

UDK: 630*813

Karakterizacija hidrofobnih ekstraktivov v lesu navadne breze (*Betula pendula* Roth.) in belega topola (*Populus alba* L.)

*Characterization of hydrophobic extractives in the wood of European white birch (*Betula pendula* Roth.) and White poplar (*Populus alba* L.)*

avtorica **Janja ZULE**, Inštitut za celulozo in papir, Bogišičeva 8, SI-1000 Ljubljana

Predstavljena je kemijska analiza hidrofobnih ekstraktivnih spojin v svežem lesu breze in topola. Določene so kvantitativne vsebnosti ekstraktivov, izoliranih z različnimi organskimi topili. Identificirane so proste in vezane maščobne kisline, ki so skupne obema zvrstema, prav tako pa tudi specifični steroli in višji alkoholi, na osnovi katerih je možno ločiti obe drevesni vrsti med seboj in tako določiti lesni izvor lepljivih nečistoč v papirniških tehnoloških sistemih.

Chemical analysis of hydrophobic extractive compounds in fresh birch and poplar wood is presented. Contents of extractives, isolated by means of different organic solvents are determined. Free and bound fatty acids, common to both wood types are identified as well as typical sterols and higher alcohols. Due to the specificity of those compounds, it is possible to distinguish between the two wood species and determine the origin of accumulating sticky impurities in papermaking systems using birch and poplar fibers.

Ključne besede: breza, topol, ekstraktivne spojine, lepljive nečistoče, papirniški sistemi, plinska kromatografija

Key words: birch, poplar, extractive compounds, sticky impurities, papermaking systems, gas chromatography

Uvod

V celulozni in papirni industriji uporabljamo različne vrste lesa za pridobivanje celuloznih vlaknin in lesovine. Med iglavci sta najbolj primerna smreka in jelka, med listavci pa predvsem breza, topol, trepetlika in eukaliptus (Fengel et al. 1984). Za vse našete zvrsti je namreč bistvena visoka vsebnost traheid in libriformskih vlaken, ki so zaradi svojih kemijskih in mehanskih lastnosti bistvena za oblikovanje papirja. Značilno je, da papirno maso največkrat sestavljajo mešane celulozne in lesovinske vlaknine iglavcev in listavcev, s čimer zagotovimo ustrezne kemijske in fizikalne lastnosti končnega izdelka. Različne lesne surovine pa v sistem izdelave papirja prinašajo tudi nevlaknaste komponente, ki so nezaželjene in predstavljajo nečistoče. To so poleg vodotopnih hemiceluloz in spojin fenolnega tipa (lignani, stilbeni, flavonoidi) predvsem hidrofobni ekstraktivi oz. lipidi, kot npr. voski, trigliceridi, smolne in maščobne kisline, steroli in sterolni estri (Hillis 1971, Stenius 2000). Če slednje najdemo v

prekomernih koncentracijah v zaprtjših tehnoloških sistemih z nizko porabo sveže vode, lahko povzročajo nastanek trdovratnih lepljivih oblog na različnih delih strojne opreme ali pa se izločajo kot madeži na površini papirja. Zaradi možnega pojava omejenih težav in njihovega učinkovitega reševanja moramo sistematično ugotavljati lesni izvor ekstraktivov ter vrste in količine posameznih hidrofobnih komponent. Najlaže je določiti izvor pri iglavcih, saj so njihovi ekstraktivi sestavljeni predvsem iz tipičnih smolnih kislin, kot so abietinska, dehidroabietinska, palustrinska, pimarna in še nekatere druge. V primeru listavcev je to nekoliko težje, saj vsebujejo predvsem proste in vezane maščobne kisline, sterole in višje maščobne alkohole, ki pa niso tako specifične spojine, saj jih vsebujeta obe vrsti lesa (Zule 2001).

Ker se v papirništvu pogosto uporabljajo celulozna in lesovinska vlakna breze in topola, je bil namen naše raziskave določiti kvantitativno vsebnost in kemijsko sestavo hidrofobnih ekstraktivov v obeh vrstah lesa ter definirati tiste karakteristične komponente, na osnovi katerih bi bilo možno opredeliti lesni izvor ekstraktivnih nečistoč v papirniškem sistemu.

Eksperimentalni del

Izbira in priprava vzorcev

Za kemijsko analizo smo uporabili svež brezov in topolov les. Oba vzorca smo odvzeli iz dveh 20 let starih dreves, ki sta rasli na nadmorski višini okrog 300 m. Vzorčenje smo izvedli v maju, in sicer takoj po sečnji. Na višini 120 cm od tal smo iz obeh debel odžagali koluta debeline 8 cm. Kolutoma smo odstranili skorjo, preostali les pa nato narezali na drobne trske. Slednje smo zračno sušili 24 ur pri sobni temperaturi, nakar smo jih zmleli v lesno moko.

10 g homogenizirane lesne moke smo 8 ur ekstrahirali v Soxhlet ekstraktorju z različnimi organskimi topili, ki so se med seboj razlikovala po polarnosti. Uporabili smo heksan (najmanj polaren), diklormetan, aceton in etanol (najbolj polaren). Ekstrakte smo vakuumsko posušili pri 40 °C in stehali. Vse ekstrakcije smo izvedli v 3 ponovitvah.

Heksanske ekstrakte smo tudi 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 vzorcev

Določili smo vsebnost heksanskih, diklormetanskih, acetonskih in etanolnih ekstraktov v obeh vrstah lesa. Posušene ekstrakte smo nato ponovno raztopili v ustreznih topilih, in sicer tako, da je bila njihova koncentracija 1 mg/mL. Pred kromatografsko analizo smo vse ekstrakte metilirali s plinskim diazometanom, na enak način pa smo derivatizirali tudi heksanski hidrolizat. Posneli smo plinske kromatograme vseh ekstraktov in heksanskih hidrolizatov z metodo GC-FID, pri analizi obeh heksanskih ekstraktov in njunih hidrolizatov pa smo še dodatno uporabili tudi tehnike GC-MS.

Eksperimentalni pogoji GC-FID

Kromatograme smo posneli na aparatu HP 5890 pri naslednjih eksperimentalnih pogojih: kapilarna kolona SPB-

1 (15 m), temperatura injektorja 250 °C, temperatura FID detektorja 300 °C, pretok N₂ 1,5 mL/min, temperaturni program snemanja 200 °C (2 min); 3 °C/min; 280 °C (10 min).

Eksperimentalni pogoji GC-MS

Kromatograme smo posneli na aparatu HP 6890, ki je bil opremljen z masno selektivnim detektorjem in avtomatskim vzorčevalnikom pri naslednjih eksperimentalnih pogojih: kapilarna kolona HP-5 (30 m), temperatura injektorja 250 °C, pretok He 1 mL/min, temperaturni program snemanja 100 °C (2 min); 20 °C/min; 270 °C (20 min).

Rezultati

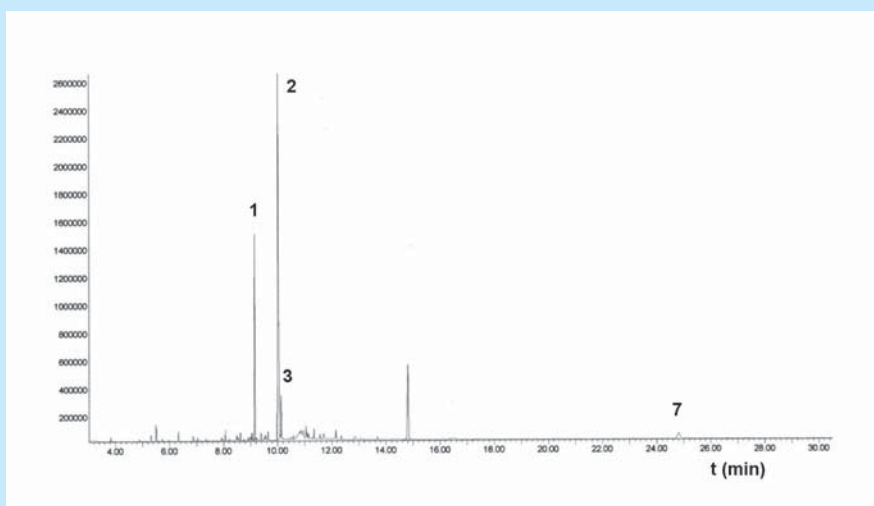
Količina izoliranih ekstraktivnih snovi je bila pri obeh vzorcih odvisna od uporabljenega organskega topila in je naraščala z njegovo polarnostjo. Pri brezi je bilo opaziti nekoliko več heksanskega in diklormetanskega ekstrakta ter manj acetonskega in etanolnega ekstrakta v primerjavi s topolom, kar pomeni, da je v njenem lesu več hidrofobne frakcije in manj hidrofilnih ekstraktivnih komponent. Rezultati so prikazani v preglednici 1.

Plinski kromatogrami (GC-FID) različnih ekstraktov posamezne vrste lesa so pokazali popolnoma enako kemijsko sestavo, pri čemer je treba poudariti, da je bilo pri uporabljenih kromatografskih pogojih možno zaznati le hidrofobne spojine, ki so s papirniškega vidika in iz že omenjenih razlogov bolj pomembne.

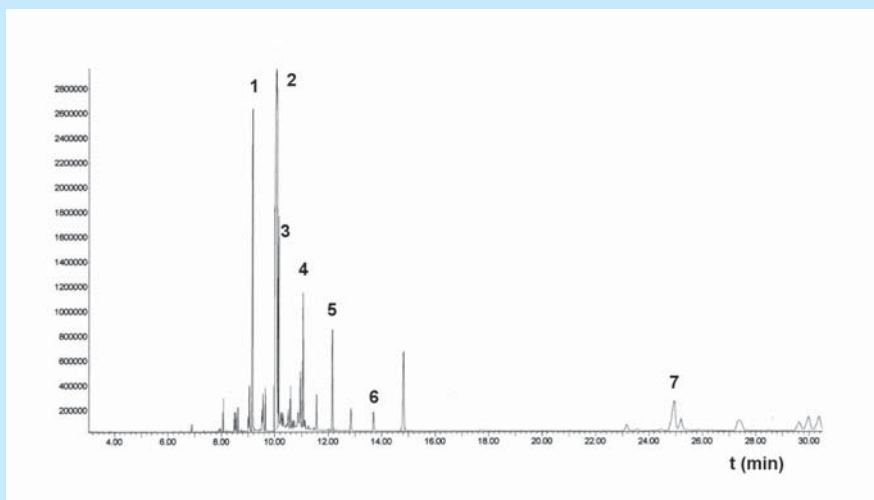
Zanimiva je tudi primerjava med obema lesovoma. Tako smo pri topolu si-

□ Preglednica 1. Vsebnost ekstraktivov v lesu breze in topola pri uporabi različnih topil

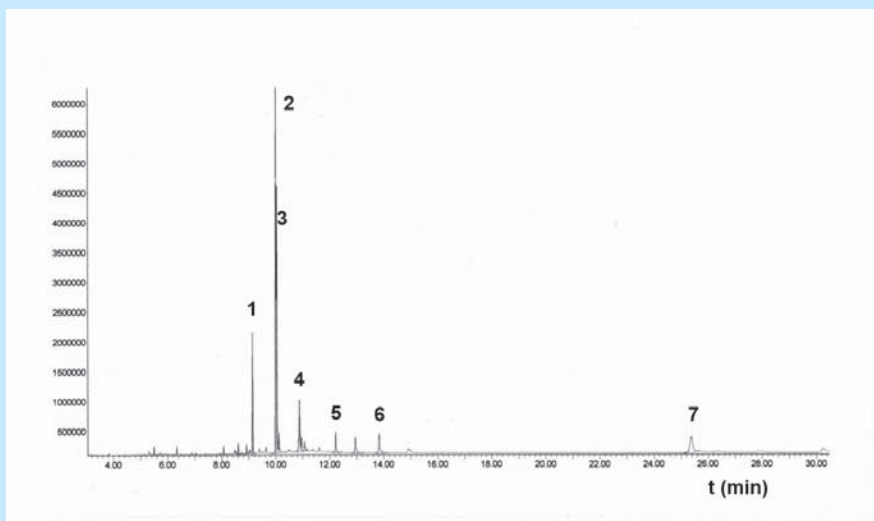
Vzorec/Topilo	Heksan%	Diklormetan%	Aceton%	Etanol%
Breza	1,1	1,7	2,5	3,3
Topol	0,9	1,2	2,8	4,6



□ Slika 1. GC-MS heksanskega ekstrakta breze



□ Slika 2. GC-MS hidrolizata heksanskega ekstrakta breze



□ Slika 3. GC-MS heksanskega ekstrakta topola

cer zaznali nekoliko več spojin kot pri brezi, vendar pa so bile prevladujoče komponente v obeh primerih iste.

V heksanskih ekstraktih, kjer so bile vsebnosti lesnih lipidov največje, so se po hidrolizi koncentracije maščobnih kislin precej povečale, hkrati pa so se pojavile tudi nove komponente, in sicer tako kislinske kakor tudi sterolne oz. alkoholne, ki so sestavljale sterolne estre, trigliceride in voske. Iz površin ustreznih kromatografskih vrhov pred hidrolizo in po njej smo izračunali vsebnost prostih in vezanih maščobnih kislin. Tu je bila razlika med obema lesovoma znatna, saj je topol vseboval kar 32 % prostih kislin od vseh opaznih kislin, medtem ko jih je imela breza le 19 %.

Posamezne spojine v heksanskih ekstraktih in njihovih hidrolizatih smo identificirali iz GC-MS kromatogramov tako, da smo primerjali masne spektre kromatografskih vrhov s spektri standardnih spojin, ki so bili shranjeni v računalniški bazi podatkov. Na ta način nam je uspelo identificirati večino komponent.

GC-MS kromatograma heksanskega ekstrakta in hidrolizata breze prikazujeta sliki 1 in 2, medtem ko sta odgovarjajoča kromatograma topola prikazana na slikah 3 in 4.

V preglednici 2 so podane ekstraktivne spojine, ki so označene na kromatogramih.

□ **Preglednica 2. Identificirane spojine v heksanskih ekstraktih in njihovih hidrolizatih**

Oznaka kromatografskega vrha	Spojina
1	Palmitinska kislina (C16:0)
2	Linolna kislina (C18:2)
3	Linolenska kislina (C18:3)
4	Arašidna kislina (C20:0)
5	Behenska kislina (C22:0)
6	Lignocerinska kislina (C24:0)
7	β-sitosterol
P	Poliprenoli
A	Spojine s hidroksilno OH skupino

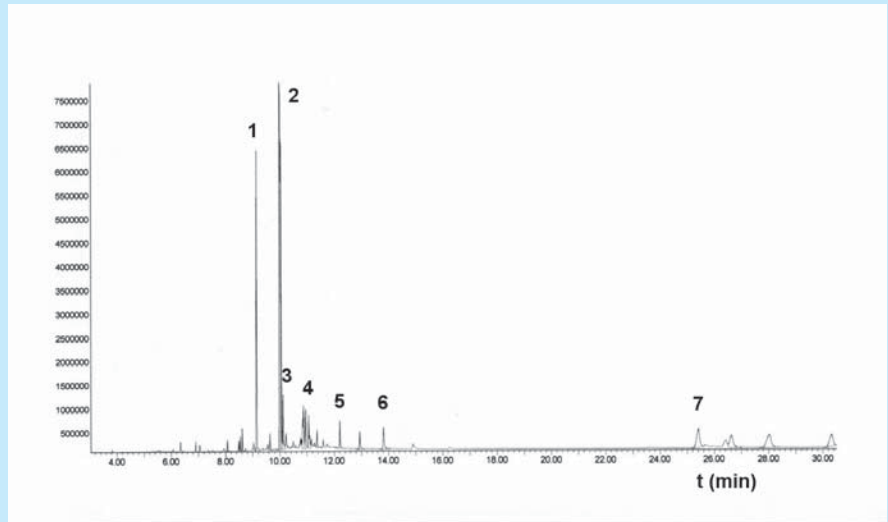
V obeh lesovih je bila najpomembnejša prosta in vezana kislinska komponenta nenasičena linolna kislina, ki se zelo pogosto pojavlja v rastlinskih tkivih. Poleg nje sta bili dobro zastopani tudi palmitska in linolenska. V nasprotju z relativno visoko vsebnostjo nevezanih maščobnih kislin, je bilo zaznati pri brezi izredno malo prostih sterolov, med katerimi je prevladoval β -sitosterol, katerega koncentracija v heksanskem ekstraktu se je po hidrolizi kar nekajkrat povečala. Poleg tega se je po hidrolizi sprostil še nekaj nevtralnih terpenoidov (Dhar et al. 1970, Gough et al. 1970, Lindgren 1965). To so bili alifatski nenasičeni terpeniski alkoholi oz. poliprenoli z dokaj visokimi molekulskimi masami (betulinol, lupeol in drugi) – slika 5.

Precej več prostega β -sitosterola je bilo v svežem topolovem lesu, prav tako pa je bila tudi precej višja vsebnost nevezanih maščobnih kislin. Po hidrolitskem razklopu heksanskega ekstrakta so se tudi v tem primeru sprostile spojine, ki so bile skupaj s kislinaми vezane v lesu v obliki voskov, in sicer so bili to pretežno višji maščobni alkoholi (C18 – C28) in ciklični triterpeni, ki so vsebovali hidroksilno OH skupino (Abramovitch et al. 1963) – slika 6.

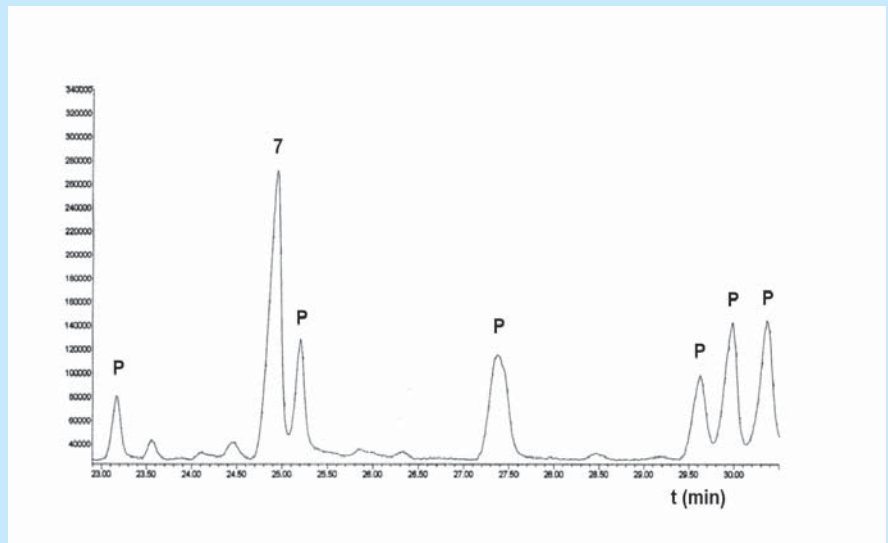
Iz slik 5 in 6 je razvidno, da se kemijski sestavi alkoholne frakcije obeh lesov bistveno razlikujeta. Razen β -sitosterola, ki je skupen tako brezi kakor tudi topolu, v tem delu ne zasledimo identičnih komponent. Kljub temu da vseh spojin zaradi njihove specifičnosti nismo uspeli natančno identificirati, pa je bistveno dejstvo, da so tipične za posamezno vrsto lesa, kar lahko s pridom izkoristimo pri določevanju izvora lesnih nečistoč v proizvodnji papirja.

Sklep

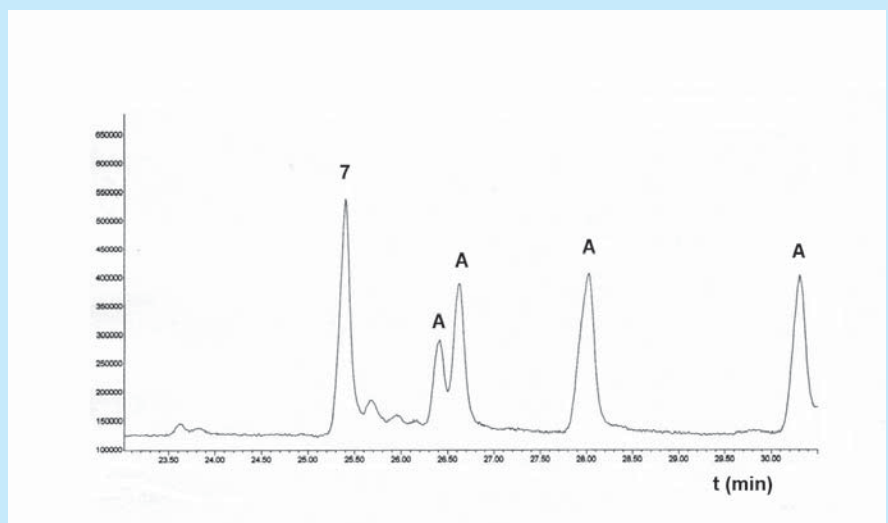
Kemijska analiza hidrofobnih ekstraktivov v svežem lesu breze in topole je



□ Slika 4. GC-MS hidrolizata heksanskega ekstrakta topola



□ Slika 5. GC-MS alkoholne frakcije hidrolizata breze



□ Slika 6. GC-MS alkoholne frakcije hidrolizata topola

pokazala, da obe vrsti vsebujeta razmeroma velik delež izrazito nepolarnih organskih komponent, ki pogosto povzročajo tehnološke težave v proizvodnji papirja. S kromatografsko analizo smo ugotovili, da obstaja precejšnja podobnost v sestavi ekstrakta obeh lesov, saj oba vsebujeta iste višje maščobne kisline, prav tako pa je pri obeh prevladujoča spojina linolna kislina. Kljub znatni podobnosti pa obstajajo razlike, in sicer predvsem v stopnji zaestrenosti kislin v posameznem lesu in v kvalitativni sestavi alkoholnih komponent, ki estre oz. voske sestavljajo. Specifične sestavine obeh lahko učinkovito kromatografsko ovrednotimo posredno, to je po hidrolitskem razklopu ekstrakta. Z našo raziskavo smo dokazali, da je možno v tehnološkem sistemu izdelave papirja, kjer se uporabljajo tudi vlaknine listavcev, kot sta breza in topol, učinkovito določiti lesni izvor lepljivih nečistoč. □

Zahvala

GC-MS kromatograme heksanskih ekstraktov obeh lesov in njihovih hidrolizatov smo posneli na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Ljubljani, in sicer na Katedri za organsko kemijo. Za sodelovanje in pomoč pri analizah se kolegom iskreno zahvaljujemo.

literatura

- Abramovitch, R.A., Micetich, R.G. 1963.** Extractives from *Populus tremuloides* heartwood. The triterpene alcohols. *Can. J. Chem.* 41: 2362-2367.
- Dhar, D.N., Srivastava, R.K., Nanda, R.K. 1970.** The chemistry of birch trees. *Eastern Pharmacist* 13, 127-130.
- Fengel, D., Wegener, G. 1984.** *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Walter de Gruyter, Berlin, str. 182-222, 373-406.
- Gough, D.P., Hemming, F.W. 1970.** The stereochemistry of betulaprenol biosynthesis. *Biochem. J.* 117: 309-317.
- Hillis, W.E. 1971.** Distribution, properties and formation of some wood extractives. *Wood Sci. Technol.* 5: 272-289.
- Lindgren, B.O. 1965.** Homologous aliphatic 30-45C terpenols in birchwood. *Acta Chem. Scand.* 19 (6): 1317-1326.
- Stenius, P. 2000.** *Forest Products Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki, str. 59-102, 43-52.
- Zule, J. 2001.** Problematika lesnih ekstraktivnih spojin v papirni industriji. *Les.* 4: 113-118.

vabilo

Društvo inženirjev in tehnikov lesarstva Ljubljana in revija KORAK s sodelovanjem z Zvezo lesarjev Slovenije in Oddelkom za lesarstvo Biotehniške fakultete organizirata strokovni posvet z naslovom

LESENE TALNE OBLOGE

Posvet bo v petek, **10. marca 2006** ob **10³⁰** uri, v dvorani FORUM, hala B2/1, vhod z Dunajske 18, Ljubljana.

PROGRAM:

- | | |
|--|---|
| 10³⁰-10⁴⁰ | Otvoritev posveta |
| 10⁴⁰-12⁰⁰ | Predavanja:
- Bojan KODELJA in Irena HRIBAR (revija KORAK, Šempeter pri Gorici): Ključni mejniki na področju lesenih talnih oblog
- prof. dr. Željko GORIŠEK (UL-BF, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana): Postopki in možnosti omejitve delovanja lesenih talnih oblog
- Predavatelj bo znan kasneje:
Podlaga za lesene talne obloge
- Nace KREGAR (BUREAU VERITAS, d.o.o., Ljubljana): Kontrola kakovosti lesenih talnih oblog pred vgradnjo
- Martina TAVČAR (MITOL, d.d., Sežana): Lepila in lepljenje lesenih talnih oblog |
| 12⁰⁰-12³⁰ | Odmor za kavo |
| 12³⁰-14⁰⁰ | Predavanja:
- Barbara JAGODIČ (HELIOS, d.o.o., Količevo): Vodni premazni sistemi za lesene talne obloge
- Marta PODOBNIK (BELINKA BELLES, d.o.o.): Tvorba premaznih sistemov na lesenih talnih oblogah
- Mateja ŠLIBAR (HELIOS, d.o.o., Količevo): UV premazni sistemi za lesene talne obloge
- asist. Matjaž PAVLIČ (UL-BF, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana): Vrednotenje kakovosti površinskih sistemov lesenih talnih oblog
- mag. Ana KRAŠOVEC VRHOVEC, Gorazd OPAŠKAR (SIST) , Ljubljana: Standardi za lesene proizvode; Talne obloge |
| 14⁰⁰ | - Sklep posveta |

Posvet posreduje znanja potrebna pri vgradnji in tvorbi površinskih sistemov lesenih talnih oblog. Namenjen je vsem, ki si želijo obogatiti svoje znanje s tega področja.

Udeležba na posvetu je brezplačna!
Vljudno vabljeni!

DRUŠTVO INŽENIRJEV IN TEHNIKOV LESARSTVA LJUBLJANA

Skladno s sklepom 5. seje Izvršnega odbora društva, vabimo vse člane na

VOLILNI OBČNI ZBOR,

ki bo v petek, **3. marca 2006** ob **12.00** uri, v veliki predavalnici Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete, Rožna dolina, Cesta VIII./34 v Ljubljani.

Na volilnem občnem zboru bomo pregledali poslovanje društva zadnjih dveh let, potrdili finančno poslovanje, sprejeli program dela za vnaprej in izvolili novo vodstvo društva, t.j. člane izvršnega odbora, nadzorni odbor in častno razsodišče društva.

Borut KRIČEJ, predsednik