

GDK 861

Prispelo / Received: 30.05.2002
Sprejeto / Accepted: 05.08.2002

Izvorni znanstveni članek
Original scientific paper

METODE KARAKTERIZACIJE LESNIH EKSTRAKTIVNIH SPOJIN

Janja ZULE*

Izvleček

Predstavljene so različne vrste hidrofobnih lesnih lipidov, ki so možni povzročitelji onesnaženja v papirniških sistemih, prav tako pa tudi analitske metode za njihovo karakterizacijo. Podani so rezultati določitve vsebnosti trigliceridov, sterolnih estrov, sterolov, maščobnih in smolnih kislin v smrekovih in bukovih sekancih, ki so pomembna vhodna surovina v celulozno-papirni industriji. Izdelana je primerjava različnih analitskih tehnik, in sicer ekstrakcije na trdni fazi (SPE), tankoplastne kromatografije (TLC), gelske porazdelitvene kromatografije (GPC) in plinske kromatografije (GC); navedene so njihove prednosti in pomanjkljivosti pri določanju kemične sestave lesnih ekstraktivov.

Ključne besede: lesni ekstraktivi, kemijska karakterizacija, smrekovi sekanci, bukovi sekanci, kromatografske metode

CHARACTERIZATION METHODS FOR WOOD EXTRACTIVES

Abstract

Various types of hydrophobic wood lipids, believed to behave detrimentally in papermaking systems, are presented, as well as different analytical methods for their chemical characterization. A determination of triglycerides, steryl esters, sterols, fatty and resin acids in spruce and beech chips (important raw materials in pulp and paper industry) was performed. A comparison of results, obtained by solid phase extraction (SPE), thin layer chromatography (TLC), gel permeation chromatography (GPC) and gas chromatography (GC) was made. Advantages and drawbacks of individual analytical techniques were established.

Key words: wood extractives, chemical characterization, spruce chips, beech chips, chromatographic methods

* mag., univ. dipl. inž. kem., Institut za celulozo in papir, Bogišičeva 8, 1000 Ljubljana, SVN

VSEBINA
CONTENTS

1	UVOD	
	INTRODUCTION	195
2	KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA	
	CHEMICAL CHARACTERIZATION	196
3	EKSPERIMENTALNI DEL	
	EXPERIMENTAL	202
4	REZULTATI	
	RESULTS	204
5	ZAKLJUČEK	
	CONCLUSIONS	208
6	SUMMARY	208
7	VIRI	
	REFERENCES	210
	ZAHVALA	
	ACKNOWLEDGEMENT	211

1 UVOD INTRODUCTION

Med najpomembnejše komponente lesne mase spadajo poleg celuloze, različnih polisaharidov in lignina tudi ekstraktivi. Ti so izrazito hidrofobne spojine; kot taki ščitijo les pred zunanjimi vplivi in okužbami, hkrati pa so tudi zaloga hrane v zimskem času. Njihova skupna značilnost je dobra topnost v nevtralnih organskih topilih, kot so aceton, diklorometan, dietileter in heksan. Vsebnost ekstraktivov in njihova kemična sestava sta odvisni od vrste in starosti lesa ter njegove lokacije v drevesu. Več jih vsebujejo iglavci, pri katerih se lahko vsebnost ekstraktivov povzpne tudi do 10 %.

Največja skupina lesnih ekstraktivov so lipidi, in sicer smolne kisline, proste maščobne kisline, vezane maščobne kisline in nevtralne spojine (FENGEL / WEGENER 1989, HILLIS 1962).

Smolne kisline so značilne komponente iglavcev. Imajo policiklično, nenasičeno strukturo z bruto formulo $C_{20}H_{30}O_2$ in molekulsko maso $M = 302$. Mednje prištevamo abietinsko, neoabietinsko, palustrinsko, pimarno, izopimarno, levopimarno in sandarakopimarno kislino, ki so izomere. Izjema je dehidroabietinska kislina z bruto formulo $C_{20}H_{28}O_2$ in $M = 300$; je delno aromatskega značaja in zato stabilnejša od ostalih.

Proste maščobne kisline so enobazne alifatske organske kisline. V lesu so najpogostejše nasičeni palmitinska ($C_{16}H_{32}O_2$) in stearinska ($C_{18}H_{36}O_2$) ter nenasičene oleinska ($C_{18}H_{34}O_2$), linolna ($C_{18}H_{32}O_2$) in linolenska ($C_{18}H_{30}O_2$) kislina.

V svežem lesu se maščobne kisline nahajajo predvsem v obliki treh vrst estrov. Če je alkoholna komponenta glicerol, govorimo o gliceridih; če je monobazni maščobni alkohol, govorimo o voskih; če je ciklični sterol, pa o sterolnih estrih. S pomočjo hidrolize lahko vse estre razcepimo na sestavne komponente, to je na kisline in alkohole (BROWNING 1963, SJÖSTRÖM 1981).

Nevtralne spojine med drugim sestavljajo višji maščobni alkoholi in steroli, med katerimi je najpomembnejši β -sitosterol.

Omenjeni lesni lipidi lahko povzročijo celo vrsto tehnoloških težav pri proizvodnji papirja; med njimi sta najpomembnejši tvorba lepljivih oblog na strojni opremi in pojav madežev na površini papirja. Zlasti neugodni so visokomolekularni trigliceridi, sterolni estri in voski ter nenasičene maščobne in smolne kisline, ki so zelo reaktivne. Težave omilimo tako, da les nekaj mesecev skladiščimo oz. »staramo« v obliki sekancev, pri čemer pride do kemijskih sprememb zaradi degradacijskih procesov. Zniža se celokupna vsebnost ekstraktivne snovi, hkrati pa tudi njena reaktivnost in hidrofobnost. Kljub različnim tehnološkim ukrepom del smolne snovi spremlja proizvodnjo papirja v vseh njenih fazah in predstavlja vir onesnaženja procesne vode, še zlasti v bolj zaprtih sistemih (SJÖSTRÖM / ALÉN 1998, ZULE / MOŽE 2000, ZULE 2001).

Lesne lipide lahko s pomočjo sodobnih tehnik kemijske analize identificiramo in kvantitativno ovrednotimo kjerkoli v proizvodnem procesu, to je v lesu, celuloznih vlakninah, papirju, tehnoloških vodah, oblogah itd. Tako ugotovimo njihov izvor, kemijske značilnosti in tehnološko obnašanje. Zlasti pomembna je njihova karakterizacija na začetku predelovalnega procesa, to je v lesnih sekancih (STENIUS 2000).

2 KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA **CHEMICAL CHARACTERIZATION**

Najpomembnejše faze analitskega postopka za določitev smolnih komponent v lesu so naslednje:

- vzorčenje;
- sušenje;
- mletje;
- ekstrakcija;
- analiza ekstrakta;
- interpretacija rezultatov.

Les moramo vzorčiti tako, da dobimo reprezentativen vzorec. Postopki vzorčenja so standardizirani (BROWNING 1967a). Sledi sušenje v vakuumu pri temperaturi okrog 40 °C, ali pa sušenje z zmrzovanjem, da ne pride do kemijskih sprememb. Posušen vzorec nato zmeljemo do velikosti delcev s premerom manjšim od 0,4 mm in ga običajno 8 ur

ekstrahiramo z ustreznim organskim topilom v Soxhlet oz. Soxtec ekstraktorjih. Če nas zanima le vsebnost nepolarnih komponent (lesnih lipidov), je najprimernejše topilo heksan. Po ekstrakciji gravimetrično določimo količino ekstrakta v absolutno suhem lesu, rezultat pa podamo v % ali mg/g (STENIUS 2000).

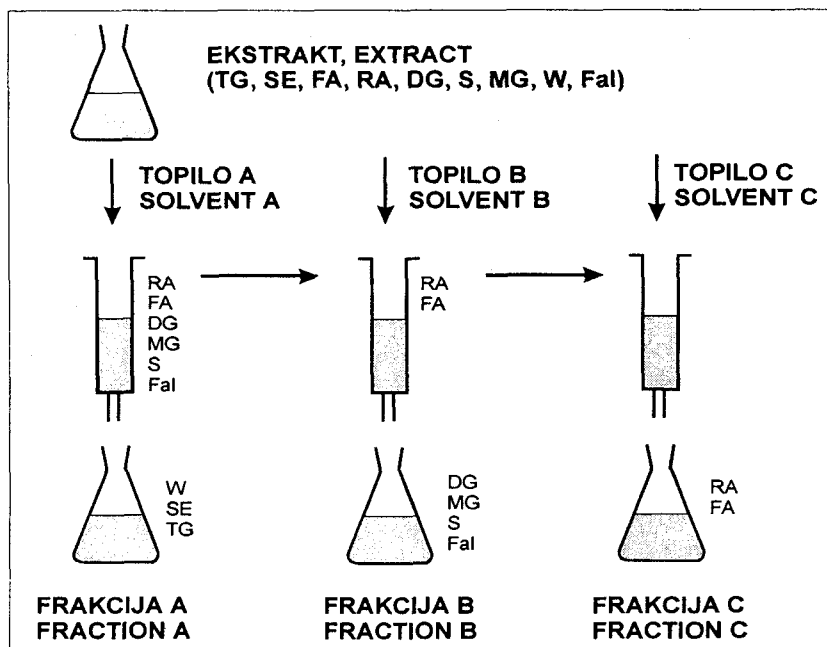
Natančnejše ovrednotenje kemijske sestave je možno le z uporabo preciznih kromatografskih in spektroskopskih analitskih tehnik. Predvsem velja izpostaviti različne kromatografske metode, katerih skupna značilnost je ločitev zmesi na tipične skupine spojin ali na posamezne komponente. Osnovna značilnost je, da večkomponentni tekoči vzorec z mobilno fazo (tekočina ali plin) potuje preko stacionarne faze (trdna snov); pri tem se posamezne komponente ločujejo med sabo zaradi različnih fizikalnih in kemijskih interakcij med molekulami vzorca in molekulami stacionarne ter mobilne faze. Po končanem ločevanju posamezne komponente identificiramo in kvantitativno ovrednotimo s pomočjo standardnih substanc, saj so metode relativne oz. primerjalne.

V praksi se za kemijsko analizo najpogosteje uporabljajo ekstrakcija na trdni fazi, tankoplastna kromatografija, gelska permeacijska kromatografija in plinska kromatografija.

2.1 EKSTRAKCIJA NA TRDNI FAZI

SOLID PHASE EXTRACTION

Ekstrakcija na trdni fazi ne sodi med kromatografske metode, čeprav gre pravzaprav za enak mehanizem. Raztopljen vzorec (ekstrakt) nanese na ustrezno trdno stacionarno fazo, ki se nahaja v koloni, in počakamo, da se absorbira. Nato z različno polarnimi topili v postopoma selektivno spiramo oz. eluiramo posamezne skupine spojin iz kolone. Eluate zbiramo in jih gravimetrično ovrednotimo (CHEN / BREUIL 1994). Izvedba je preprosta, saj ne potrebujemo posebne instrumentalne opreme (slika 1).



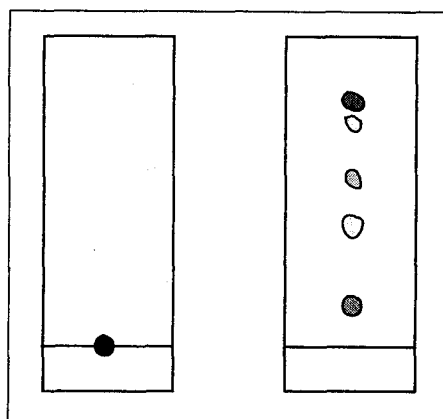
Legenda / Legend: W – voski / waxes; SE – sterolni estri / sterol esters; TG – trigliceridi / triglycerides; DG – digliceridi / diglycerides; MG – monogliceridi / monoglycerides; S – steroli / sterols; Fal – maščobni alkoholi / fatty alcohols; RA – smolne kisline / resin acids; FA – maščobne kisline / fatty acids

Slika 1: Ekstrakcija na trdni fazi
Figure 1: Solid phase extraction

2.2 TANKOPLASTNA KROMATOGRAFIJA THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

Tankoplastna kromatografija je planarna tehnika, saj je trdna stacionarna faza (silikagel) v obliki tanke plasti nanešena na stekleno ali aluminijasto ploščo. Vzorec s stekleno kapilaro nanese v bližino spodnjega roba in počakamo, da se posuši. Sledi razvijanje kromatograma, tako da ploščo postavimo navpično v zaprto kad, kjer se na dnu nahaja mobilna faza, ki je običajno zmes topil. Le-ta začne potovati po plošči, pri čemer s seboj nosi vzorec, katerega komponente se začno med seboj ločevati. Ko mobilna faza doseže zgornji rob, ploščo vzamemo iz kadi, posušimo in ovrednotimo. Ločene komponente se kažejo v obliki madežev na različnih mestih med nanosom in mejo, do katere je

priprava mobilna faza. Metoda je preprosta in ne zahteva instrumentalne opreme (LAAMANEN 1984). Rezultat je kvalitativna sestava zmesi (slika 2).

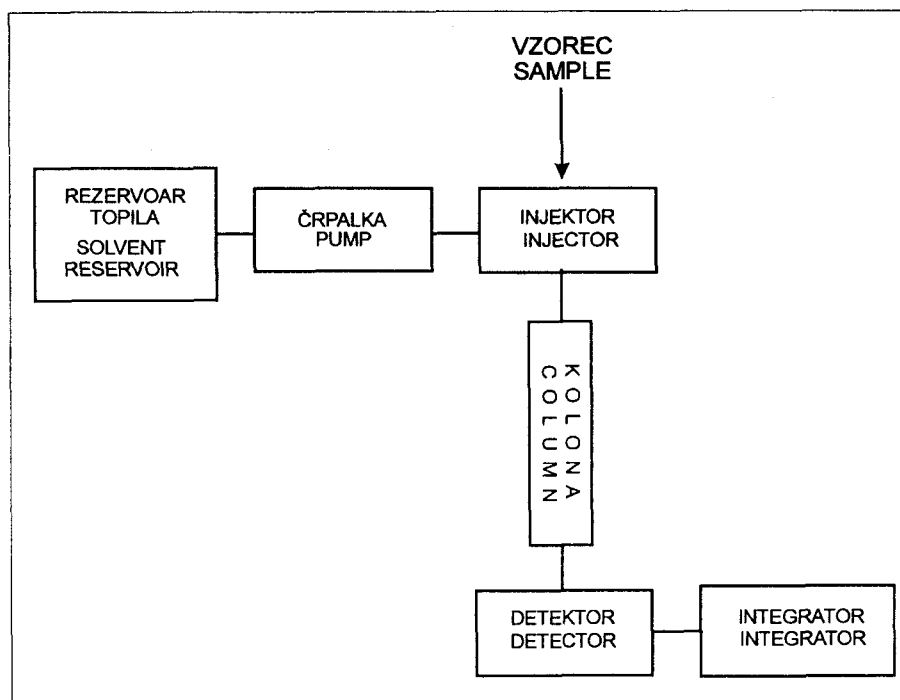


Slika 2: Začetna in zaključna faza tankoplastne kromatografije
Figure 2: Initial and final step of thin layer chromatography

2.3 GELSKA PORAZDELITVENA KROMATOGRAFIJA GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Gelska porazdelitvena kromatografija je tekočinska kromatografija, pri kateri se komponente vzorca separirajo glede na velikost svojih molekul. Mobilna faza je največkrat topilo tetrahidrofur. Stacionarna faza, katere delci vsebujejo pore točno določenih velikosti in se nahaja v koloni, deluje kot sito. Delci, ki so preveliki, da bi lahko difundirali v pore, potujejo naprej in se ne ločujejo; majhni delci eluirajo nazaj, saj jim je na razpolago celoten volumen por. Med tema mejnima vrednostima se vrši ocenjevanje snovi glede na velikost molekul. Rezultat je kromatogram porazdelitve molekularnih mas (DETERMANN 1969).

Kromatografsko kolono s stacionarno fazo umerimo s pomočjo standardnih substanc s očno definiranimi molekularnimi masami. Umeritvena krivulja (običajno je premica) podaja zvezo med logaritmom molekularne mase in elucijskim časom (t_e). Metoda je bolj zapletena, saj zahteva precizno instrumentalno opremo in izkušnost operaterja. Na podlagi izračunanih molekularnih mas sklepamo na sestavo snovi (slika 3).



Slika 3: Tekočinski kromatograf
Figure 3: Liquid chromatograph

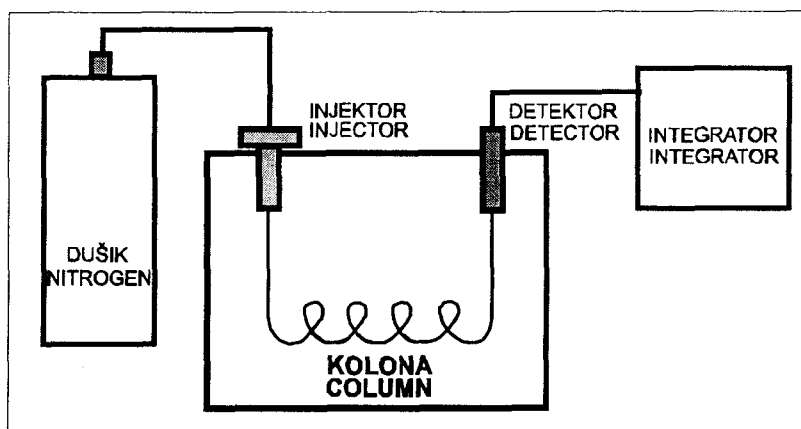
2.4 PLINSKA KROMATOGRAFIJA GAS CHROMATOGRAPHY

Plinska kromatografija je daleč najbolj uporabna metoda za natančno analizo lesnih ekstraktivnih spojin. Ločitev poteka v kapilarni koloni, katere stene so prevlečene s tanko plastjo stacionarne faze. Kompleksen vzorec vbrizgamo v injektor, kjer se zaradi visoke temperature najprej uplini, nato pa začne s tokom dušika (mobilna faza) potovati skozi kolono; v njej pride do ločevanja, saj se posamezne komponente na poti selektivno upočasnjujejo. Detektor jih zazna kot zaporedje električnih signalov, ki se na integratorju izrišejo v obliki kromatograma (WILLET 1988).

Danes se uporabljata predvsem dve metodi plinske kromatografske analize ekstraktivnih spojin, in sicer: (a) kromatografija na kratki koloni (5 m) širšega premera, z uporabo temperaturno programiranega injiciranja; (b) tehnika visoke ločljivosti z uporabo daljših kapilarnih kolon (30 m) ožjega premera. Prva metoda omogoča karakterizacijo vseh lesnih lipidov hkrati, in sicer kot skupin spojin; z drugo pa lahko natančno po komponentah ovrednotimo le nižje lipide (SJÖSTRÖM /ALÉN 1998).

Tudi za plinsko kromatografijo velja, da potrebujemo kakovostno instrumentalno opremo in izkušnje (slika 4).

V sklopu sistematičnih raziskav kemične sestave lesne smole smo preizkusili, optimirali in med seboj primerjali omenjene analitske tehnike. Tako smo na različne načine ovrednotili hidrofobne komponente, ki v prekomernih koncentracijah in ob neugodnih tehnoloških pogojih povzročajo številne težave v proizvodnji papirja. Pri analizah smo kot vzorčni material uporabili smrekove in bukove sekance, namenjene proizvodnji celuloze po magnefitnem postopku.



Slika 4: Plinski kromatograf

Figure 4: Gas chromatograph

3 EKSPERIMENTALNI DEL **EXPERIMENTAL**

3.1 PRIPRAVA VZORCEV **SAMPLE PREPARATION**

Po 1000 g naključno izbranih, nepoškodovanih smrekovih in bukovih sekancev smo narezali na drobne trske, jih 24 ur sušili z zmrzovanjem ter zmleli v lesno moko. 10 g homogenizirane moke smo 8 ur ekstrahirali s heksanom v Soxhlet ekstraktorju; ekstrakt smo vakuumsko posušili pri 40 °C in stehali. Vse ekstrakcije smo izvedli v desetih ponovitvah. Vsebnost heksanskega ekstrakta v vzorcih sekancev smo določili gravimetrično.

3.2 ANALIZA VZORCEV **SAMPLE ANALYSIS**

3.2.1 Ekstrakcija na trdni fazi **Solid phase extraction**

Ekstrakt smo raztopili v kloroformu, in sicer tako, da je bila koncentracija 50 mg/l. Kolono (*Amino propyl Phase*, 3 ml, 500 mg – Baker) smo pred analizo kondicionirali z 2 x 2 ml heksana, nato pa nanjo nanesli 0,5 ml ekstrakta. Po vezavi le-tega na kolono smo začeli z elucijo, tako da smo kolono najprej sprali z 10 ml topila A. Eluat A smo ulovili v 10 ml merilno bučko. Na enak način smo analizo nadaljevali s topiloma B in C.

Vse ulovljene frakcije smo posušili, stehali in izračunali delež eluiranih komponent.

Sestava elucijskih topil je prikazana v preglednici 1.

Preglednica 1: Sistemi topil in eluirane lipidne frakcije

Table 1: Solvent systems and eluted lipid fractions

Frakcija <i>Fraction</i>	Sestava zmesi topil <i>Solvent composition</i>	Volumsko razmerje <i>Volume ratio</i>	Količina <i>Quantity</i>	Eluirani lipidi <i>Eluted lipids</i>
A	kloroform : heksan <i>chloroform : hexane</i>	1 : 5	10 ml	TG, SE, W
B	eter : heksan <i>ether : hexane</i>	8 : 1	10 ml	S, DG, MG, Fal
C	eter : očetna kislina <i>ether : acetic acid</i>	98 : 2	10 ml	FA, RA

Za izvedbo analize smo uporabili ekstrakcijski sistem BAKER SPE-12G in laboratorijsko vakuumsko črpalko.

3.2.2 Tankoplastna kromatografija

Thin layer chromatography

Raztopljene heksanske ekstrakte smo nanесли na kromatografsko ploščo *Silica gel 60 F₂₅₄*. Hkrati z vzorci smo nanесли tudi standardno zmes, ki je vsebovala smolno in maščobno cislino, sterol, sterolni ester ter triglicerid. Kot mobilno fazo smo uporabili zmes metroletra, etra in očetne kisline v volumskem razmerju 85:15:1. Razvijanje kromatograma je trajalo približno 30 minut, nakar smo ploščo posušili v sušilniku pri 105 °C in jo poškopili s 50 % H₂SO₄. Po reakciji s kislino so postale posamezne kromatografske lise, ki so sicer vidne le v UV svetlobi, rjavkasto obarvane. Iz kromatograma smo s pomočjo standardnih spojin določili kvalitativno sestavo vzorcev.

3.2.3 Gelska porazdelitvena kromatografija

Gel permeation chromatography

Posušen ekstrakt smo raztopili v tetrahidrofuranu (THF) tako, da je bila koncentracija 10 mg/ml. Kromatografirali smo pri naslednjih eksperimentalnih pogojih: μ *Styragel* kolone 1000, 500, 100 in 50 Å), črpalka Milton Roy, pretok THF 0,8 ml/min, injekcijski volumen 20 μ l, detektor Δ RI. Za izračun molekulskih mas smo kolone umerili z lipidnimi standardi, in sicer z gliceroltristearatom ($M = 890$), holesterilpalmitatom ($M =$

625), metilbehenatom ($M = 354$), neoabietinovo kislino ($M = 302$) in vanilinom ($M = 152$).

V vseh ekstraktih smo določili molekulske mase spojin, ki so jih sestavljale.

3.2.4 Plinska kromatografija Gas chromatography

Za umeritev kromatografskih kolon smo suhemu ekstraktu (1 mg) v reagenčni steklenički dodali standarde, in sicer heneikozanojsko kislino (S1), betulinol (S2), holesteril heptadekanoat (S3) in 1,3-dipalmitil-2-oleil glicerol (S4). Vzorec smo nato silanizirali 1 uro pri 70 °C z dodatkom ustreznih reagentov, in sicer 80 µl BSTFA (bis-trimetilsilil-trifluoro-acetamid) ter 40 µl TMCS (trimetilklorosilan). Po končani derivatizaciji smo posneli plinske kromatograme na kratki kapilarni koloni na aparatu VARIAN 3400 in pri sledečih eksperimentalnih pogojih: SPI-injektor: 80 °C (0,5 min.), 200 °C (1 min), 340 °C (18 min.); kolona HP-1 (5 m x 0,53 mm): 100 °C (1,5 min), 12 °C (1 min), 340 °C (5 min.); nosilni plin H₂: 20 ml/min; detektor FID: 340 °C (ÖRSÄ / HOLMBOM 1994).

Iz posnetih kromatogramov smo določili kvalitativno in kvantitativno sestavo vzorcev.

4 REZULTATI RESULTS

Smrekovi sekanci so vsebovali 3 mg/g, bukovi pa 1 mg/g heksanskega ekstrakta v absolutno suhem lesu. Z ekstrakcijo na trdni fazi smo določili vsebnost treh različnih skupin lipidnih spojin. Rezultati (povprečne vrednosti petih meritev) so podani v preglednici 2.

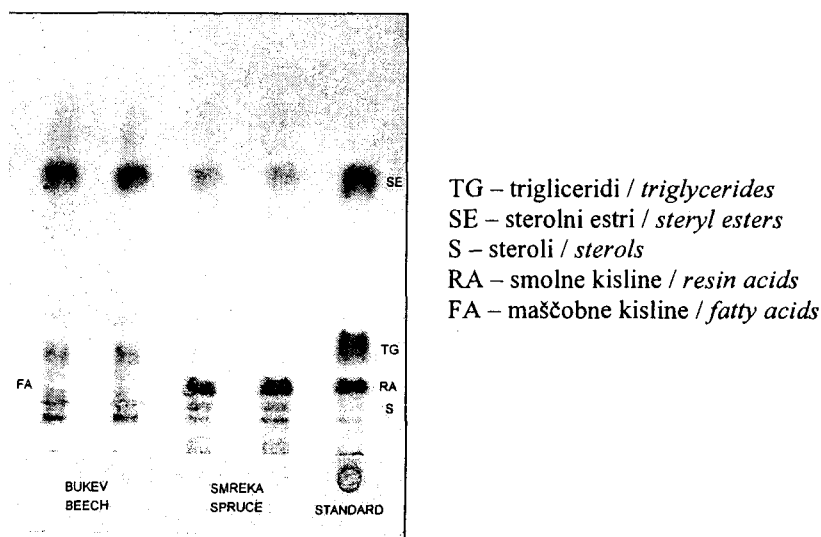
Preglednica 2: Vsebnost lipidnih frakcij v heksanskih ekstraktih

Table 2: Content of lipid fractions in hexane extracts

Vzorec / Sample	Frakcija A (%) [*] Fraction A (%) [*]	Frakcija B (%) ^{**} Fraction B (%) ^{**}	Frakcija C (%) ^{***} Fraction C (%) ^{***}
Smreka / Spruce	16	19	65
Bukev / Beech	60	30	10

Legenda / Legend: ^{*} trigliceridi, sterolni estri, voski / *triglycerides, steryl esters, waxes*; ^{**} digliceridi, monogliceridi, steroli, maščobni alkoholi / *diglycerides, monoglycerides, sterols, fatty alcohols*; ^{***} maščobne in smolne kisline / *fatty and resin acids*

V sestavi ekstrakta obeh vrst lesa obstaja precejšnja razlika. Medtem ko pri smreki prevladuje nizkomolekularna frakcija, ki jo sestavljajo smolne in maščobne kisline, vsebuje bukov ekstrakt precej več visokomolekularnih lipidov, kot so trigliceridi, sterolni estri in steroli.



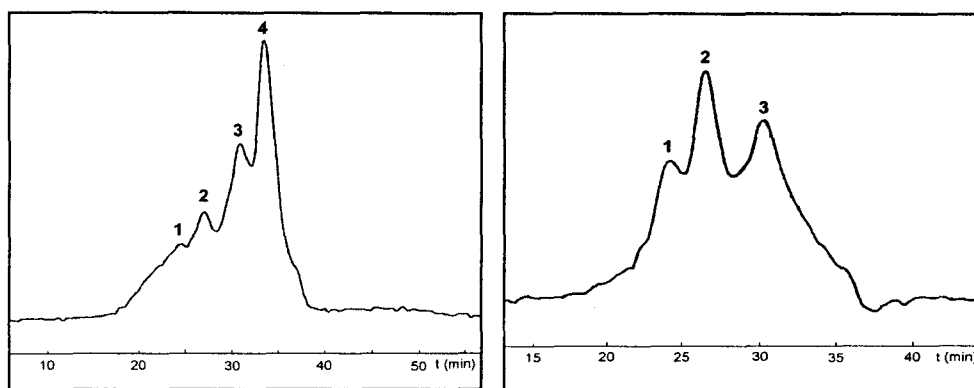
Slika 5: Tankoplastni kromatogram smrekovih in bukovih lipidov

Figure 5: Thin layer chromatogram of spruce and beech wood lipids

Slika 5 prikazuje tankoplastna kromatograma obeh ekstraktov; poleg njiju se nahaja kromatogram standardne zmesi, ki je vsebovala najpomembnejše skupine lesnih lipidov. Vidimo, da vsebuje bukev več sterolnih estrov in trigliceridov, medtem ko ima smreka precej več prostih kislin. Obe vrsti vsebujeta tudi proste sterole. Če primerjamo

intenzitete lis, ki so sorazmerne koncentraciji posameznih lipidov, ugotovimo, da se rezultati dobro ujemajo z rezultati ekstrakcije na trdni fazi.

Slika 6 prikazuje kromatograma porazdelitve molekulskih mas obeh ekstraktov, preglednica 3 pa izračunane relativne molekulske mase komponent.



Slika 6: Gelski kromatogram ekstrakta smreke (levo) in ekstrakta bukve (desno)

Figure 6: GPC of spruce wood extract (left) and of beech wood extract (right)

Preglednica 3: Molekulske mase lipidnih komponent v heksanskih ekstraktih

Table 3: Molar masses of lipid components in hexane extracts

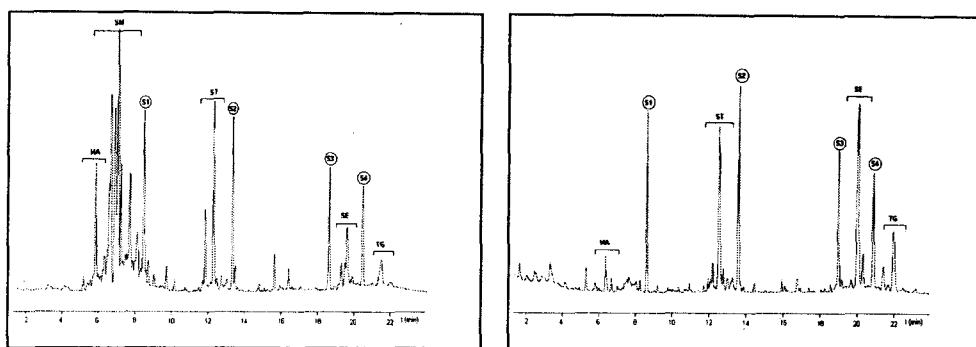
Vzorec / Sample	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄
Smreka / Spruce	850	590	370	/
Bukev / Beech	870	620	400	280

Molekulski masi prvega eluiranega vrha (1) na obeh kromatogramih ustrezata masam trigliceridnih komponent, drugi vrh (2) ustreza sterolnim estrom, tretji (3) pa prostim sterolom in maščobnim kislinam, ki se eluirajo skupaj, kar smo dokazali s pomočjo standardnih substanc. Četrty vrh (4) je opazen le pri smreki in ustreza smolnim kislinam, ki so tipične komponente iglavcev. Višine vrhov so približno proporcionalne koncentracijam posameznih komponent.

Na sliki 7 sta plinska kromatograma obeh ekstraktov, posneta na kratki kapilarni koloni. Pri smreki prevladujejo intenzivni vrhovi prostih kislin (FA, RA) in sterolov (S), medtem

ko je višjih lipidov (SE, TG) relativno malo. Nasprotno je pri bukvi zelo malo prostih kislín (FA) in precej višjih lipidov (SE, TG).

Iz kromatogramov smo s pomočjo internih standardov S₁, S₂, S₃ in S₄ izračunali vsebnosti posameznih lipidnih skupin. Rezultate (povprečne vrednosti petih meritev) prikazuje preglednica 4.



Slika 7: Plinski kromatogram ekstrakta smreke(levo) in ekstrakta bukve (desno)

Figure 7: GC of spruce wood extract (left) and of beech wood extract (right)

Preglednica 4: Vsebnost lipidnih komponent v lesnih sekancih

Table 4: Lipid content in wood chips

Vzorec / Sample	TG (mg/g)	SE (mg/g)	S (mg/g)	FA (mg/g)	RA (mg/g)
Smreka / Spruce	0,15	0,29	0,55	0,34	1,52
Bukev / Beech	0,17	0,37	0,28	0,12	/

Legenda / Legend: TG – trigliceridi / triglycerides; SE – sterolni estri / sterol esters; S – steroli / sterols; FA – maščobne kisline / fatty acids; RA – smolne kisline / resin acids

Rezultati plinske kromatografije se dobro ujemajo z rezultati ostalih analiz, čeprav z njimi niso neposredno primerljivi. Tudi tu dobimo praktično enako kvalitativno sestavo vzorcev, saj so prisotne vse frakcije, ki smo jih identificirali že prej; hkrati smo tudi natančno izračunali njihove absolutne vsebnosti v obeh vrstah lesa.

5 ZAKLJUČEK CONCLUSIONS

Določili smo vrste in količine hidrofobnih lipidnih komponent v smrekovih ter bukovih sekancih.

Obe vrsti lesa se precej razlikujeta glede na celokupno vsebnost heksanskega ekstrakta, kakor tudi glede na sestavo lipidnih frakcij v ekstraktu. Smreka vsebuje več ekstrakta, v njem prevladujejo proste smolne in maščobne kisline; precej je sterolov, višjih lipidov je znatno manj. Nasprotno vsebuje bukev komaj zaznavne količine prostih organskih kislin, zato pa več višje molekularnih frakcij – trigliceridov, sterolnih estrov in prostih sterolov.

Razlike v kemični sestavi so razumljive, saj gre za različni vrsti. Smrekov les je bil tudi dlje časa skladiščen pred proizvodnjo celuloze, medtem ko je bil bukov les praktično svež, zato še ni prišlo do razgradnje trigliceridov in sterolnih estrov.

Kemijska karakterizacija s pomočjo štirih analitskih tehnik – ekstrakcije na trdni fazi (SPE), tankoplastne kromatografije (TLC), gelske porazdelitvene kromatografije (GPC) in plinske kromatografije (GC) – je v vseh primerih pokazala praktično enako kvalitativno sestavo posameznih vzorcev; tudi količinske vrednosti, ki smo jih dobili s SPE in GC, so popolnoma primerljive.

Z raziskavo smo dokazali, da je možno posamezne komponente lesne smole dovolj natančno okarakterizirati in spremljati njihove spremembe pri procesih staranja tudi z relativno preprostimi, hitrimi in poceni metodami, kot sta SPE in TLC.

6 SUMMARY

Lipids represent the most significant portion of hydrophobic, solvent extractable material in wood. The predominant types are various glycerides, waxes, steryl esters, sterols, resin and fatty acids and fatty alcohols. Their exact chemical structures and contents depend on the wood species. They may behave detrimentally in papermaking systems if they begin to agglomerate on machine equipment and form sticky spots on the surface of the

paper. It is extremely important that they should be identified and quantitatively evaluated at different stages of the technological process. Chromatographic methods are most suitable tool for their accurate chemical characterization.

Qualitative and quantitative determination of lipid compounds in spruce and beech chips, intended for magnefite pulp production was performed in order to establish types and origin of typical wood lipids. Spruce wood contained more hexane extract, where various resin acids, some unsaturated fatty acids and sterols predominated. The concentration of higher fractions like triglycerides and steryl esters was rather low. It was quite different with beech wood, where only trace amounts of free fatty acids were determined but, on the other hand, relatively high portions of triglycerides, steryl esters and sterols prevailed. Such composition was due to different wood samples, as well as to the fact that the spruce chips had been stored or aged for several months, while the beech wood was practically fresh.

Various analytical techniques like solid phase extraction (SPE), thin layer chromatography (TLC), gel permeation chromatography (GPC) and gas chromatography (GC) were used for chemical characterization. Examination of results, obtained by these four methods indicated that, though not directly comparable, they were all in good accord.

Hexane extracts were fractionated by SPE into typical lipid groups, which were afterwards gravimetrically evaluated. By TLC, individual component groups were separated from each other, identified and their concentrations estimated from spot intensities. By GPC analyses, lipids were separated according to their relative molar masses, which were then calculated from the corresponding calibration curve. GC proved to be the most accurate method. Individual groups were separated on a short capillary column. Their absolute contents in wood samples were calculated with the help of added internal standards.

The final conclusion is that SPE and TLC are simple and fast methods and, as such, very convenient for multi-sample analyses. On the other hand, GPC and GC give more precise information, but are more complicated and time consuming.

7 VIRI REFERENCES

- BROWNING, B. L. (ed.), 1963. *The Chemistry of Wood*.- New York - London, Interscience Publishers, 689 s.
- BROWNING, B. L., 1967a. *Methods of Wood Chemistry: Volume I*.- New York - London, Interscience Publishers, 384 s.
- BROWNING, B. L., 1967b. *Methods of Wood Chemistry: Volume II*.- New York - London, Interscience Publishers, 882 s.
- CHEN, T. / BREUIL, C., 1994. Solid-phase extraction can rapidly separate lipid classes from acetone extracts of wood and pulp.- *TAPPI J.* 77, 3: 235-240.
- DETEERMANN, H., 1969. *Gel Chromatography*.- Berlin, Springer-Verlag, 202 s.
- FENGEL, D. / WEGENER, G., 1989. *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*.- Berlin - New York, Walter de Gruyter, 613 s.
- HILLIS, W. E. (ed.), 1962. *Wood Extractives and Their Significance to the Pulp and Paper Industries*.- New York - London, Academic Press, 513 s.
- LAAMANEN, L., 1984. Some aspects of the use of thin layer chromatography (TLC) in the analysis of wood pulp extractives.- *Paaperi ja Puu – Papper och Trä* 9: 517-519.
- ÖRSÄ, F. / HOLMBOM, B., 1994. A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents.- *Journal of Pulp and Paper Science* 20, 12: J361-J366.
- SITHOLE, B. B., 1992. Modern methods for the analysis of extractives from wood and pulp: a review.- *Appita* 45, 4: 260-264.
- SJÖSTRÖM, E., 1981. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*.- New York, Academic Press, 223 s.
- SJÖSTRÖM, E. / ALÉN, R. (eds.), 1998. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*.- Berlin - Heidelberg, Springer-Verlag, 316 s.
- STENIUS, P. (ed), 2000. *Papermaking Science and Technology. Book 3: Forest Products Chemistry*.- Helsinki, Fapet Oy, 350 s.
- WILLETT, J. E., 1988. *Gas Chromatography*.- London, John Wiley & Sons, 253 s.
- ZULE, J., 2001. Problematika lesnih ekstraktivnih spojin v papirni industriji.- *Les* 53, 4: 113-118.

ZULE, J. / MOŽE, A., 2000. Analiza ekstraktivnih spojin svežega lesa bukve z uporabo plinske in gelske kromatografije.- *Papir* 28, 3/4, s. 93 - 97

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENT

Raziskave so bile opravljene na Inštitutu za celulozo in papir v okviru aplikativnega projekta "Zapiranje krogotokov voda v celulozni, papirni in grafični industriji", ki so ga financirali Ministrstvo za znanost in tehnologijo ter partnerji iz papirne, grafične in kemične industrije. Nekatere analize smo izvedli na finski univerzi Åbo Akademi University, in sicer na oddelku »Department of Forest Products Chemistry«, ki ga vodi prof. Bjarne Holmbom. Njemu in sodelavcem se za sodelovanje in pomoč pri delu iskreno zahvaljujemo.

