed to cause from time to time serious technological problems in papermaking. Most troublesome among them are formation of sticky deposits on papermaking equipment and appearance of dark spots and specks on paper. Likewise, different instrumental analytical

techniques for chemical characterization of hydrophobic extractives, which are present in all phases of the process are described and certain solutions for their removal suggested.

**Ključne besede:** lesne ekstraktivne spojine, kemijske karakteristike, tehnološki problemi v papirništvu, analize metode, plinska kromatografija

**Keywords:** wood extractives, chemical characterization, technological problems in papermaking, analytical methods, gas chromatography

### UVOD

Lesni ekstraktivi so hidrofobne spojine, ki skupaj s celulozo, različnimi polisaharidi in ligninom sestavljajo lesno maso. Gre za celo vrsto kemijsko različnih organskih spojin, katerih skupna karakteristika je dobra topnost v nevtralnih topilih, kot so npr. aceton, diklorometan, dietileter in heksan. Njihova poglavitna funkcija v lesu je, da ga ščitijo pred zunanjimi vplivi in okužbami, hkrati pa so tudi zaloga hrane v zimskem času. Količina in sestava ekstraktivov je odvisna od vrste lesa in pozicije v lesu, na splošno pa jih je več v iglavcih kot v listavcih, in sicer v nekaterih primerih tudi prek 10 %. So v parenhimskih celicah in v smolnih kanalih, po katerih se pretakajo v obliki viskozne tekočine, to je raztopine smolnih kislin v hlapnem olju. Tako smolne kisline kot tudi hlapne sestavine pripadajo skupini terpenoidov, ki izhajajo iz terpenskih ogljikovodikov. Značilno je, da je njihova bruto formula celoštevilčni pomnožek izoprenske enote  $C_5H_8$ . Ekstraktivno snov v parenhimskih celicah pa sestavljajo predvsem maščobne kisline oz. njihovi estri ter neumiljiva snov, kot so višji alkoholi in steroli (1).

Čeprav k ekstraktivom prištevamo tudi spojine kot so, terpeni, lignani, stilbeni, flavonoidi in drugi aromati, pa so s tehnološkega vidika najpomembnejše izrazito hidrofobne komponente, ki pogosto povzročajo težave pri proizvodnji papirja, kot so npr. tvorba lepljivih oblog na različnih delih strojne opreme in pa pojav madežev na površini papirja. Razdelimo jih v štiri skupine, in sicer v:

- smolne kisline,
- proste maščobne kisline,
- vezane maščobne kisline in
- nevtralne spojine.

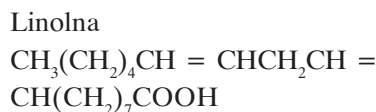
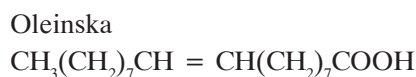
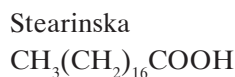
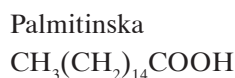
### Smolne kisline

So karakteristične komponente iglavcev, ki imajo policiklično, nenasičeno, diterpenoidno strukturo z bruto formulo  $C_{20}H_{30}O_2$  in molsko maso  $M = 302 \text{ g/mol}$ . Gre za skupino izomer z izjemo dehidroabietinske

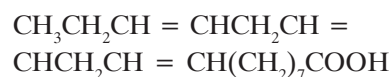
kisline, ki ima bruto formulo ( $C_{20}H_{28}O_2$ ) in  $M_r = 300$ . Slednja je delno aromatskega značaja in je zato stabilnejša od drugih.

### Proste maščobne kisline

So monokarboksilne, alifatske organske kisline, ki se med seboj razlikujejo po številu ogljikovih atomov, torej po dolžini in razvejanosti verige in po številu dvojnih vezi oz. stopnji nasičenosti. Najbolj znane in v naravi najbolj pogoste so:



Linolenska



### Vezane maščobne kisline

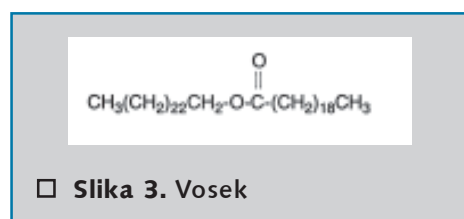
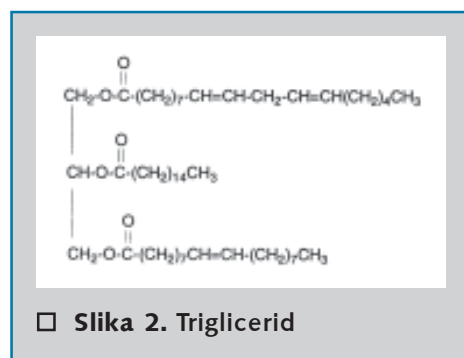
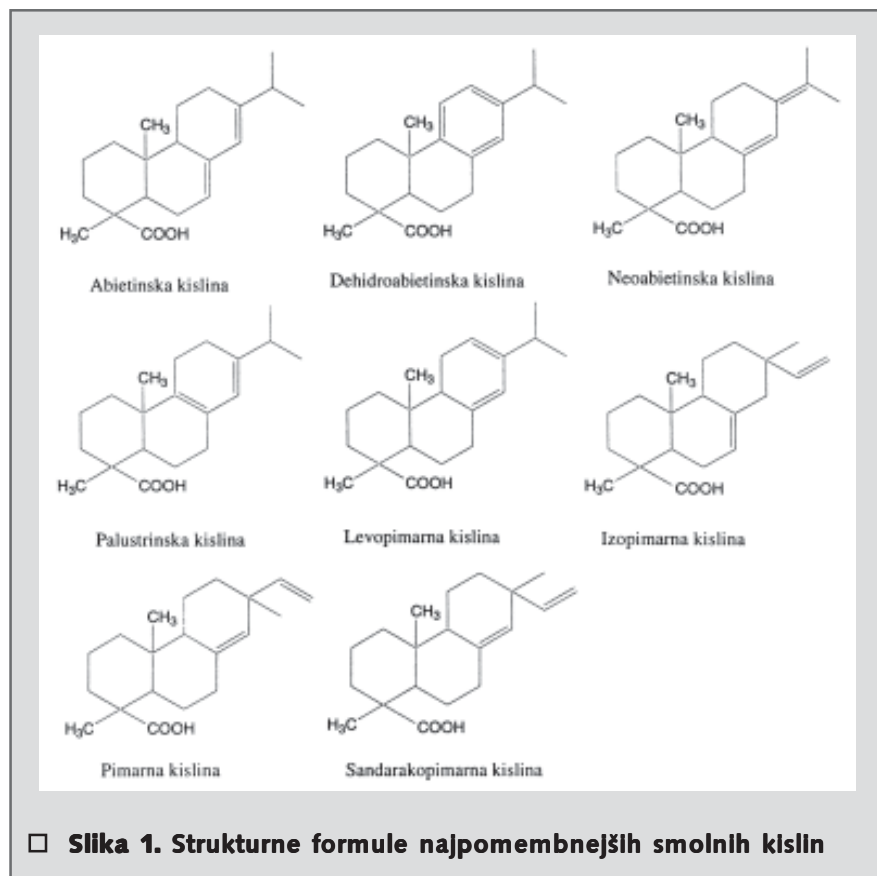
V svežem lesu so maščobne kisline večinoma v obliki estrov, ki jih delimo v tri pomembne skupine. Te so:

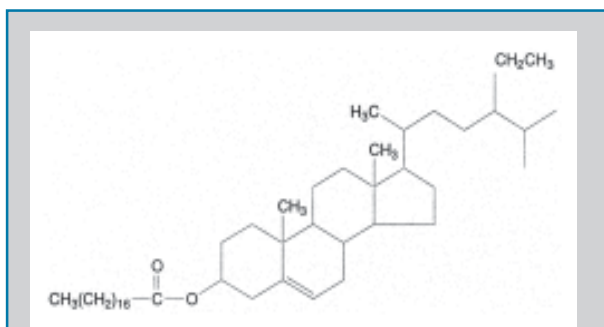
1. Gliceridi, kjer je alkoholna komponenta triol-glicerol. Alkoholne hidroksilne skupine so zaestrene z eno, dvema ali tremi kislinjskimi komponentami, pri čemer dobimo mono-, di- in trigliceride. Slednjih je v rastlinskih tkivih največ (slika 2).
2. Voski, kjer so alkoholne komponente enofunkcionalni maščobni alkoholi (slika 3).
3. Sterolni estri, kjer so alkoholne komponente ciklični steroli (slika 4).

Vse estre lahko s hidrolizo razcepimo na sestavne komponente, to je na kisline oz. njihove soli in alkohole (2).

### Nevtralne spojine

Del nevtralne snovi sestavljajo enofunkcionalni maščobni alkoholi, med katerimi so najpomembnejši:





□ Slika 4. Sterolni ester

Eikozanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{OH}$

Dokozanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$

Tetrakozanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$

in steroli, ki imajo pomembno funkcijo v rastlinskih celicah. Zanje je značilna ciklična steroidna struktura z eno ali več dvojnimi vezmi. Najbolj pomemben predstavnik je  $\beta$ -sitosterol, poleg njega pa lahko les vsebuje tudi kampesterol, stigmasterol, sitostanol in še nekatere druge (slika 5).

Treba je poudariti, da obstajajo precejšnje razlike v količini in kemijski sestavi ekstraktivne snovi med iglavci

in listavci, prav tako pa tudi med posameznimi lesnimi vrstami. Medtem ko so npr. smolne kisline samo v iglavcih, in sicer v medsebojnih razmerjih, ki so karakteristična za posamezno vrsto, pa maščobne kisline najdemo v vseh vrstah lesa. Njihova količina

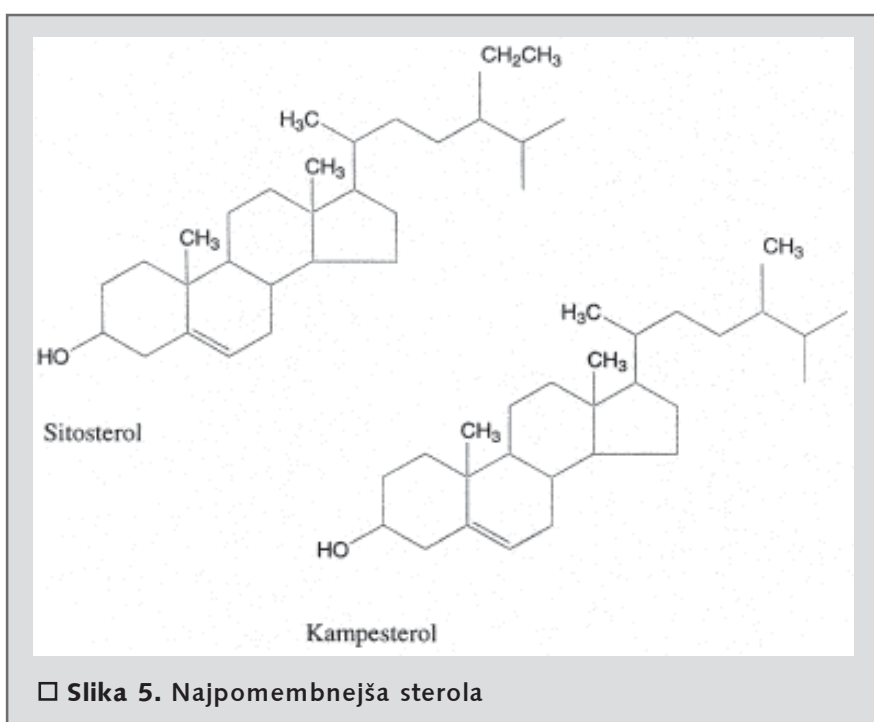
in kemijska sestava sta v znatni meri odvisni tudi od klimatskih razmer. Les dreves, rastočih v hladni klimi, vsebuje več nenasičenih kislin z dvema ali tremi dvojnimi vezmi med ogljikovimi atomi, medtem ko vsebuje les iz tropskih krajev več nasičenih kislin in kislin z eno samo dvojnjo vezjo.

Tudi v samem drevesu ekstraktivne oz. smolne komponente niso enakomerno porazdeljene, saj se njihova sestava spreminja tako v radialni kakor tudi v navpični smeri. Največ ekstraktivov vsebujejo tako imeno-

vane grče oz. vozlišča, kjer izhajajo veje iz drevesa. Zlasti v smrekovem lesu jih je na teh mestih tudi do 14 %, njihova funkcija pa je zaščita lesa pred napadi mikroorganizmov.

### Vpliv ekstraktivov na proizvodnjo papirja

Lesna oz. celulozna vlakna so osnovna surovina za izdelavo papirja, zato je njihova kakovost bistvenega pomena. Imeti morajo zadovoljive morfološke, mehanske in kemijske lastnosti, poleg tega pa ne smejo vsebovati preveč hidrofobnih ekstraktivov oz. smolnih delcev. Ti potujejo po papirniškem sistemu adsorbirani na celulozna vlakna ali pa s tehnološko vodo v obliki koloidov. Pri nenadnih, izrazitih spremembah procesnih parametrov, kot so pH, temperatura, koncentracijska razmerja, turbulenca in podobno, ti koloidi izgubijo svojo stabilnost in se začno pospešeno izločati na strojni opremi, skupaj z anorganskimi delci, kot so polnila in pigmenti, ter z različnimi nečistočami, kar vodi do nastanka lepljivih smolnih oblog ter madežev in pretrgov v papirju, ki so posledica izgubljene mehanske jakosti in porušene vlakninske strukture na določenih mestih v papirni mreži. Vse to lahko pripelje do resnih motenj in zastojev v proizvodnji, saj je potrebno celoten sistem občasno ustaviti in temeljito prečistiti, vprašljiva pa je tudi kvaliteta izdelka. K sreči ekstraktivne komponente niso vse enako škodljive. Zlasti neugodni so visokomolekularni lesni lipidi kot npr. trigliceridi in voski, med organskimi kislinami pa predvsem nenasičene, ki so zelo reaktivne. Teh sestavin je največ v svežem lesu, s časom pa se njihova sestava spremeni in vsebnost zniža, ker pride do oksidacijskih reakcij s kisikom iz zraka in pojava encimatske hidrolize, pri kateri gliceridi in



□ Slika 5. Najpomembnejša sterola

voski razpadejo na kislinske in alkoholne komponente. Posledica oksidacijskih, hidrolitskih in drugih degradacijskih procesov oz. tako imenovanega staranja lesa je znižanje reaktivnosti in hidrofobnosti lesne smole. Efekt je večji, če les staramo pred mehanskim razvlaknjevanjem ali kemijsko delignifikacijo v obliki sekancev v velikih kopicah na posebnih lesnih prostorih, in sicer ločeno med seboj iglavce in listavce. Tako lahko les iglavcev kontrolirano skladiščimo do 6 mesecev, les listavcev pa do 3 mesece, brez nevarnosti, da bi se poslabšala kakovost vlaken, medtem ko se količina in sestava škodljivih smol znatno znižata.

Kljub nekaterim tehnološkim ukrepom, kot so izbira ustrezne lesne vrste, optimalen čas staranja lesa, pravilna izbira pogojev mehanskega razvlaknjevanja oz. kemijske delignifikacije, pa lahko ostane v vlaknih, namenjenih proizvodnji papirja, še precej smolnih komponent, in sicer tudi do 2 %, ki lahko negativno vplivajo na proizvodni proces, zato moramo njihovo kakovost stalno spremljati in nevtralizirati škodljivo obnašanje smolnih delcev.

### Preprečevanje negativnega vpliva lesnih ekstraktivov

Značilno za smolne delce je, da so negativno nabiti in tvorijo koloidne suspenzije. Možno jih je kontrolirano oboriti in s tem odstraniti iz sistema z dodatkom kationskih polielektrolitov ali polivalentnih kovinskih ionov, s katerimi tvorijo organske kisline netopne soli. Če pa se želimo izogniti nastanku netopnih soli, dodajamo kompleksirna sredstva, npr. EDTA, ki vežejo v sistemu prisotne polivalentne kovinske ione, zaradi česar ne pride do obarjanja netopnih soli. V zadnjem času uporabljajo v

papirnicah čedalje več tudi anionska in kationska dispergirna sredstva oz. tako imenovane stabilizatorje smole, ki se vežejo na površino smolnih delcev, jih z dodanim nabojem stabilizirajo in tako preprečujejo njihovo odlaganje na različnih delih papirnega stroja. Nekatere kationske polimerne kemikalije pa ne le, da delujejo kot dispergatorji lesne smole, ampak hidrofobne delce hkrati tudi vežejo na celulozna vlakna in jih s tem odstranijo iz procesne vode. Tako homogeno vgrajevanje v papirno strukturo pa je seveda priporočljivo le do neke mere, sicer lahko pride do poslabšanja mehanske jakosti in nezaželenih obarvanosti papirja. Težave lahko reduciramo tudi z dodatkom različnih adsorbentov, kot so talk, alumosilikati ali bentonit, za katere je značilna velika specifična površina in afiniteta za vezavo lesnih ekstraktivov. Med nujne ukrepe za stabilizacijo smolne mase sodi tudi vzdrževanje optimalne pH vrednosti celulozne suspenzije in drugih eksperimentalnih parametrov, ki bi lahko pospeševali izločanje ekstraktivov na strojni opremi.

### Kemijska karakterizacija ekstraktivnih spojin

Predno sprejmemo kakršne koli tehnološke ukrepe, je treba smolne delce oz. tako imenovane moteče snovi natančno okarakterizirati, saj imajo posamezne spojine različne kemijske in koloidne značilnosti. S kemijsko analizo tako lahko določimo izvor ekstraktivne snovi, primernost posameznih tipov vlaknin za izdelavo določene vrste papirja ter najustrenejši čas in druge pogoje za staranje lesa, pomaga pa tudi razumeti obnašanje motečih delcev, odvisno od tehnoloških pogojev izdelave papirja. Prav od kemijskih karakteristik ekstraktivov je tudi v pretežni meri

odvisno, katere ukrepe bomo sprejeli za omilitev morebitnih težav z izločanjem oblog oz. onesnaženostjo sistema.

Za boljše razumevanje celotne problematike je priporočljiva sočasna analiza vhodnih surovin, ki so običajno vlaknine različnega izvora in pomožna sredstva, oblog, tehnološke vode in če je potrebno, tudi končnega izdelka, to je papirja. Le na ta način lahko dobimo pregledno sliko o obnašanju in dejanski škodljivosti ekstraktivov v tehnološkem sistemu (3).

Najpomembnejše faze analiznega postopka so naslednje:

- vzorčenje,
- sušenje,
- ekstrakcija,
- analiza ekstrakta,
- interpretacija rezultatov.

### Vzorčenje in sušenje

Pred kemijsko analizo moramo material, ki nas zanima, pravilno vzorčiti. Posebno kritično je to pri lesu in oblogah, ker gre za zelo nehomogene snovi, medtem ko je v primeru vlaknin in papirja vzorčenje enostavnejše. Vzorce svežega lesa moramo takoj po odvzemu zamrzniti, da preprečimo encimatsko delovanje in oksidacijske procese. Pri temperaturi pod -20 °C lahko les shranjujemo tudi nekaj mesecev. Vlažna vlakna in papir so podvržena mikrobiološkemu razkroju, zato jih prav tako shranjujemo v zamrznjenem stanju, medtem ko so suhi vzorci precej bolj stabilni. Za vse primere velja, da vzorec pred nadaljnjo obdelavo najprej posušimo, in sicer vakuumsko pri temperaturi okrog 40°C ali pa uporabimo tako imenovano sušenje z zmrzovanjem, s katerim preprečimo degradacijo termično nestabilnih komponent.



Sledi mletje, če je potrebno, in sicer do velikosti delcev s premerom manjšim od 0,4 mm.

### Ekstrakcija

V večini primerov moramo izolirati ekstraktivne komponente iz vzorcev pred nadaljnjo analizo. Temu rabi ekstrakcija z ustreznim organskim topilom. Trdne vzorce ekstrahiramo s Soxhlet oz. Soxtec ekstraktorji. Najpomembnejša je izbira topila, važen pa je tudi čas ekstrakcije. Tako lahko z nepolarnim topilom, kot je npr. heksan, selektivno ekstrahiramo lipidne komponente, in sicer gliceride, voske, sterolne estre, steroles ter smolne in maščobne kisline, nasprotno pa z bolj polarnim topilom acetonom lahko izoliramo poleg naštetih še bolj hidrofilne snovi, in sicer stilbene, flavonoide, lignane, fenole, glikozide in celo ogljikove hidrate. Na voljo imamo tudi nekaj standardnih metod (SCAN, TAPPI, CPPA), ki natančno predpisujejo pogoje ekstrakcije pri določanju kvalitete lesnih sekancev in vlaknin.

Včasih zadostuje za rutinsko oceno kvalitete surovin že gravimetrična analiza, torej podatek o kvantitativni vsebnosti heksanskega ali acetonškega ekstrakta, vendar običajno to ni dovolj, zato z analizo nadaljujemo. V vsakem primeru moramo ekstrakt previdno posušiti, in sicer s prepihanjem inertnega plina, npr. dušika ali vakuumsko pri 40°C. Uporaba višjih temperatur ni priporočljiva, ker lahko povzroči nekontrolirane kemijske spremembe.

### Analiza ekstrakta

Za natančnejšo določitev prevladujočih skupin ekstraktivov oz. posameznih komponent imamo na razpolago kromatografske in spektroskopske analize tehnike, med kate-

rimi so najpomembnejše naslednje:

- plinska kromatografija (GC),
- tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC),
- izključitvena oz. gelska kromatografija (SEC oz. GPC),
- tankoplastna kromatografija (TLC),
- nuklearna magnetna resonanca (NMR),
- masna spektroskopija (MS),
- infrardeča spektroskopija visoke ločljivosti (FTIR).

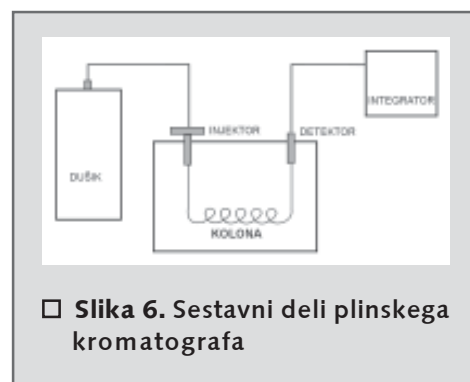
Največ se uporablja tehnika plinske kromatografije (GC) in kombinacija plinske kromatografije in masne spektroskopije (GC/MS). Slednja združuje ločitvene karakteristike kromatografskih metod in identifikacijske sposobnosti spektroskopskih, saj je posamezne komponente zmesi treba najprej ločiti med seboj, nato pa jih identificirati in kvantitativno ovrednotiti.

### Plinska kromatografija

S plinsko kromatografijo je možno med seboj ločiti komponente, ki so hlapne v območju od 50°C do 350°C. Ločba poteka v kapilarni koloni, ki je običajno ok. 30 m dolga, votla in izredno tanka cev z notranjim premerom od 0,18 do 0,53 mm. Na notranjih stenah je stacionarna faza nanosena v obliki tankega filma, medtem ko je cev narejena iz kvarčnega stekla, ki ni lomljivo.

Plinski kromatograf sestavljajo naslednji deli: injektor, grelna komora, v kateri je kolona in detektor. Vzorec (1 do 3 µl), ki je običajno v obliki raztopine, vbrizgamo v injektor, ki je segret na precej visoko temperaturo, tako da se komponente vzorca uplinijo. Tè nato začno s tokom nosilnega plina (mobilna faza), ki je običajno

dušik, vodik ali helij, potovati skozi kapilarno kolono, ki je segreta prek vrelišča komponent. V koloni se izvrši ločba. Posamezne komponente se na poti selektivno upočasnjujejo, in sicer glede na svojo hlapnost, kemijske lastnosti in afiniteto do stacionarne faze, tako da prihajajo na detektor v različnih časovnih razmikih. Ta jih zazna kot električne signale, ki nato potujejo v integrator, kjer se izrišejo v obliki krivulje, imenovane kromatogram. Shema aparata prikazuje slika 6.



□ Slika 6. Sestavni deli plinskega kromatografa

Kromatogram je krivulja, sestavljena iz različnih vrhov. Vrh je pravzaprav odklon od bazne linije, ki ima svoj maksimum. Čas od vnosa vzorca na kolono, do trenutka, ko detektor zazna maksimum koncentracije določene komponente imenujemo retencijski čas in je pri enakih preostalih parametrih kromatografiranja odvisen od vrste spojine, torej rabi za identifikacijo, medtem ko je velikost vrha oz. njegova površina linearno odvisna od koncentracije.

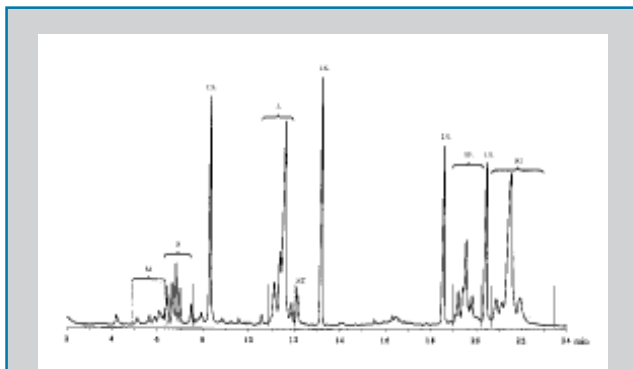
Metoda je relativna, saj kolone umerjamo s standardnimi substancami znanih koncentracij.

Pogoj za uspešno analizo je, da so spojine, ki jih določamo, dovolj hlapne in termično obstojne. Hlapnost lahko povečamo s predhodno derivatizacijo, s katero alkohole pretvo-

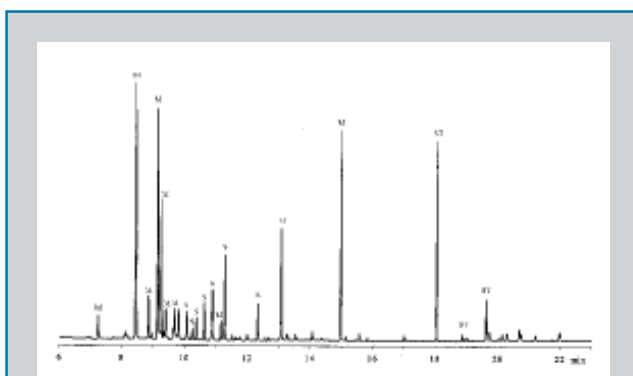
rimo v etre in organske kisline v estre, ki so primernejši za kromatografiranje.

Danes se uporabljata predvsem dve metodi plinsko kromatografske analize ekstraktivnih spojin, in sicer:

1. Kromatografija na kratki kapilarni koloni (5 m) širšega premera, ki omogoča uporabo visokih pretokov nosilnega plina ob uporabi temperaturno programiranega injiciranja.



□ **Slika 7.** Plinski kromatogram acetonskega ekstrakta lesovine z uporabo kratke kapilarne kolone  
**M** - maščobne kisline; **S** - smolne kisline; **L** - lignani; **ST** - steroli; **SE** - sterolni estri; **TG** = trigliceridi;  
 (I.S. = interni standardi, ki niso komponente vzorca)



□ **Slika 8.** Plinski kromatogram acetonskega ekstrakta mešanih celuloznih vlaken z uporabo dolge kapilarne kolone  
**M** - maščobne kisline; **S** - smolne kisline; **ST** - steroli

Takšna kromatografska konfiguracija, podprta z izpopolnjenim računalniškim programom za izračun površin kompleksnih vrhov, omogoča ločbo in detekcijo celih nizov spojin zelo različnih hlapnosti in kemijskih lastnosti na eni sami kromatografski koloni. Značilnost tovrstnih kromatogramov je slabša ločba, kar pomeni, da se spojine ločijo med seboj glede na tip in ne po posameznih komponentah.

Tako se npr. vse maščobne kisline eluirajo kot enoten vrh oz. skupina vrhov v točno določenem časovnem intervalu. Enako velja za smolne kisline, lignane, sterole, sterilne estre in trigliceride (slika 7). S tem je dana možnost, da dobimo z eno samo kromatografsko analizo kvantitativno sestavo lesnih lipidov v vzorcu.

2. Kromatografija visoke ločljivosti z uporabo daljših kapilarnih kolon (30 m) ožjega premera omogoča natančno ločbo maščobnih in smolnih kislin ter sterolov, medtem ko se višjih lipidov ne da zaznati (slika 8). Če želimo popolnejšo sliko o sestavi ekstrak-

tivne snovi lahko višje lipide predhodno hidrolitsko razgradimo na sestavne komponente, to je kisline in alkohole oz. sterole ter te kromatografsko okarakteriziramo. Tako lahko tudi v tem primeru ovrednotimo celotno sestavo lesnih lipidov, vendar ne direktno.

Obe metodi sta primerni tako za rutinske analize v industriji kakor tudi za sistematične raziskave kemizma lesnih ekstraktivov. Bistvena prednost pred starejšimi klasičnimi analiznimi postopki je njuna hitrost, natančnost in enostavnost.

## SKLEP

Za učinkovito reševanje tehnoloških problemov, ki jih povzročajo lesni ekstraktivi oz. lesne smolne komponente v papirni industriji, je potrebno natančno definirati izvor teh spojin, njihove kemijske karakteristike ter obnašanje v tehnološkem procesu. To lahko dosežemo z o natančno kemijsko analizo, ki jo omogočajo sodobne kromatografske in spektroskopske analizne tehnike, in s spremljanjem proizvodnega postopka v vseh njegovih fazah. Le na osnovi analiznih rezultatov in ob upoštevanju vseh tehnoloških parametrov lahko ugotovimo prave vzroke za nastanek težav, kot so izločanje lepljivih oblog na strojni opremi in pa onesnaženost tehnološke vode in izdelkov, ter sprejmemo najustreznejše korake za njihovo odpravo oz. omilitev. □

## Literatura

1. **Hillis, W. E.:** Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries, Academic Press, New York-London, 1962
2. **Fengel, D.; Wegener, G.:** Wood chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1989
3. **Sjöström, E.; Alén, R.:** Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999