

DEGRADÁCIA LIPOFILNÝCH EXTRAKTÍVNYCH LÁTOK DUBOVÉHO DREVA SKLADOVANÍM

DEGRADATION OF LIPOPHILIC EXTRACTIVES FROM OAK WOOD BY STORAGE

Eva Výbohová

ABSTRACT

The extractives determine biological, chemical and physical behavior of wood. The identification and quantification of these components in the raw material in the pulp and paper industry is significant due the detection of potential pitch problems formation.

In this work, the effect of storage of *Quercus robur* L. wood on contents of acetone extract and lipophilic extractives has been examined. The wood samples were stored in two sizes, as wood section and chips, respectively. Four groups of lipophilic extractives, such as fatty and resin acids, sterols, steryl esters and triglycerides are determined by gas chromatography.

The results showed that storage time and sample size markedly influence the amount of selected lipophilic wood extractives.

Key words: oak, storage, lipophilic extractives, gas chromatography.

ÚVOD

Extraktívne látky sú sprievodné komponenty dreva, ktoré výrazne ovplyvňujú jeho farbu, vôňu, toxicitu, odolnosť voči napadnutiu hubami a hmyzom, teda prirodzenú trvácnosť. Ich obsah je podmienený viacerými faktormi, napr. druhom dreviny, makro- a mikrolokalizáciou v dreve, vekom dreviny, podmienkami rastu, obdobím ťažby. Podľa chemickej povahy a štruktúry ich možno rozdeliť do štyroch skupín: terpény a terpenoidy, tuky a vosky, látky fenolickej povahy a lignany, vodorozpusťné sprievodné látky. V analytickej chémii sa preferuje ich rozdelenie podľa rozpustnosti v rozpúšťadlách rôznej polarít. Lipofilné extraktívne látky sú rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách. Na ich extrakciu z dreva sa v súčasnosti vo veľkej miere používa acetón. Nahrádza skôr používanú zmes benzénu a etanolu (2:1), ktorá sa kvôli toxicite čoraz menej uplatňuje [1,2,3,4,5].

Dubové drevo tvorí významný podiel suroviny spracovávanej v slovenskom celulózo-papierenskom priemysle. Pred samotnou výrobou buničiny sa drevo dezintegruje na štiepky a skladuje v hromadách. Počas skladovania štiepok v hromadách prebiehajú deje,

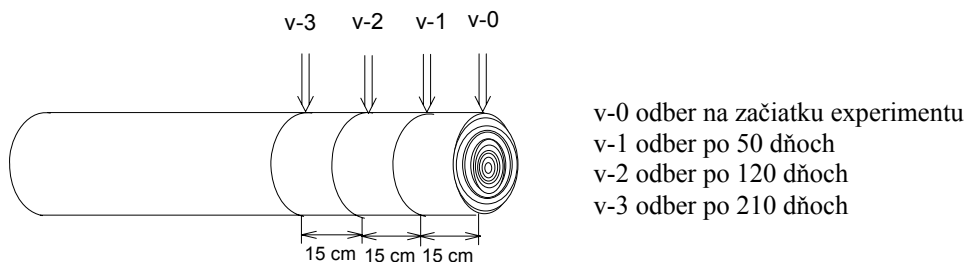
v dôsledku ktorých sa mení teplota, vlhkosť, obsah O₂ a CO₂. Niektoré zmeny v drevnej surovine sú vyvolané vplyvom mikroorganizmov [6]. Popri biochemických procesoch dochádza na skládkach aj k vyprchávaniu niektorých zložiek a chemickým oxidačno-redukčným reakciám. Medzi najvýznamnejšie deje patrí hydrolyza a oxidácia tukov. Pri hydrolyze tukov sa uvoľňujú masné kyseliny [7]. Nenasýtené masné kyseliny reagujú so vzdušným kyslíkom za tvorby peroxyradikálov. Táto reakcia vedie k ešte silnejšej fixácii vzdušného kyslíka na drevo. Z peroxyradikálov masných kyselín následne vznikajú prchavé zlúčeniny. Tento proces sa označuje ako autooxidácia masných kyselín [8].

Pri výrobe buničiny a papiera pôsobia lipofilné extraktívne látky negatívne. Zapríčiňujú vytváranie usadenín na technologickom zariadení a znižujú kvalitu produktov. Vyžadujú náklady na protiživičné prostriedky a na odstránenie nánosov zo zariadení, zvyšujú spotrebu bieliacich činidiel a v prípade, že sa dostanú do odpadových vôd, spôsobujú aj ekologické problémy. Na vyrobených hárkoch papiera spôsobujú nečistoty, redšie miesta, diery a pod. Negatívne pôsobia aj na pevnostné vlastnosti papiera [9,10,11]. Rozdielne skupiny lipofilných extraktívnych látok prispievajú k vzniku uvedených „živičných problémov“ rozdielne. K hlavným problémovým zložkám patria nezmydeliteľné extraktívne látky, t.j. vosky, steroly a niektoré sterolestery, ktoré nevytvárajú v podmienkach várky rozpustné mydlá [1].

Článok je zameraný na zistenie vplyvu doby skladovania a veľkosti skladovaných vzoriek dreva na kvalitatívny a kvantitatívny obsah lipofilných extraktívnych látok v dreve duba letného *Quercus robur* L.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experiment bola použitá odkôrnená vzorka dreva *Quercus robur* L. skladovaná v dvoch veľkostných formách, ako výrez a ako štiepky. Rozmery výrezu boli nasledovné: priemer 21 – 22 cm, dĺžka 1m. Štiepky s rozmermi 20 x 20 x 3 mm boli pripravené ručne. Vzorky oboch rozmerov boli skladované v interiéri. Podmienky skladovania boli priebežne zaznamenávané. Teplota vzduchu bola v rozmedzí 11 – 22 °C, vlhkosť vzduchu 32 – 50 %. Na analýzu boli odobraté priemerné vzorky na začiatku experimentu, po 50, 120 a 210 dňoch skladovania. Odber vzoriek z výrezov bol uskutočnený podľa obr. 1. Vzorky výrezu a štiepok boli dezintegrované na piliny a vytriedené na laboratórnom sitovom triediči FRITSH. Na chemické analýzy bola použitá frakcia pilín 0,5 – 1,0 mm.



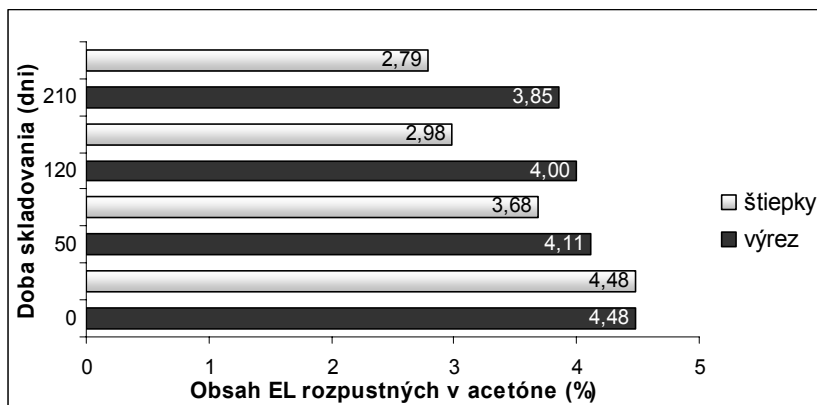
Obr. 1 Odber vzoriek z výrezov
Fig. 1 Taking of samples from wood section

Vzorky boli extrahované acetónom v Soxhletovej aparatúre po dobu 6 hodín. Z časti extraktu bolo rozpúšťadlo odparené v prúde dusíka a extrakt bol analyzovaný plynovou chromatografiou. Zo zvyšného extraktu bolo rozpúšťadlo odparené vákuovou rotačnou odparkou, extrakt bol vysušený v elektrickej sušiarňi pri $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ do konštantnej hmotnosti a vážením bol stanovený obsah extraktívnych látok rozpustných v acetóne.

Metódou plynovej chromatografie boli identifikované a kvantifikované štyri skupiny lipofilných extraktívnych látok: masné a živičné kyseliny, steroly, sterolestery a triglyceridy. Bola použitá zmes štandardov, ktorá obsahovala kyselinu palmitovú, β -sitosterol, cholesteryloleát a triheptadekanoín. Chromatogramy boli vyhodnotené na základe plochy pikov. Na analýzy bol použitý plynový chromatograf Fisons 8310 DPFC s plameňovo-ionizačným detektorom (FID) a kapilárnou kolónou DB5 (J&W) (5m x 0.32 mm I.D., film thickness 0.25 μm). Podmienky analýzy boli určené z publikovanej metodiky [12]. Teplotný program bol nasledovný: počiatočná teplota: 140°C –1min; rýchlosť zvyšovania teploty: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; konečná teplota: 340°C –7min; teplota injektora: 300°C ; teplota detektora: 330°C . Ako nosný plyn bol použitý dusík (tlak 30 kPa).

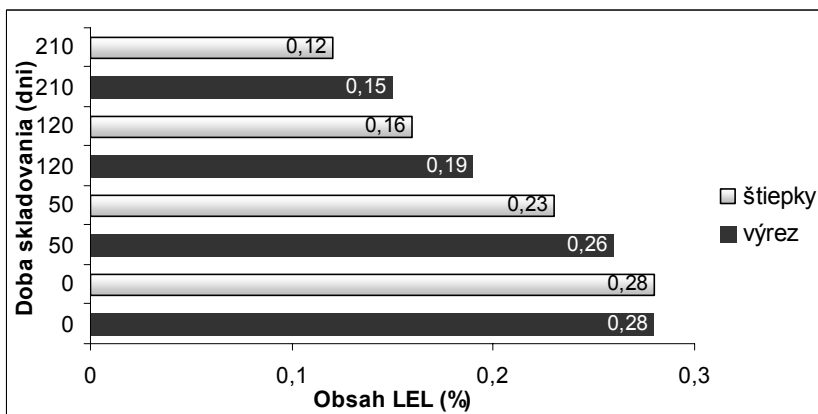
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsah extraktívnych látok rozpustných v acetóne v priebehu skladovania výrazne poklesol. Tento pokles je výraznejší v štiepkach, kde sa už počas prvých 50 dní znížil ich obsah o 17,9 % a za 210 dní o 37,7 % z pôvodného množstva. Vo výreze sa za 210 dní znížil obsah extraktívnych látok rozpustných v acetóne o 14,1% z pôvodného množstva (obr.2). Podobný úbytok extraktívnych látok rozpustných v acetóne vplyvom skladovania dreva uvádzajú aj iní autori [13, 14, 15].



Obr. 2 Obsah extraktívnych látok rozpustných v acetóne v štiepkach a výreze dubového dreva
Fig. 2 The content of acetone extracts in chips and section of oak wood

Lipofilné extraktívne látky tvoria len časť extraktívnych látok rozpustných v acetóne. Preto boli pred chromatografickou analýzou tieto zlúčeniny extrahované z acetónového extraktu do nepolárneho chloroformu. Počas sedemmesačného skladovania bolo zaznamenané zníženie obsahu lipofilných extraktívnych látok o 56,08 % v prípade štiepok a 47,55 % v prípade výrezu (obr.3).

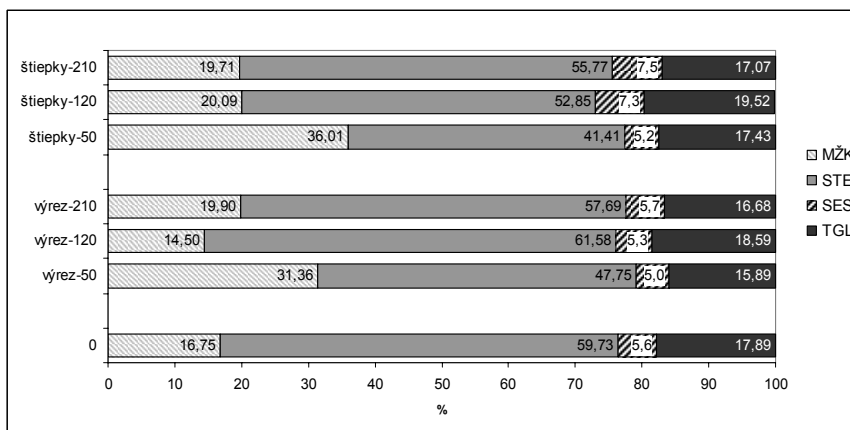


Obr. 3 Obsah lipofilných extraktívnych látok (LEL) v štiepkach a výreze dubového dreva
Fig. 3 The content of lipophilic extractives in chips and section of oak wood

Znižovanie obsahu extraktívnych látok prebiehalo rýchlejšie v prípade štiepok. Rýchlosť priebehu chemických zmien počas skladovania dreva sa podstatne zvyšuje s narastajúcou povrchovou plochou vzoriek [16].

Jednotlivé skupiny lipofilných extraktívnych látok sa vyznačujú rozdielnymi chemickými vlastnosťami. Z tohto dôvodu v prevádzkovej praxi informácie o celkovom obsahu lipofilných extraktívnych látok nie sú postačujúce. Je dôležité poznať aj ich kvalitatívne zloženie.

Na obrázku 4 sú znázornené obsahy stanovených skupín LEL po určitej dobe skladovania vzoriek vyjadrené v relatívnych percentách. Bol stanovený obsah mastných a živičných kyselín (MŽK), sterolov (STE), sterolesterov (SES) a triglyceridov (TGL).



Obr. 4 Relatívny obsah jednotlivých skupín lipofilných extraktívnych látok v štiepkach a výreze dubového dreva skladovaných 0, 50, 120 a 210 dní
Fig. 4 Relativ contents of lipophilic extractives groups in chips and section of oak wood, which were 0, 50, 120 and 210 days stored

Postupnosť zastúpenia jednotlivých skupín lipofilných extraktívnych látok v dreve duba korešponduje s výsledkami výskumu iných autorov [17].

S najvyšším relatívnym podielom v sledovanej frakcii extraktívnych látok boli vo všetkých vzorkách zastúpené steroly. V čerstvom neskladovanom dreve boli prítomné v množstve 168,86 mg/100 g a. s. dreva, čo predstavovalo 59,73 % lipofilných extraktívnych látok. Napriek tomu, že ich obsah počas experimentu postupne klesal, tvorili hlavnú skupinu lipofilných extraktívnych látok v priebehu celej doby trvania experimentu.

Najvýraznejšie zmeny v priebehu skladovania boli zistené v prípade mastných a živých kyselín. V začiatočnom štádiu experimentu sa ich relatívny podiel zvýšil vo výreze aj v štiepkach, ďalším skladovaním sa ich podiel postupne znižoval. Podobný priebeh zmien obsahu mastných kyselín počas skladovania polien brezy je uvedený aj v literatúre [7].

Sterolestery predstavovali skupinu lipofilných extraktívnych látok s najmenším relatívnym podielom v oboch vzorkách počas celej doby skladovania.

Najväčší hmotnostný úbytok v oboch skladovaných formách dreva sa prejavil v prípade triglyceridov. Napriek tomu ich relatívne zastúpenie v lipofilnej frakcii extraktívnych látok bolo pomerne stále.

ZÁVER

Z experimentálnych výsledkov získaných pri sledovaní obsahu lipofilných extraktívnych látok v dubovom dreve počas sedemmesačného skladovania vyplývajú nasledovné závery:

- s narastajúcou dobou skladovania klesá obsah lipofilných extraktívnych látok úmerne s poklesom obsahu acetónového extraktu,
- veľkosť skladovanej drevnej suroviny ovplyvňuje priebeh zmien v obsahu extraktívnych látok, pričom k väčšiemu poklesu dochádza v prípade štiepok než výrezu,
- v začiatočných fázach skladovania sú zmeny výraznejšie,
- v priebehu skladovania sa mení relatívne zastúpenie jednotlivých skupín lipofilných extraktívnych látok.

LITERATÚRA

1. GUTIÉRREZ, A., et al.: Chemical Composition of Lipophilic Extractives from Eucalyptus globulus Labill. Wood. In: *Holzforschung* 53, 1999. s. 481-486.
2. KAČÍKOVÁ, D. et al.: Extraktívne látky v procese výroby sulfátových buničín. In: *Chemické listy* Ročník 97 (8). Zborník z 55. zjazdu chemických spoločností, Košice, 2003. s. 671, ISSN 0009-2770
3. SEFARA, N. L., BIRKETT, M.: Development of an alternative solvent to replace benzene in the determination of organic soluble extractives in wood. [cit. 2007-04-11] Dostupné na internete: http://www.tapps.co.za/archive2/APPW_2004
4. SOLÁR, R.: *Chémia dreva*. 1. vydanie. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2001. 101 s. ISBN 80-228-1007-X.
5. DOUSSOT, F., DE JESO, B., QUIDEAU, S., PARDON, P.: Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting; Influence of tree species, geographic location, and single-tree effects. In: *Journal of agricultural and food chemistry* 50 (21), 2002. s. 5955-5961. ISSN 0021-8561
6. ŠUTÝ, L.: *Výroba a vlastnosti buničín*. 1. vydanie. Bratislava : Alfa, 1982. 486 s.
7. SCHÄFER, M., ROFFAEL, E.: Einfluss der Lagerung von Industrierestholz der Kiefer und Fichte auf seine Eignung für die Herstellung von Spanplatten und MDF. Teil 1: Kenntnisstand und Einführung in die Thematik. In: *Holz-Zentralblatt* 121, 1995. s.1485/1490

8. WIİK, K., GROMSRUD, M., HELLE, T.: *Studies on odour reduction in TCF bleached packaging paper*. [cit.2004-02-14]. Dostupné na internete:
9. <http://www.chemeng.ntnu.no/research/papeer/Publications/1998/cppa98.pdf>
10. LUŽÁKOVÁ, V., NÉMETHOVÁ, K., SIDOROVÁ, I.: Interakcie lipofilných extraktívnych látok dreva s protizivničnými prostriedkami. In: *Chemické listy* 97(8), Zborník z 55. zjazdu chemických spoločností, Košice, 2003. s. 670, ISSN 0009-2770
11. KARLSSON, S. et al.: Reactivity of Trametes laccases with fatty and resin acids. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 55 (3), 2001. s. 317-320. [cit. 2001-04-12]. Dostupné na internete: <<http://link.springer.de/link/service/journals/00253/contents/00.../s002530000532>>
12. SITHOLE, B. B., ALLEN, L.: *The effects of wood extractives*. [cit.2003-06-10]. Dostupné na internete: <http://www.tappsa.co.za/html/the_effects_of_wood_extractive.html>
13. KAČÍK, F. et al.: Analýza lipofilných extraktívnych látok dreva plynovou chromatografiou. In: *Vybrané procesy pri spracovaní dreva: V. medzinárodné sympóziu (CD-ROM)*. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2004. s. 186. ISBN 80-228-1329-X
14. ROCHELEAU, M.-J., et al.: Fungal Treatment of Aspen for Wood Resin Reduction: Effect on Aged Aspen Wood Chips at Room Temperature and at 5 °C. In: *Holzforschung* 53, 1999. s.16-20.
15. ALLEN, L.H., SITHOLÉ, B.B., MACLEOD, J.M., LAPOINTE, C.L., MCPHEE, F.J.: The importance of seasoning and barking in the kraft pulping of aspen. In: *J. Pulp Paper Sci.* 17, s. J85-J91
16. GUTIERREZ, A., DEL RIO, J.C., GONZALEZ-VILA F.J., ROMERO J.: Variation in the composition of wood extractives from Eucalyptus globulus during seasoning. In: *Journal of wood chemistry and technology* 18(4), 1998. s. 439-446. ISSN 0277-3813
17. HILLIS, W. E., SUMIMOTO, M.: Effect of extractive on pulping. In: *Natural Products of Woody Plants II*. Springer-Verlag, 1989. s. 880-920
18. GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., FURTÁK, V.: Vplyv rozdielnych charakteristík jadrového a beľového dubového dreva na vybrané charakteristiky sulfátových buničín. s. 23-32. In: ISSN 1336-3824.

SUMMARY

The wood section (length 1m) and chips (20x20x3 mm) of *Quercus robur* L. were stored for different periods of time. During storage the amount and composition of the lipophilic extractives was investigated. Fatty and resin acids, sterols, steryl esters and triglycerides were determined by gas chromatography.

The contents of acetone extract and lipophilic extractives of *Quercus robur* L. wood during storage decreases. Decrease of all determined components was higher in chips than in wood section. The storage time influenced the relative content of selected groups of lipophilic compounds. Changes in its contents were higher in the initial phases of the storage.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná grantovou agentúrou VEGA v rámci riešenia projektu VEGA 1/2404/05.

Adresa autora:

Ing. Eva Výbohová, PhD.
 Katedra chémie a chemických technológií
 Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
 T. G. Masaryka 24
 960 53 Zvolen
 Slovensko
vybohova@vsld.tuzvo.sk