

ZMENY SACHARIDOV PRI OŽAROVANÍ JAVOROVÉHO DREVA CO₂ LASEROM

CHANGES OF SACCHARIDES DUE TO CO₂ LASER IRRADIATION OF MAPLE WOOD

František Kačík – Ivan Kubovský – Igor Jammický – Jozef Sivák

ABSTRACT

In this paper there were described the changes of maple wood (*Acer pseudoplatanus* L.) saccharides after the irradiation by CO₂ laser (wavelength 10.6 μm) in the equipment LCS 400. The irradiation speed was 1.0–3.2 cm·s⁻¹, irradiation dose 17.9–57.3 J·cm⁻². Saccharides were determined by gas chromatography as aldonitrilacetates, cellulose in accordance with Kürschner and Hoffer. At the irradiation of maple wood surface by CO₂ laser the amount of saccharides decreases in dependence of energy amount. The mild decrease of saccharides takes place at the irradiation dose higher than 26.1 J·cm⁻², the marked decrease begins at the irradiation dose higher than 35.8 J·cm⁻². Hemicelluloses degrade more quickly, the changes take place also in cellulose. The total decrease of saccharides at the highest irradiation dose was 58.79 % from the initial amount of saccharides in the sample without irradiation.

Keywords: maple, laser irradiation, saccharides, gas chromatography.

ÚVOD

Drevo je materiál, vyznačujúci sa anizotrópnou a pomerne nehomogénnou štruktúrou, tvorenou komplexom makromolekulových látok (celulóza, hemicelulózy, lignín a extraktívne látky). Má dostatočnú pevnosť, pružnosť, dobré tepelnoizolačné a charakteristické akustické vlastnosti. Jeho povrch býva často vhodným spôsobom upravený, čo sa najčastejšie realizuje aplikovaním rôznych náterových látok.

Povrchové vlastnosti dreva je možné ovplyvniť tiež modifikáciou štruktúry jeho hlavných zložiek pôsobením tepla, vlhkosti, UV žiarenia a niektorých chemických látok. Technologické postupy, pri ktorých hrá hlavnú úlohu teplo, sa využívajú pri priamom ohreve, v procese sušenia alebo pri parení. Prostredníctvom nich sa dajú meniť aj viaceré fyzikálne vlastnosti dreva (pevnosť, hustotu, modul pružnosti v ťahu a v ohybe) a pomáhajú tiež zvýšiť odolnosť voči ohňu, biologickým škodcom a dosiahnuť zníženie jeho hygroskopickosti. Veľmi často sa používajú uvedené postupy na zmenu farby dreva. Modifikáciou štruktúry dreva je možné zmeniť jeho pôvodnú farbu.

Termické pôsobenie, elektromagnetické žiarenie, parenie, sušenie ap. sú vonkajšie faktory, ktoré spôsobujú zmeny v hlavných zložkách dreva (celulóza, hemicelulózy, lignín) a aj v extraktívnych látkach. Rozsah zmien ovplyvňuje rôzne vlastnosti dreva (mechanické, fyzikálne, chemické, optické). Termická úprava je jedna z metód, ktoré sa používajú na zlepšenie vlastností dreva (BOURGOIS *et al.* 1989, MITSUI *et al.* 2001, MITSUI, TSUCHIKAWA 2005, REIPRECHT, VIDHOLDOVÁ 2008, ESTEVES, PEREIRA 2009). Termické pôsobenie môže byť vykonané elektrickým ohrevom, infračerveným alebo mikrovlnným žiarením (BURGOIS *et al.* 1988, KAČÍK *et al.* 2006). Ako netradičný zdroj na dosiahnutie farebnej zmeny povrchu dreva

Na základe uvedeného postupu vznikla na povrchu dreva sústava vzájomne oddelených rovnobežných pruhov (JV10-JV32) rôznej farby. Každý pruh bol ožarovaný pri vyššej rýchlosti ako predchádzajúci (počítajúc od najnižšej rýchlosti – pruh JV10).

Hodnoty dávky ožiarenia H v závislosti od skenovacej rýchlosti sú uvedené v tabuľke 1, fotografia vzorky javora, vyhotovená bezprostredne po skončení ožarovania, je na obr. 2.

Tab. 1 Hodnoty dávky ožiarenia v závislosti od skenovacej rýchlosti

Tab. 1 Values of irradiation dose in dependence of scanning speed

Ožiarení pruh	JV32	JV31	JV30	JV29	JV28	JV27	JV26	JV25	JV24	JV23	JV22	JV21	JV20	JV19	JV18	JV17	JV16	JV15	JV14	JV13	JV12	JV11	JV10
V ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	3,2	3,1	3,0	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5	2,4	2,3	2,2	2,1	2,0	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0
H ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)	17,9	18,5	19,1	19,8	20,5	21,2	22,0	22,9	23,9	24,9	26,1	27,3	28,7	30,2	31,8	33,7	35,8	38,2	40,9	44,1	47,8	52,1	57,3



JV32

JV10

Obr. 2 Povrch vzorky javora po ožiarení laserom
Fig. 2 Surface of maple wood after laser irradiation

Analýza zmien sacharidov

Vzorky na analýzu sme ručne odobrali z každého druhého ožiarového pruhu (JV10, JV12, ..., JV30) a z neožiarovanej časti JVREF (spolu 12 vzoriek). Celulóza bola stanovená metódou podľa KÜRSCHNERA a HOFFERA (1929), množstvo glukózy v hemicelulóзовom podiele bolo vypočítané ako rozdiel medzi glukózou v dreve a v celulóze. Úbytok glukózy v hemicelulózach bol vypočítaný podľa rýchlosti úbytku xylózy, keďže glukóza sa v hemicelulózach javorového dreva vyskytuje len vo forme xyloglukánu (TALMADGE *et al.* 1973). Kvalitatívna a kvantitatívna analýza sacharidov vo vzorkách bola vykonaná metódou plynovej chromatografie (KAČÍK, KAČÍKOVÁ 2009).

Príprava aldonitrilacetátov štandardných sacharidov

Zmes šiestich monosacharidov (L-ramnóza, L-arabinóza, D-xylóza, D-manóza, D-glukóza, D-galaktóza) bola rozpustená v pyridíne (0,05 cm^3 na 1 mg sacharidu) a po pridaní hydroxylamín hydrochloridu (1 mg na 1 mg sacharidu) sa roztok zahrieval v zavretej slzovitej banke pri teplote 90 °C počas 30 min. Po ochladení na laboratórnu teplotu bol k zmesi pridaný anhydrid kyseliny octovej (0,15 cm^3 na 1 mg sacharidu) a roztok sa zahrieval ďalších 30 minút pri teplote 90 °C. Ochladený roztok bol odparený do sucha vo vákuu pri teplote 60 °C. Suchý zvyšok bol rozpustený v etylacetáte a injektovaný do chromatografu.

Hydrolyza vzoriek

Vzorky boli hydrolyzované metódou podľa SAEMANA *et al.* (1954). V prvom stupni sa ku vzorke (100 mg) pridal 1 cm³ 72 % H₂SO₄ a hydrolyza prebiehala 1 hodinu pri teplote 30 °C za občasného premiešania. Potom bol hydrolyzát zriedený pridaním 28 cm³ destilovanej vody a druhý stupeň hydrolyzy bol vykonaný pri teplote 120 °C počas 90 minút. Výsledný hydrolyzát bol doplnený na objem 50 cm³ a z takto pripraveného roztoku bola odpipetovaná alikvótna časť (5 cm³), ku ktorej boli pridané 2 cm³ destilovanej vody s obsahom vnútorného štandardu (inozitol) s koncentráciou 1 mg·cm⁻³. Vzorka s obsahom vnútorného štandardu bola odparená do sucha vo vákuu pri teplote 60 °C a derivatizovaná na aldonitrilacetáty ako v prípade štandardných látok.

Analýza metódou plynovej chromatografie

Aldonitrilacetáty sacharidov boli analyzované na chromatografe Fisons 8310 DPFC s plameňovoionizačným detektorom (FID). Separácia bola vykonaná na kapilárnej kolóne DB-5, (30 m × 0,32mm ID, hrúbka filmu 0,25 µm), ako nosný plyn bolo použité hélium (He 4,6) pri prietokovej rýchlosti 1,7 cm³·min⁻¹. Teplota termostatu bola 175 °C počas 4 minút, potom vzrastala rýchlosťou 4 °C·min⁻¹ na hodnotu 220 °C. Teplota injektora bola 250 °C a detektora 300 °C.

Kalibrácia a výpočty

Kalibračné faktory (f_x) jednotlivých monosacharidov boli vypočítané podľa vzťahu:

$$f_x = \frac{A_{is} \cdot m_x}{A_x \cdot m_{is}},$$

kde

A_{is} – plocha vnútorného štandardu,

m_x – navážka monosacharidu (mg),

A_x – plocha monosacharidu,

m_{is} – navážka vnútorného štandardu (mg).

Množstvá monosacharidov (m_x) v analyzovaných vzorkách boli vypočítané podľa vzťahu:

$$m_x = f_x \frac{A_x}{A_{is}} m_{is},$$

kde

f_x – kalibračný faktor príslušného monosacharidu,

A_x – plocha monosacharidu,

m_{is} – navážka monosacharidu (mg),

A_{is} – plocha vnútorného štandardu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

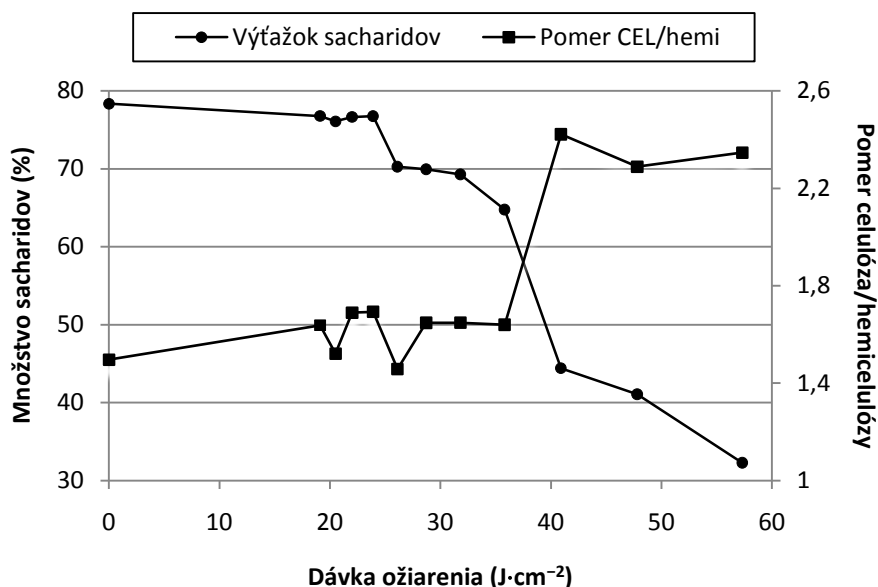
Z hlavných zložiek dreva (lignín, celulóza, hemicelulózy) sa najmä hemicelulózy považujú za najlabilnejšiu časť pri rôznych druhoch pôsobenia na drevo (KAČÍKOVÁ *et al.* 2006, WINDEISEN *et al.* 2009). Zmeny v chemickom zložení a štruktúre jednotlivých zložiek dreva boli sledované pri starnutí (DADASHIAN, WILDING 2001), oxidácii (HON 1989), hydrolyze (LAUROVÁ, KÚDELA 2008) a termickej degradácii (LEE *et al.* 1988, KAČÍKOVÁ 2007, WINDEISEN, WEGENER 2009, ROUSSET *et al.* 2009).

Výsledky stanovenia sacharidov v javorovom dreve po žiarení CO₂ laserom sú uvedené v tab. 2. Na obr. 2 je znázornený úbytok sacharidov a pomer celulózy k hemicelulóзам v ožiarenom dreve.

Tab. 2 Zmeny množstva sacharidov v javorovom dreve v závislosti od dávky ožiarenia
Tab. 2 Changes of maple wood saccharides in dependence of irradiation dose

H (J.cm ⁻²)	RHA (%)	ARA (%)	XYL (%)	MAN (%)	GLC-hemi (%)	GLC-cel (%)	GAL (%)	Výt'azok sacharidov (%)
0	0,40	0,67	16,28	1,49	11,88	46,95	0,67	78,35
19,1	0,16	0,82	14,85	1,81	10,84	47,67	0,63	76,78
20,5	0,31	0,97	14,57	3,28	10,64	45,91	0,42	76,09
22,0	0,39	0,51	14,55	1,96	10,62	48,15	0,48	76,66
23,9	0,53	1,07	14,36	1,58	10,48	48,25	0,49	76,77
26,1	0,56	1,02	14,15	2,23	10,33	41,69	0,31	70,27
28,7	0,51	0,93	13,26	1,46	9,68	43,52	0,58	69,94
31,8	0,15	1,12	13,29	1,34	9,70	43,12	0,57	69,29
35,8	0,53	0,86	12,65	0,79	9,23	40,22	0,47	64,77
40,9	0,91	0,24	6,21	0,88	4,53	31,43	0,21	44,42
47,8	0,65	0,34	6,11	0,66	4,46	28,58	0,27	41,07
57,3	0,68	0,38	4,35	0,77	3,17	22,64	0,30	32,29

Pozn.: H – dávka ožiarenia, RHA – L-ramnóza, ARA – L-arabinóza, XYL – D-xylóza, GLC-hemi – D-glukóza v hemicelulózach, GLC-cel – D-glukóza v celulóze, GAL – D-galaktóza



Obr. 3 Výt'azok sacharidov a zmena pomeru celulózy k hemicelulózam
Fig. 3 Yield of saccharides and change of cellulose to hemicelluloses ratio

Z výsledkov uvedených v tabuľke 2 vyplýva, že pri ožarovaní povrchu dreva CO₂ laserom dochádza k poklesu množstva sacharidov v závislosti od veľkosti energie, ktorá pôsobila na drevo. Energia po hodnotu 23,9 J·cm⁻² má len nepatrný vplyv na úbytok sacharidov (Tab. 2, Obr. 2). Potom nastáva výrazný úbytok množstva sacharidov v ožiarovaných vzorkách, čo môže byť spôsobené degradáciou časti hemicelulóz a aj časti amorfného podielu celulózy, ako to vyplýva aj z pomeru celulózy k hemicelulózam (Obr. 2). Energia v rozsahu 23,9 až 31,8 J·cm⁻² takisto spôsobuje len malé zmeny vo výt'azkoch, vyššia energia (od hodnoty 35,8 J·cm⁻²) výrazne degraduje sacharidy. Dochádza k úbytku ich množstva a zároveň vzrastá pomer

celulózy k hemicelulóзам v dôsledku rýchlejšieho odbúrania hemicelulóз. Pri termickej degradácii sacharidov vznikajú prchavé produkty, najmä metanol, kyselina octová, kyselina propiónová, furán, karbonylové zlúčeniny, levoglukózan ai. (FENGEL, WEGENER 1984, KOŠÍK *et al.* 1968). Rýchlejší úbytok hemicelulóз v porovnaní s celulóзou uvádzajú aj TURNER *et al.* (2010). Od hodnoty žiarenia $40,9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ je pomer celulózy k hemicelulóзам konštantný, ale naďalej dochádza k úbytku ich množstva, čo naznačuje, že pri použitých hodnotách energie okrem rozkladu hemicelulóз dochádza aj k degradácii celulózy. Podobné zmeny boli zistené aj pri hydrotermickej úprave javorového dreva, kde predĺžené pôsobenie pri vyšších teplotách narušilo kryštalickú mriežku celulózy a došlo aj k štiepeniu dlhých reťazcov celulózy na kratšie (KAČÍK 1992). Celkový úbytok sacharidov pri najväčšej dávke žiarenia bol 58,79 % z množstva sacharidov, ktoré boli stanovené v neožiarenej vzorke.

Na vzorkách javorového dreva bola po ožiarení CO_2 laserom pozorovaná metódou infračervenej spektroskopie (FTIR) deacetylácia hemicelulóз a štiepenie glykozidových väzieb (KUBOVSKÝ, KAČÍK 2009), čo je v súlade s analýzami sacharidov v tejto práci. Fotodegradácia topoľového dreva (žiarenie s vlnovými dĺžkami 295 až 400 nm) naproti tomu spôsobuje najväčšie zmeny v ligníne, pričom guajacylové štruktúrne jednotky sú oveľa citlivejšie na degradačný proces ako syringylové. Boli pozorované aj zmeny v amorfnej aj kryštalickej časti celulózy, čo je v zhode s našimi výsledkami (COLOM *et al.* 2003).

ZÁVER

Z experimentálnych výsledkov získaných pri analýze sacharidov po ožiarení javorového dreva (*Acer pseudoplatanus* L.) CO_2 laserom vyplýva, že v dreve dochádza k poklesu množstva sacharidov v závislosti od veľkosti energie. Hemicelulózy sa degradujú rýchlejšie, k zmenám však dochádza aj v celulóze. Celkový úbytok sacharidov pri najväčšej dávke žiarenia bol 58,79 % z množstva sacharidov v porovnaní so sacharidmi v pôvodnej vzorke javorového dreva.

LITERATÚRA

- BOURGOIS, J., GUYONNET, R. 1988. Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Sci. Technol.*, 22: 143–155.
- BOURGOIS J., BARTHOLIN M.C., GUYONNET R. 1989. Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. *Wood Sci. Technol.*, 23: 303–310.
- COLOM, X., CARRILLO, F., NOGUÉS, F., GARRIGA, P. 2003. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 80: 543–549.
- ESTEVEZ, B., PEREIRA, H. 2009. Wood modification by heat treatment: A review. *Bioresources*, 4(1): 370–404.
- FENGEL, D., WEGENER, G. 1984. *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin - New York: Walter de Gruyter, 613 s.
- DADASHIAN, F., WILDING, W. A. 2001. Photodegradation of lyocell fibers through exposure to simulated sunlight. *Text. Res. J.*, 71(1): 7–14.
- HON, N. S. 1989. Surface chemistry of oxidized wood. In: Schuerch C, editor. *Cellulose and wood chemistry and technology*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1401–1427.
- KAČÍK, F. 1992. Zmeny chemických zložiek javorového dreva (*Acer pseudoplatanus* L.) v procese hydrotermickej úpravy. Habilitačná práca, Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 42s.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., BUBENÍKOVÁ, T. 2006. Spruce wood lignin alteration after infrared heating at different wood moistures. *Cellulose Chem. Technol.*, 40(8): 643–648.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D. 2009. Determination of carbohydrates in lignocellulosics by gas chromatography of aldonitrilacetates. *Folia Forestalica Polonica.*, Series B, 40: 61–66.
- KAČÍKOVÁ, D. 2007. Zmeny vybraných charakteristík smrekového a smrekovcového dreva po zaťaženi sálavým tepelným zdrojom. *Acta Facultatis Xylogiae*, 49(1): 53–59.
- KAČÍKOVÁ, D., NETOPILOVÁ, M., OSVALD, A. 2006. Drevo a jeho termická degradácia. Ostrava: SPBI v Ostrave, 80 s. ISBN 80-86634-78-7.

- KOŠÍK, M., HEREIN, J., DOMANSKÝ, R. 1968. Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen. IV. Grundlegende Angaben über die Bildung flüchtiger Produkte. *Holzforschung und Holzverwertung*, 3(20): 56–59.
- KUBOVSKÝ, I., KAČÍK, F. 2009. FT-IR study of maple wood changes due to CO₂ laser irradiation. *Cellulose Chemistry and Technology*, 43(7–8): 233–238.
- KÜRSCHNER, K., HOFFER, A. 1929. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose in Hölzern und Zellstoffen. In *Techn. Chem. Papier und Zellstoff. Fabr.*, 26: 125–129.
- LAUROVÁ, M., KÚDELA, J. 2008. Analýza hydrolyzátov získaných po hydrotermickej plastifikácii jaseňového dreva. *Acta Facultatis Xylogiae*, 50(1): 5–14.
- LEE, S. B., BOGAARD, J., FELLER, R. L. 1988. Accelerated thermal degradation of pulp sheets: effect of beating and importance of humidity. In *Schuerch C, editor. Cellulose and wood chemistry and technology*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 863–884.
- MITSUI, K., TAKADA, H., SUGIYAMA, M., HASEGAWA, R. 2001. Changes in the Properties of Light-Irradiated Wood with Heat Treatment. *Holzforschung*, 55(6): 601–605.
- MITSUI, K., TSUCHIKAWA, S. 2005. Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 81: 84–88.
- REINPRECHT, L., VIDHOLDOVÁ, Z. 2008. Termodrevo – príprava, vlastnosti a aplikácie. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 89 s. ISBN 978-80-228-1920-6.
- ROUSSET, P., LAPIERRE, C., POLLET, B., QUIRINO, W., PERRE, P. 2009. Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins, *Ann. For. Sci.*, 66: 110–117.
- SAEMAN, J. F., MOORE, W. E., MITCHELL, R. L., MILLETT, M. A. 1954. Technique for the determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. *Tappi*, 37: 336–343.
- SONNABEND, J. 1989a. Das Holz des Ahorns und seine heutige Verwendung (1). *Holz-Zentralblatt*, 111: 1680–1683.
- SONNABEND, J. 1989b. Das Holz des Ahorns und seine heutige Verwendung (2). *Holz-Zentralblatt*, 129: 2020–2024.
- SONNABEND, J. 1990. Das Holz des Ahorns und seine heutige Verwendung (3). *Holz-Zentralblatt*, 4: 26–27.
- TALMADGE, K., KEEGSTRA, K., BAUER, W., ALBERSHEIM, P. 1973. The Structure of Plant Cell Walls. *Plant Physiol.*, 51: 158–173.
- TURNER I., ROUSSET, P., RÉMOND, R., PERRÉ, P. 2010. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260 °C. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53: 715–725.
- WINDEISEN, E., WEGENER, G. 2009. Chemical characterization and comparison of thermally treated beech and ash wood. *Materials Science Forum.*, 599: 143–158.
- WINDEISEN, E., BÄCHLE, H., ZIMMER, B., WEGENER, G. 2009. Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. *Holzforschung*, 63(6): 773–778.

Pod'akovanie

Práca vznikla vďaka finančnej podpore Slovenskej grantovej agentúry VEGA (grant 1/0490/09).

Adresa autorov

prof. RNDr. František Kačík, PhD.,
 Technická univerzita vo Zvolene
 Drevárska fakulta
 Katedra chémie a chemických technológií
 T. G. Masaryka 24
 960 53 Zvolen
 Slovenská republika

Ing. Ivan Kubovský, PhD.
 Technická univerzita vo Zvolene
 Drevárska fakulta
 Katedra fyziky, elektrotechniky a aplikovanej mechaniky
 T. G. Masaryka 24
 960 53 Zvolen

doc. Ing. Igor Jamnický, CSc.
Žilinská univerzita
Elektrotechnická fakulta
Katedra fyziky
Univerzitná 8215/1
010 26 Žilina
Slovenská republika

Ing. Jozef Sivák
Technická univerzita vo Zvolene
Drevárska fakulta
Katedra chémie a chemických technológií
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovenská republika