

GDK 813.14

Prispelo / Received: 14. 03. 2000

Sprejeto / Accepted: 23. 04. 2000

Pregledni znanstveni članek
Overview scientific paper

LESNE POLIOZE LISTAVCEV

Vesna TIŠLER¹, Matjaž PAVLIČ²

Izvleček

Prispevek obravnava lesne polioze (hemiceluloze) listavcev. Le-te so poleg celuloze eden od obnovljivih naravnih organskih snovi. Lesovi listavcev imajo drugačno vsebnost in sestavo lesnih polioz kot iglavci. Delež polioz v lesu listavcev se giblje do 40 %. Predstavljajo zanimivi vir kemikalij: ksiloze, ksilitola, furfurala, hidroksimetilfurfurala, levulinske kisline in drugih. Za uspešno uporabo lesnih polioz je vsekakor potrebno izredno dobro poznavanje njihove kemijske zgradbe.

Ključne besede: polioze (hemiceluloze) listavcev

HARDWOOD POLYOSSES

Abstract

The article studies hardwood polyoses (hemicelluloses), being one of renewable natural organic materials, next to cellulose. Hardwood polyoses differ from softwood ones with regard to their content and composition; their portion in hardwoods being up to 40%. Polyoses could be converted to primary chemicals: xylose, xylitol, furfural, hydroxymethylfurfural, levulinic acid, etc. To use wood polyoses successfully we have to understand their chemical structure well.

Key words: hardwood polyoses (hemicelluloses)

¹ prof., dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, 1001 Ljubljana, SVN.

² asist., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, 1001 Ljubljana, SVN.

**VSEBINA
CONTENTS**

1 UVOD	
INTRODUCTION.....	123
2 KSILANI	
XYLANS.....	125
3 MANANI	
MANNANS.....	129
4 GLUKANI	
GLUCANS.....	130
5 PEKTINI	
PECTINS.....	131
6 GALAKTANI	
GALACTANS.....	132
7 RAZPOREDITEV POLIOZ	
DISTRIBUTION OF THE POLYOSES.....	134
8 POLIOZE SKORJE	
BARK POLYOSES.....	136
9 IZOLACIJA, DOLOČANJE, ANALIZA	
ISOLATION, DETERMINATION, ANALYSIS.....	137
10 POVZETEK	138
11 SUMMARY	139
12 VIRI	
REFERENCES.....	139

1 UVOD

INTRODUCTION

Poleg celuloze so v lesu, podobno kot tudi v drugih rastlinskih tkivih, prisotni številni drugi polisaharidi, ki jih imenujemo polioze ali hemiceluloze. Ime polioze (Holzpolyosen) sta prvič uporabila Staudinger in Reineke, ime hemiceluloze pa zasledimo že pri Schulzu s predpostavko, da so ti polisaharidi predhodniki celuloze. Te domneve pri nadaljnjih raziskavah sicer niso potrdili, obe imeni pa sta ostali še vedno v uporabi (FENGEL / WEGENER 1989).

Polioze se od celuloze razlikujejo po sestavi različnih saharidnih enot, po veliko krajših molekulskih verigah in po razvejanosti le teh. Sladkorje oz. saharidne enote, ki sestavljajo polioze, lahko razdelimo v več skupin: pentoze, heksoze, heksuronske kisline in deoksi-heksoze. Najpomembnejše so pentoze: β -D-ksiloza, α -L-arabinopiranoza, α -L-arabinofuranoza. Prav tako pomembne, vendar ne preveč zastopane, so heksoze: β -D-glukoza, β -D-manoza, α -D-galaktoza in heksuronske kisline: β -D-glukuronska kislina, α -D-4-O-metilglukuronska kislina, α -D-galakturonska kislina. Deoksi-heksoze, kot sta α -L-ramnoza in α -L-fruktoza, so manj pomembne in se večkrat pojavljajo le kot stranske skupine glavnih verig. Glavna veriga polioz je lahko sestavljena samo iz ene vrste sladkorjev, npr. pri ksilanih, ki so zgrajeni iz zaporedno povezanih ksiloznih enot. Takšen polimer imenujemo homopolimer. Iz dveh oziroma več vrst sladkorjev so sestavljeni heteropolimeri, npr. glukomanani iz glukoze in manoze.

Imena sladkornih komponent polioz lahko zapišemo z uveljavljenimi okrajšavami: glukoza (Glu), ksiloza (Xyl), ramnoza (Rha), manosa (Man), arabinoza (Ara), galakturonska kislina (GalA ali GalU), 4-O-metil-glukuronska kislina (Me-GluA ali Me-GluU), glukonska kislina (GluU),...

Prav tako kot monosaharidi, tudi polioze vsebujejo kiralne ogljikove atome, zaradi katerih se kaže optična rotacija v raztopini. Optična rotacija je pomembna lastnost ogljikovih hidratov in jo s pridom izkoriščamo za njihovo določevanje. Specifična rotacija polioz je rezultat njihove sestave in narave ter pogostosti stranskih verig oziroma skupin. Vsi naravni ksilani in večina mananov ima negativno specifično rotacijo, medtem ko imajo poligalakturonani pozitivno specifično rotacijo, ki jo pogosto določamo v 6 %

raztopini natrijevega hidroksida. Marchessault in soavtorji (1963) ter Fu, Gutmann in Timell (1972) so razvili enačbe za določitev specifične rotacije na podlagi kemične sestave, predvsem za ksilane.

Iglavci in listavci se razlikujejo po celokupni količini polioz. Poleg tega se razlikujejo po sami sestavi polioz. Tako imajo iglavci več manoznih in galaktoznih enot, listavci več ksiloznih enot in acetilnih skupin, kar prikazuje preglednica 1.

Preglednica 1: Neglukozidne enote polioz v različnih lesovih (FENGEL / WEGENER 1989)

Table 1: Non-glucosic units of the polyoses in various woods (FENGEL / WEGENER 1989)

Vrsta Species	Man (%)	Xyl (%)	Gal (%)	Ara (%)	UronA (%)	Rha (%)	Acetyl (%)
<i>Acer rubrum</i>	3,3	18,1	1,0	1,0	4,9		3,6
<i>Betula verrucosa</i>	3,2	24,9	0,7	0,4	3,6	0,6	
<i>Fagus sylvatica</i>	0,9	19,0	1,4	0,7	4,8	0,5	
<i>Populus tremuloides</i>	3,5	21,2	1,1	0,9	3,7		3,9
<i>Ulmus americana</i>	3,4	15,1	0,9	0,4	4,7		3,0

Do podobnih rezultatov pri japonskih drevesnih vrstah (preglednica 2) je prišel tudi Shimizu (1991). Delež hemiceluloz pri teh drevesnih vrstah se pri iglavcih giblje med 16 in 27 %, pri listavcih pa med 20 in 37 %.

Preglednica 2: Sladkorne komponente nekaterih japonskih listavcev (SHIMIZU 1991)

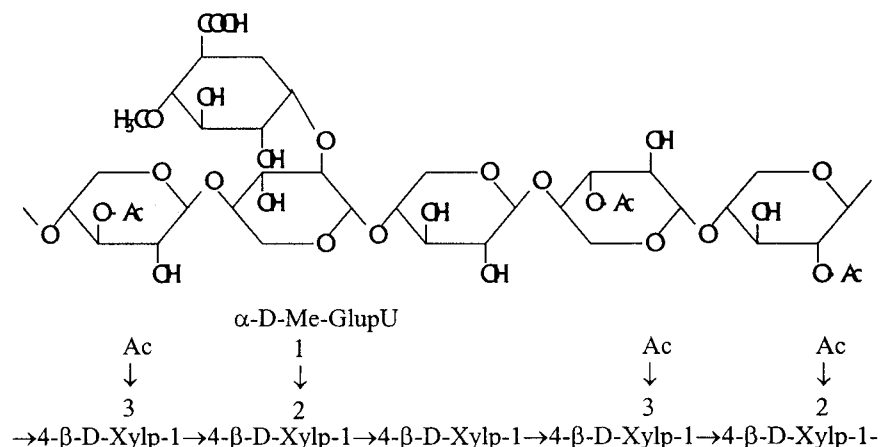
Table 2: Sugar composition of some Japanese hardwoods (SHIMIZU 1991)

Vrsta Species	Rha (%)	Man (%)	Ara (%)	Gal (%)	Xyl (%)	Glu (%)
<i>Betula plathyphylla</i>		3,3		1,3	34,2	61,2
<i>Quercus serrata</i>	0,1	2,0	1,0	2,3	25,9	68,8
<i>Acer mono</i>		2,8	1,1	1,1	27,5	67,5
<i>Fagus crenata</i>	0,5	2,1	0,9	1,6	33,3	61,6
<i>Populus maximowiczii</i>		5,1	0,5	0,8	25,5	68,1
<i>Castanea crenata</i>		1,9		2,3	23,6	72,1
<i>Tilia japonica</i>		2,8	1,0	1,1	27,7	67,6
<i>Aesculus turbinata</i>	1,1	4,2	0,8	1,7	20,5	71,8
<i>Fraxinus commemorialis</i>		3,5	1,7	1,0	21,6	72,3

2 KSILANI XYLANS

Ksilani so homopolimeri, katerih glavna veriga je sestavljena iz ksiloznih enot, ki so med sabo povezane z β -(1→4)-glikozidnimi vezmi. Pri ksilanih listavcev se na glavno verigo v neenakomernih intervalih vežejo na ksilozne enote še skupine 4-O-metilglukuronske kisline z α -(1→2)-glikozidnimi vezmi (TIMELL 1964). Številne OH skupine na C2 in C3 atomu na ksiloznih enotah pa so nadomeščene z O-acetilnimi skupinami. 4-O-metilglukuronoksilan je glavna komponenta polioz listavcev (slika 1).

Večina ksilanov, izoliranih iz različnih vrst lesa listavcev ima v povprečju na vsako deseto enoto ksiloze vezano eno stransko skupino 4-O-metilglukuronske kisline. Razmerje med Xyl in Me-GluU enotami je 10 : 1. Tropski listavci imajo ta razmerja nekoliko drugačna (LEE *et al.* 1981): *Shorea* 6 : 1, *Dipterocarpus rhizophora* 11 : 1.



Slika 1: Kemijska zgradba dela O-acetil-4-O-metilglukuronoksilana listavcev (FENGEL / WEGENER 1989)

Figure 1: Partial chemical structure of O-acetyl-4-O-methylglucuronoxylan from hardwood (FENGEL / WEGENER 1989)

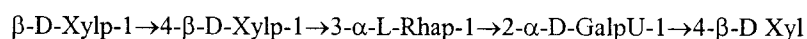
Delež acetilnih skupin nekoliko variira. Razmerje med Xyl in O-Ac se giblje od 1 : 0,5 do 1 : 0,6. Acetilne skupine so enakovredno razporejene na C2 in C3 atom. Lindberg in soavtorja (1973) so določili razmerje med ksiloznimi enotami, ksiloznimi enotami z acetilno skupino na C2 atomu, ksiloznimi enotami z acetilno skupino na C3 atomu ter ksiloznimi enotami z acetilnimi skupinami na C2 in C3 atomu v ksilanu breze. Znašalo je 44 : 24 : 22 : 10.

Z eksperimenti razgradnje in metiliranja so določili razporeditev stranskih skupin in tudi stopnjo razvejanosti. Ugotovili so, da imajo ksilani listavcev 2 ali 3 mesta na katera se vežejo kratke stranske verige na C3 atom glavne verige (KOSHIJIMA / TIMELL / ZINBO 1965, TIMELL 1965).

Povprečna stopnja polimerizacije glavne verige ksilana variira med 100 in 200, odvisno od vrste lesa in modela izolacije. Stopnja polimerizacije ksilana breze se giblje med 20 in 200 (LeBEL / GORING 1963). Frakcije alkalnih ekstraktov iz lesa breze in bukve, dobljene s sedimentacijo, ekstrakcijo ali ionsko izmenjevalno kromatografijo, imajo

različno razmerje med enotami ksiloze in 4-O-metilglukuronsko kislino (KIRILLOVA / BEINART 1974, FENGEL / PRZYKLENK 1976). Iz lesa bukve so izolirali frakcije z razmerjem 3 : 1 med Xyl in Me-GluU enotami.

Ksilani listavcev poleg ksiloznih enot v glavni verigi vsebujejo še majhen delež ramnoze in galakturonske kisline (SAMUELSON / WICTORIN 1966, SHIMIZU / SAMUELSON 1973). Nadaljnje raziskave so pokazale, da je reducirajoči konec verige ksilanov sestavljen iz kombinacije ksiloze, ramnoze in galakturonske kisline po naslednjem zaporedju (JOHANSSON / SAMUELSON 1977):



Ta struktura je očitno razlog za odpornost ksilanskih molekul proti alkalijam (ERICSSON / PETTERSON / SAMUELSON 1977). Po odstranitvi reducirajoče ksilozne enote galakturonska kislina ponovno stabilizira molekulo.

Ksilani, prisotni v koreninah, so očitno drugačni od tistih v deblu. Bardalaye in Hay (1974) sta v koreninah sladkornega javorja (*Acer saccharum*) odkrila 4-O-metilglukoronoksilan s heteropolimerno verigo, sestavljeno iz glukoznih in ksiloznih enot.

2.1 NADMOLEKULSKA ZGRADBA SUPRAMOLECULAR STRUCTURE

Študije Marchessaulta (MARCHESSAULT 1964; MARCHESSAULT / HOLOVA / TIMELL 1963) kažejo, da je ksilan, posebno, če je deacetiliran in če so prisotne skupine uronske kisline, sposoben kristalizirati v heksagonalne strukture z več sloji do debeline 5 nm.

Voda ima pomembno vlogo pri nastanku kristalov ksilana. Z rentgensko difrakcijsko analizo so ugotovili dimenzije heksagonalne osnovne celice ksilana:

$$a = c = 0,916 \text{ nm}$$

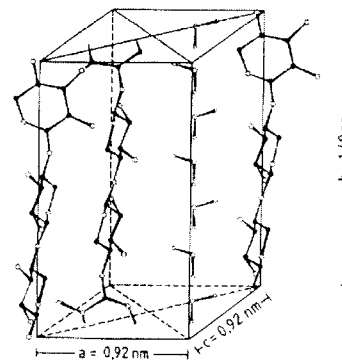
$$b = 1,485 \text{ nm}$$

$$\beta = 60^\circ$$

Šest monomernih enot se veže v prostorsko enoto, verige ksilanov se razporejajo v vijačno strukturo v vertikalni osi. Molekule so med sabo povezane z medmolekulskimi vodikovimi vezmi (O5...O3). Direktne povezave med sosednjimi verigami ksilanov z vodikovimi vezmi niso možne, domneva pa se, da v mrežo vključene molekule vode dodatno stabilizirajo celotno strukturo (slika 2) (NIEDUSZYNSKI / MARCHESSAULT 1971).

Acetil-4-O-metilglukuronoksilan v holocelulozi je sposoben kristalizirati znotraj vlaken v smeri njihovega poteka (MARCHESSAULT 1964).

Iz molekulske zgradbe lahko sklepamo, da pravilna urejenost daljših struktur ni možna zaradi neenakomerne razporeditve stranskih acetilnih skupin ter enot arabinoze in uronske kisline. Prav tako so zaradi pomanjkanja CH₂OH-skupin verige ksilanov bolj fleksibilne kot verige heksozanov (FENGEL / WEGENER 1989).



Slika 2: Heksagonalna osnovna celica ksilana (NIEDUSZYNSKI / MARCHESSAULT 1971)

Figure 2: Hexagonal unit cell of xylan (NIEDUSZYNSKI / MARCHESSAULT 1971)

Molekule ksilana se uredijo tako, da tvorijo vlakna s fleksibilno zgradbo, ki se razlikuje od strukture celuloznih fibril. Precipitat frakcije ksilana listavcev in iglavcev vsebuje prosto razporejene fleksibilne fibrile (FENGEL 1976, FENGEL / PRZYKLENK 1976).

3 MANANI MANNANS

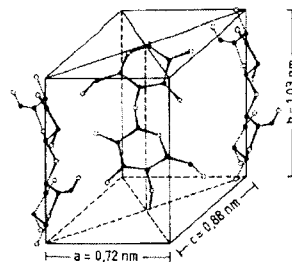
Manane lahko opredelimo kot heteropolimere manoznih in glukoznih enot. Pravimo jim tudi glukomanani. Listavci vsebujejo do 4 % glukomananov (SHIMIZU 1991).

Glukomanani imajo enostavno zgradbo. Sestavljajo jo samo glukozne in manozne enote vezane v verigah z majhno razvejanostjo. Manozne in glukozne enote so povezane z β -(1 \rightarrow 4)-glukozidnimi vezmi. Razmerje med manoznimi in glukoznimi enotami je pri večini listavcev okoli 1,5-2 : 1. Seveda nekaj drevesnih vrst od tega razmerja odstopa (FENGEL / WEGENER 1989).

Stopnja polimerizacije glukomananov listavcev se giblje med 60 in 70 (EBRINGEROVÁ / KRAMÁR / DOMANSKÝ 1972). V primerjavi z deležem ksilanov imajo glukomanani s 3-5 % deležem v lesovih manjši pomen, kar tudi pojasnjuje njihovo neraziskanost.

3.1 NADMOLEKULSKA ZGRADBA SUPRAMOLECULAR STRUCTURE

Mananov lesa še nikomur ni uspelo pridobiti v kristalni obliki. Iz drugih tkiv pa so že pridobili manane, ki so sposobni kristalizirati. To so manani iz guarjevih semen, lešnikov ivori in morske trave (FREI / PRESTON 1957). Glavno verigo imajo sestavljeno pretežno iz enot manoze. Dimenzije osnovne celice mananov se večajo z višjo vlažnostjo zaradi vključevanje molekul vode v strukturo (MARCHESSAULT 1964). Manani morske trave imajo ortorombsko osnovno celico (slika 3), v kateri so prisotne vodikove vezi (FREI / PRESTON 1957).



Slika 3: Ortorombska osnovna celica manana (FREI / PRESTON 1957)

Figure 3: Orthorhombic unit cell of mannan (FREI / PRESTON 1957)

Meier (1962) je dokazal, da je en del manana ivori lešnika v kristalnem stanju, drug pa v amorfem. Za kristalizacijo nizkomolekulskih mananov iz lešnika ivori so uporabili različne metode.

Youndtu je leta 1951 prvemu uspelo kristalizirati glukomanan s selektivno hidrolizo borovih polioz. Deacetilirani glukomanani bora (*Pinus sylvestris*) in sekvoje (*Sequoia sempervirens*) kristalizirajo v enaki obliki kot manani lešnikov ivori in prav tako lahko tvorijo kristalno strukturo s celulozo (FENGEL / WEGENER 1989).

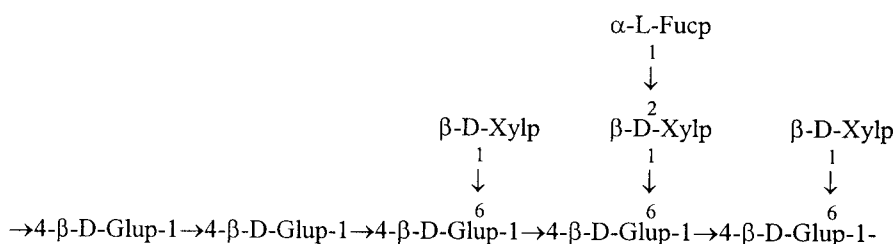
4 GLUKANI GLUCANS

Poleg celuloze so v lesu, kot v drugih rastlinskih tkivih, prisotni tudi drugi polisaharidi, ki so sestavljeni iz glukoze. Najpomembnejši med temi rezervnimi polisaharidi je škrob, ki se v lesnem tkivu nahaja v parenhimskih celicah. Poleg njega so v lesu še naslednji glukani: kaloza, laricinan in ksiloglukani.

Škrob je sestavljen iz različnih komponent, ki se med sabo razlikujejo po zgradbi in molekularni masi. To so linearne amiloze in razvejan amilopektin. Glukozne enote amiloze so povezane z α -(1 \rightarrow 4) glukozidnimi vezmi. Pri amilopektinih pa so prisotne še α -(1 \rightarrow 6) glukozidne vezi. α -glukozidne vezi se z lahkoto razcepajo, kar je zelo pomembno za proces metabolizma. Škrob obstaja samo v obliki granul in ne fibril. Nekaj amiloz pa je sposobnih kristalizirati (MARCHESSAULT 1964).

Kaloza je sestavljena iz glukoznih enot, ki so med sabo vezane z β -(1 \rightarrow 3) glukozidnimi vezmi (FU / GUTMANN / TIMELL 1972). Kalozne molekule se združujejo v fibrilarne strukture (FENGEL 1966).

Ksiloglukani z osnovno verigo glukoz, ki so med sabo vezane z β -(1 \rightarrow 4) glukozidnimi vezmi, na katere so vezane posamezne α -ksilozne enote in ostanki galaktoze in fukoze, so prisotni v številnih rastlinah. Našli pa so jih tudi v celični kulturi gorskega javorja (*Acer pseudoplatanus*) (ALBERSHEIM *et al.* 1973) (slika 4).



Slika 4: Delna struktura ksiloglukana celične kulture gorskega javorja (*Acer pseudoplatanus*) (FENGEL / WEGENER 1989)

Figure 4: Partial chemical structure of xyloglucan from a cell culture of maple (*Acer pseudoplatanus*) (FENGEL / WEGENER 1989)

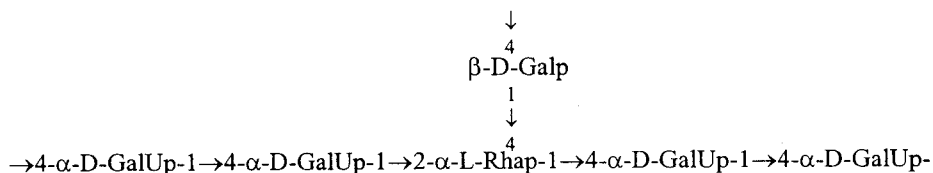
5 PEKTINI PECTINS

Pektini obsegajo galakturonane, galaktane in arabinane.

Galakturonani različne sestave so sestavni del številnih rastlin, predvsem se pojavljajo v lupini sadežev in raznih smolah. Vsebnost galakturonanov v listavcih in iglavcih je manjša od 1 %. V glavnem se nahajajo v srednji lameli in v torusu pikenjske membrane obokanih pikenj (BAUCH / LIESE / SCHOLZ 1968).

Pektini, izolirani iz celične kulture gorskega javorja (*Acer pseudoplatanus*), so sestavljeni iz arabinana in ramnogalakturonana (TALMADGE *et al.* 1973). Omenjene sestavine

imajo v osnovni verigi z α -(1→4) vezmi vezane enote galakturonske kisline in ramnoze na vsakih 8 enot. Na polovico ramnoznih enot se vežejo stranske verige, ki so sestavljene iz enot galakturonskih kislin, vezanih z α -(1→2) in α -(1→4) vezmi (slika 5).



Slika 5: Delna kemijska struktura ramnogalakturonana iz celične kulture gorskega javorja (*Acer pseudoplatanus*) (FENGEL / WEGENER 1989)

Figure 5: Partial chemical structure of rhamnogalacturonan from a cell culture of maple (*Acer pseudoplatanus*) (FENGEL / WEGENER 1989)

V drugih rastlinskih tkivih in smolah so galakturonani iz homopolimerov ali iz heteropolimerov s stranskimi verigami iz galaktoznih, arabinoznih, ksiloznih in fukoznih enot (ASPINALL 1964).

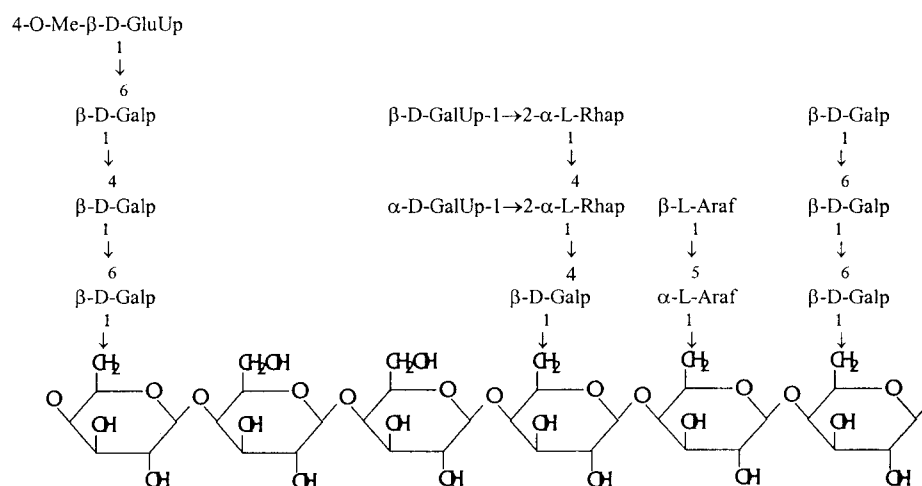
6 GALAKTANI GALACTANS

Galaktani so znani že dolgo, še posebej dobro znan je arabinogalaktan iz macesnovine. Te polioze so vodotopne in jih lahko izoliramo v količinah od 10-25 % (TIMELL 1969). Prav tako je v lesovih borov, javorjev, bukev in brez od 0,5 do 3 % galaktanov (ASPINALL 1964, SHIMIZU 1975). Povečan delež galaktanov lahko najdemo v kompresijskem in tenzijskem lesu (RUEL / BARNOUD 1978).

Na splošno so galaktani zelo razvejani. Poleg znanega arabinogalaktana iz macesnovine sta Jiang in Timell (1972) izolirala delno razvejan galaktan iz kompresijskega lesa macesna (*Larix laricina*). Te molekule so sestavljene iz 200-300 β -(1→4) vezanih galaktopiranoznih enot. Ena od 20 galaktoznih enot pa nosi ostanek galakturonske kisline, ki je na osnovno verigo vezana na C6 atom.

Za galaktane listavcev so značilne ramnozne enote. Adams (1964) je v sladkornem javorju (*Acer saccharum*) našel vodotopen ramnoarabinogalaktan z molskim razmerjem 1,7 : 1 : 0,2 (Gal : Ara : Rha). Molekula je bila rahlo razvejana, galaktozne enote so bile vezane z β -(1 \rightarrow 3) vezmi.

Galaktan iz tenzijskega lesa bukve (*Fagus sylvatica*, *F. grandifolia*) ima v osnovni verigi β -(1 \rightarrow 4) vezi in je zelo razvejan (slika 6). Poleg galaktopiranoznih in ramnopiranoznih enot so v molekuli, ki je sestavljena iz 350-400 enot, prisotne še enote arabinofuranoze, 4-O-metilglukuronske kisline ter galakturonske kisline (KUO / TIMELL 1969).



Slika 6: Del kemijske zgradbe galaktana tenzijskega lesa bukve (*Fagus sylvatica*) (FENGEL / WEGENER 1989)

Figure 6: Partial chemical structure of galactan from tension wood of beech (*Fagus sylvatica*) (FENGEL / WEGENER 1989)

Iz lesa sladkornega javorja (*Acer saccharum*) ter iz drugih rastlin so izolirali arabinogalaktane z β -(1 \rightarrow 3) vezanimi galaktoznimi enotami v osnovni verigi in z različnimi stranskimi verigami iz arabinoze, ramnoze ter galakturonske in 4-O-metilglukuronske kisline (ASPINALL 1964).

7 RAZPOREDITEV POLIOZ DISTRIBUTION OF THE POLYOSES

Les je heterogen material. Prav tako kot anatomska zgradba variira tudi sama kemična sestava lesa. Tako se že v lesu istega drevesa kažejo velike razlike od stržena proti skorji, med ranim in kasnim lesom in pa v sami celični steni. Še večje razlike so opazne med lesovi različnih drevesnih vrst ter med normalnim in reakcijskim lesom.

Kemično sestavo lesa petih listavcev podaja preglednica 3. Največji je delež celuloze. Giblje se od 42 do 51 %, sledita mu deleža lignina ter 4-O-metilglukuronoksilana, ki sta skoraj enakovredna. Ostalih komponent je manj kot 5 %.

Preglednica 3: Kemična sestava lesa nekaterih listavcev (CÔTÉ 1984)

Table 3: Chemical composition of some hardwoods (CÔTÉ 1984)

Komponenta (%) <i>Component (%)</i>	<i>Acer rubrum</i>	<i>Betula papyrifera</i>	<i>Fagus grandifolia</i>	<i>Populus tremuloides</i>	<i>Ulmus americana</i>
celuloza <i>cellulose</i>	45	42	45	48	51
lignin <i>lignin</i>	24	19	22	21	24
4-O-metilglukuronoksilan <i>4-O-methylglucuronoxylan</i>	25	35	26	24	19
glukomanani <i>glucomannans</i>	4	3	3	3	4
pektini, škrob, pepel, ... <i>pectins, starch, ash, ...</i>	2	1	4	4	2

Prav tako so vse te komponente različno razporejene v celični steni (preglednica 4). Galaktani in arabinani so najbolj zastopani v srednji lameli (M) in primarni steni (P). Največji delež glukomananov in celuloze najdemo v notranjem delu srednjega sloja sekundarne stene (S2) ter v terciarni steni (T) oziroma notranjem sloju sekundarne stene (S3). 4-O-metilglukuronoksilan je najbolj zastopan v zunanjem sloju sekundarne stene (S1) in zunanjem delu srednjega sloja sekundarne stene (S2).

Preglednica 4: Polisaharidna sestava celične stene vlaken in traheid lesa breze (*Betula verrucosa*) (CÔTÉ 1984)

Table 4: Polysaccharide composition of the cell wall of fibers and tracheids from *Betula verrucosa* (CÔTÉ et al. 1984)

Komponenta (%) <i>Component (%)</i>	M + P	S1	S2 zunanji sloj <i>S2 outer part</i>	S2 notranji sloj + T <i>S2 inner part + T</i>
celuloza <i>cellulose</i>	41,4	49,8	48,0	60
4-O-metilglukuronoksilan <i>4-O-methylglucuronoxylan</i>	25,2	44,1	47,7	35,1
glukomanani <i>glucomannans</i>	3,1	2,8	2,1	5,1
galaktani <i>galactans</i>	16,9	1,2	0,7	0,0
arabinani <i>arabinans</i>	13,4	1,0	1,5	0,0

Vidne razlike so tudi med normalnim in tenzijskim lesom (CÔTÉ 1984) (preglednica 5). V tenzijskem lesu breze (*Betula pubescens*) in bukve (*Fagus sylvatica*) lahko najdemo večji delež galaktoze in glukoze. Normalen les istih drevesnih vrst vsebuje večji delež manoze in ksiloze. Vsebnost arabinoze je premajhna, da bi lahko govorili o kakih bistvenih razlikah.

Preglednica 5: Sladkorne komponente normalnega in tenzijskega lesa breze (*Betula pubescens*) in bukve (*Fagus sylvatica*) (CÔTÉ 1984)

Table 5: Sugar composition of normal and tension wood from *Betula pubescens* and *Fagus sylvatica* (CÔTÉ 1984)

Komponenta (%) Component (%)	<i>Betula pubescens</i>		<i>Fagus sylvatica</i>	
	normalen les normal wood	tenzijski les tension wood	normalen les normal wood	tenzijski les tension wood
galaktoza galactose	2,6	11,6	1,3	4,9
glukoza glucose	57,6	73,5	57,6	73,3
manosa mannose	0,9	0,4	4,3	0,0
arabinoza arabinose	0,9	0,0	1,0	2,0
ksiloza xylose	38,0	14,5	35,8	18,8

8 POLIOZE SKORJE BARK POLYOSES

Prav tako kot kemična sestava lesa variira kemična sestava skorje. Delež polioz v skorji je pri različnih drevesnih vrstah drugačen. Skorja hrasta vsebuje (*Quercus robur*) 9,3 % polioz, skorja bukve (*Fagus sylvatica*) celo 23,1 %. Na zunanjem delu skorje zasledimo manjši delež polioz kot v notranjosti. Floem skorje hrasta (*Quercus prinus*) vsebuje 16,9 % polioz, ritidom 13,1 % (FENGEL / WEGENER 1989).

Glavna komponenta polioz skorij listavcev je metilglukuronoksilan. Njegova sestava je podobna sestavi ksilanov lesov listavcev. Stopnja polimerizacije je nekoliko višja in se giblje med 171 in 234 (FENGEL / WEGENER 1989). V manjših količinah se pojavljajo galakturonani (3-4 %), manani (2 %), arabinani ter galaktani. Vse študije kažejo, da imajo polioze skorje enako kemično zgradbo kot polioze lesov, obstaja pa nekaj razlik v sestavi.

9 IZOLACIJA, DOLOČANJE, ANALIZA ISOLATION, DETERMINATION, ANALYSIS

Nekatere polioze so topne že kar v vodi, npr. arabinogalaktani macesnov. Kljub temu jih ne moremo pridobivati neposredno z alkalno ekstrakcijo iz lesa, ker se pri tem poleg polioz izločijo številne druge ekstraktivne snovi. Zato pri analizi lesa največkrat polioze ekstrahiramo iz holoceluloze s poprejšnjo delignifikacijo (TIŠLER 1991). Zaradi kompleksne tridimenzionalne stukture lignina in njegove kemične vezave na molekule polisaharidov (ligninsko polisaharidni kompleks - LPC) zelo težko izoliramo popolnoma čiste komponente lesa. Celo v celulozi vedno najdemo ostanke polisaharidov in ostanke lignina. Pri iglavcih je poprejšnja delignifikacija nujna.

Izjema so arabinogalaktani in ksilani listavcev, ki jih je mogoče ekstrahirati iz lesa brez predhodne delignifikacije. Tako lahko iz lesa topola (*Populus tremuloides*) ekstrahiramo ves ksilan, iz lesa bukve (*Fagus sylvatica*) le polovico. Z zadovoljivimi izkoristki lahko ekstrahiramo ksilane iz lesa breze, ameriške lipe in trepetlike. Manjše izkoristke, manj kot 10 %, dosegamo pri direktni ekstrakciji ksilanov nekaterih drugih listavcev, kot so brest, kafrovec, divji kostanj in jesen (SHIMIZU 1991). Do te razlike v izkoristkih prihaja najverjetneje zaradi različne razporeditve komponent v celični steni.

Za alkalno ekstrakcijo največkrat uporabimo 10-12 % vodno raztopino kalijevega hidroksida. Ta je od natrijevega hidroksida in dimetilsulfoksida učinkovitejši, saj lahko z njim dosegamo bolj selektivno ekstrakcijo. Tako ekstrahirani ksilan po nevtralizaciji z očetno kislino oborimo z etanolom. Oborino zberemo s centrifugiranjem, speremo z etanolom, etrom, razredčeno očetno kislino, vodo, acetonom ter jo posušimo v vakuumu (TIŠLER 1998). Da se izognemo alkalni razgradnji polisaharidov, lahko izvajamo ekstrakcijo v dušikovi atmosferi pri sobni ali nekoliko nižji temperaturi (SHIMIZU 1991).

Poleg alkalne ekstrakcije lahko ksilane izoliramo iz lesa še z vodno paro pri povišani temperaturi in tlaku.

Japonci so razvili dve možnosti izolacije ksilanov iz lesa (ISHIHARA 1999). Sekance lahko izpostavimo visoki temperaturi od 180 do 230 °C v Asplundrovem digestoriju ali izvedemo parno eksplozijo v temperaturnem območju 210-230 °C. Zatem sekance

defibriramo, rafiniramo in stisnemo. V dobljenem ekspresatu je ksilan. Glavnina ksilana se zaradi delovanja očetne kisline, ki se sprosti pri zvišani temperaturi, samohidrolizira do ksiloze in ksilooligomerov.

Večkrat nas zanima le količina in vrsta polioz v vzorcu, ne da bi jih želeli izolirati. V tem primeru naredimo popolno hidrolizo polisaharidov ter postopno določimo monosaharide (TIŠLER 1991). Fengel in Wegener (1989) sta razvila postopek hidrolize s tetrafluorocetno kislino. Mogoča pa je tudi hidroliza z žveplovo(VI) kislino ter razgradnja ogljikohidratnega dela lesa z encimi do enostavnih sladkorjev (SARANPÄÄ / HÖLL 1989). Mogoča je še encimska hidroliza, pri kateri lahko dosegamo boljše izkoristke v primerjavi s kislinsko. Njena prednost je selektivna razgradnja in s tem pridobivanje čistejših produktov (ISHIHARA 1999).

Ne glede na način izoliranja in razgradnje ogljikovih hidratov je potrebno pridobljeno zmes monosaharidov in morebiti disaharidov s primerno kemijsko metodo analizirati. Najboljše so kromatografske metode, ki so zaradi svoje učinkovitosti in univerzalnosti prerasle številne znane klasične analize (TIŠLER 1991). Lahko uporabimo tankoplastno kromatografijo, plinsko kromatografijo in tekočinsko kromatografijo, kamor spada tudi ionska izmenjalna kromatografija.

10 POVZETEK

Lesne polioze ali hemiceluloze so necelulozni polisaharidi, sestavljeni iz pentoz, heksoz, heksuronskih kislin in deoksi-heksoz. Lesovi listavcev imajo drugačno vsebnost in sestavo lesnih polioz kot iglavci.

Glavna komponenta lesnih polioz listavcev je 4-O-metilglukuronoksilan, kjer so D-ksilozne enote povezane z β -(1-4) glikozidnimi vezmi. Približno na vsako deseto enoto ksiloze v glavni verigi se v neenakomernih intervalih vežejo skupine 4-O-metilglukuronske kisline. Številne OH skupine na C2 in C3 atomu na ksiloznih enotah pa so nadomeščene z O-acetilnimi skupinami.

V manjših količinah so prisotni še glukomanani, glukani, galaktani ter pektini. Manani oz. glukomanani so heteropolimeri manoznih in glukoznih enot. Glukani so, tako kot celuloza, sestavljeni iz glukoznih enot. Najpomembnejši med njimi so škrob, kaloza, laricinan in ksiloglukan. Za galaktane listavcev je značilna prisotnost ramnozih enot. Večjo vsebnost galaktanov zasledimo v kompresijskem in tenzijskem lesu. Pektini obsegajo galakturonane, galaktane in arabinane.

11 SUMMARY

Wood polyoses or hemicelluloses are non-cellulosic polysaccharides consisting of pentoses, hexoses, hexuronic acids and deoxy-hexoses. Hardwood polyoses differ from softwood ones with regard to their content and composition.

The dominating hardwood polyose is 4-O-methylglucuronoxylan, where D-xylose units are linked by β -(1-4) glycosidic bonds. On the average every tenth xylose unit is linked in irregular intervals to a side group of 4-O-methylglucuronic acid. Many of the OH groups at C2 and C3 of the xylose units are substituted by O-acetyl groups.

In a small proportion glucomannans, glucans, galactans and pectins are also present. Mannans or glucomannans are heteropolymers consisting of mannose and glucose units. Glucans consist of glucose units as well as cellulose units. The most important glucans are starch, callose, laricinane and xyloglucan. The galactans of hardwoods are characterized by the content of rhamnose units. Higher portion of galactans can be found in compression and tension wood. Pectins comprises the galacturonans, the galactans and the arabinans.

12 VIRI REFERENCES

- ADAMS, G. A., 1964. Water-soluble polysaccharides of Sugar Maple (*Acer saccharum*).- Svensk Papperstid., 67, 3, s. 82-88.
- ALBERSHEIM, P. / BAUER, W. D. / KEEGSTRA, K. / TALMADGE, K. W., 1973. The Structure of the Walls of Suspension-Cultured Sycamore Cells.- V: Loewus, F.

- (ed.). Biogenesis of Plant Cell Wall Polysaccharides, New York, London, Academic Press, s. 117-147.
- ASPINALL, G. O., 1964. Some recent Developments in the Chemistry of Arabinogalactans, Chimie et Biochimie de la Lignine, de la Cellulose et des Hémicelluloses.- V: Actes du Symposium International de Grenoble, Chambéry, Les emprimeries réunies, s. 89-97.
- BARDALAYE, P. C. / HAY, G. W., 1974. Structural studies on the hemicelluloses of the roots of the Sugar Maple (*Acer saccharum*). Part 2. Two (4-O-methyl-D-glucurono) glucoxylans from the sapwood of mature lateral roots.- Carbohydr. Res., 37, 2, s. 339-350.
- BAUCH, J. / LIESE, W. / SCHOLZ, F., 1968. Über die Entwicklung und stoffliche Zusammensetzung der Hoftüpfelmembranen von Längstracheiden in Coniferen.- Holzforschung, 22, 5, s. 145-153.
- CÔTÉ, W. A., 1984. Chemical composition of Wood. Principles of Wood Science and Technology 1, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, s. 55-78.
- EBRINGEROVÁ, A. / KRAMÁR, A. / DOMANSKÝ, R., 1972. Glukomannan aus dem Holz der Hagebuche (*Carpinus betulus* L.).- Holzforschung, 26, 3, s. 89-92.
- ERICSSON, T. / PETTERSON, G. / SAMUELSON, O., 1977. Galacturonic acid groups in birch xylan.- Wood Sci. Technol., 11, 3, s. 219-223.
- FENGEL, D., 1966. Die Feinstruktur der Tüpfel in Buchenholz.- Holz Roh-Werkstoff, 24, 6, s. 245-253.
- FENGEL, D., 1976. Fractionation experiments on the alkali extract from Spruce holocellulose. II. Optimising the ion exchange chromatographic fractionation.- Holzforschung, 30, 5, s. 143-148.
- FENGEL, D. / PRZYKLENK, M., 1976. Studies on the alkali extract from Beech holocellulose.- Wood Sci. Technol., 10, 4, s. 311-320.
- FENGEL, D. / WEGENER, G., 1989. Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions.- Berlin-New York, Walter de Gruyter, 613 s.
- FREI, E. / PRESTON, R. D., 1957. The fine structure of the walls of conifer tracheids. VI. Electron microscope investigations of sections.- J. exp. Bot., 22, 8, s. 139-146.
- FU, Y. L. / GUTMANN, P. J. / TIMELL, T. E., 1972. Polysaccharides in secondary phloem of Scotch Pine (*Pinus sylvestris* L.). (1) Isolation and characterization of callose. (2) Structure of an arabinan. (3) Constitution of a galactoglucomannan.- Cell. Chem. Technol., 6, 5, s. 507-512.

- ISHIHARA, M., 1999. Utilization of Wood Polysaccharides as Sugars:- *Les*, 51, 6, s. 165-168.
- JIANG, K. S. / TIMELL, T. E., 1972. Polysaccharides in compression wood of Tamarack (*Larix laricina*). 4. Constitution of an acidic galactan.- *Svensk Papperstid.*, 75, 14, s. 592-594.
- JOHANSSON, M. H. / SAMUELSON, O., 1977. Reducing end groups in birch xylan and their alkaline degradation.- *Wood Sci. Technol.*, 11, 4, s. 251-263.
- KIRILLOVA, V. V. / BEINART, I. I., 1974. Uniformity of the structure of the macromolecules of Birch glucuronoxylan.- *Khim Drev.*, 15, s. 27-31.
- KOSHIJIMA, T. / TIMELL, T. E. / ZINBO, M., 1965. The number average molecular weight of native hardwood xylans.- *Polym. Sci.*, 11, s. 265-279.
- KUO, C. M. / TIMELL, T. E., 1969. Isolation and characterisation of a galactan from tension wood of American beech (*Fagus grandifolia*).- *Svensk Papperstid.*, 72, s. 703-716.
- LeBEL, R. G. / GORING, D. A. I., 1963. Solution properties of Birch (*Betula papyrifera*) xylan. I. Measurement of molecular weight. II. Fractionation and configuration.- *Polym. Sci.*, 2, s. 29-48.
- LEE, J. Y. / CHO, N. S. / ISHIZU, A. / NAKANO, J., 1981. Studies on the xylans of tropical hardwoods.- *Journal of the Japan Wood Research Society.*, 27, 10, s. 745-749.
- LINDBERG, B. / ROSELL, K. G. / SVENSSON, S., 1973. Positions of the O-acetyl groups in [natural acetylated] Birch xylan.- *Svensk Papperstid*, 76, 1, s. 30-32.
- MARCHESSAULT, R. H., 1964. Texture and Morphology of Xylans, *Chimie et Biochimie de la Lignine, de la Cellulose et des Hémicelluloses*.- V: Actes du Symposium International de Grenoble, Chambéry, Les emprimeries réunies, s. 287-301.
- MARCHESSAULT, R. H. / HOLOVA, H. / TIMELL, T. E., 1963. Correlation of chemical composition and optical rotation of native xylans.- *Can. J. Chem.*, 41, 6, s. 1612-1618.
- MEIER, H., 1962. Studies on a galactan from tension wood of beech (*Fagus sylvatica* L.).- *Acta. Chem. Scand.*, 16, s. 2275-2282.
- NIEDUSZYNSKI, I. / MARCHESSAULT, R. H., 1971. Structure of beta-D-(1-4)xylan hydrate.- *Nature*, 232, 5305, s. 46-47.

- RUEL, K. / BARNOUD, F., 1978. Recherches sur la Quantification du Bois de Tension chez le Hêtre: Signification Statistique de la Teneur en Galactose.- *Holzforschung*, 32, 4, s. 149-156.
- SAMUELSON, O. / WICTORIN L., 1966. Uronic acid in birch hemicellulose.- *Svensk Papperstid.*, 69, s. 777-782.
- SARANPÄÄ, P. / HÖLL, W., 1989. Soluble carbohydrates of *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood.- *Trees Structure and Function*, 3, 3, s. 138-143.
- SHIMIZU, K., 1975. Basic studies on wood hemicellulose.- *Bull. Gov. Forest Exp. Station, Meguro*, 272, s. 1-78.
- SHIMIZU, K., 1991. Chemistry of Hemicelluloses.- V: Hon, D. N. S. (ed.). *Wood and Cellulosic Chemistry*, New York, Basel: Marcel Dekker, s. 177-214.
- SHIMIZU, K. / SAMUELSON, O., 1973. Uronic acids in Birch hemicellulose.- *Svensk Papperstid.*, 76, 4, s. 150-155.
- TALMADGE, K. W. / KEEGSTRA, K. / BAUER, W. D. / ALBERSHEIM, P., 1973. The structure of plant cell walls. III. A model of the walls of suspension-cultured Sycamore cells based on the interconnections of the macromolecular components.- *Plant Physiol.*, 51, 1, s. 158-173.
- TIMELL, T. E., 1964. Wood hemicelluloses. Part I.- *Adv. Carbohydr. Chem.*, 19, s. 247-302.
- TIMELL, T. E., 1965. Wood hemicelluloses. Part II.- *Adv. Carbohydr. Chem.*, 20, s. 409-483.
- TIMELL, T. E., 1969. The chemical composition of tension wood.- *Svensk Papperstid.*, 72, 3, s. 45-70.
- TIMELL, T. E., ZINBO, M., 1967. Studies on a native xylan from Norway spruce (*Picea abies*).- *Svensk Papperstid.*, 70, 2, s. 597-605.
- TIŠLER, V., 1991. Kemijska analiza polisaharidov lesa z ionsko izmenjalno kromatografijo.- *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 38, s. 275-286.
- TIŠLER, V., 1998. Uporaba lesnih sladkorjev.- *Les*, 51, 7-8, s. 216.