

Neven Bujas

Prilog poznavanju kemizma kore bukovine

A supplement to the knowledge on chemical properties of beech bark

Izvorni znanstveni rad • Original scientific paper

Prispjelo - received: 07. 10. 1998. • Prihvaćeno - accepted: 18. 12. 1998.

UDK 634*813.1

SAŽETAK • U radu je istraživan kemizam kore bukovine s pet lokaliteta u Republici Hrvatskoj. Eksperimentom je obuhvaćeno po pet uzoraka sa svakog lokaliteta, na kojima su provedene osnovne kemijske analize: određivanje vode, pepela, ekstraktivnih tvari, celuloze, lignina i drvnih polioza. Za dobivanje potpunijeg uvida u kemizam kore bukovine, provedena je analiza ekstraktivnih tvari metodom tekućinske kromatografije pod povišenim tlakom (HPLC), kao i određivanje kovina metodom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) i rentgenske fluorescencije (XRF).

Rezultati pokazuju postojanje veze između kemijskog sastava i lokaliteta uzorkovanja. Pogotovo je to očito pri određivanju kovina, dok se rezultati osnovnih kemijskih analiza bitno ne razlikuju i odgovaraju uobičajenim vrijednostima.

Dobiveni rezultati daju sustavni uvid u kemijski sastav kore bukovine, uz napomenu da je ovo prvi rad koji se bavi problematikom kore s kemijskog stajališta u nas.

Ključne riječi: bukva, kemizam kore bukovine, HPLC, kovine.

SUMMARY • In this work the chemical properties of beech bark, from five locations in the Republic of Croatia, have been analysed. Five samples from each geographical location have been included in the experiment. On all the samples basic chemical analyses have been made: water, ash, extractives, cellulose, lignin and wood polyoses determination. For the purpose of a more complete insight into the chemical properties of beech bark, the extractives have been analysed by high pressure liquid chromatography (HPLC) and the metals were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) and by the X - ray fluorescence technique (XRF).

The results suggest a relation between the chemical composition and the location of growth. This is especially obvious in the metals determination, while there are no significant differences

Autor je asistent na Šumarskom fakultetu u Zagrebu
Author is an assistant at the Faculty of Forestry of the Zagreb University.

in the basic chemical analyses whose results correspond with the usual values.

The results obtained give a systematic insight into the chemical composition of beech bark. It is important to mention that this work is the first one in Croatia which is concerned with the problems of bark from a chemical point of view.

Key words: beech, chemical properties of beech bark, HPLC, metals.

1. UVOD

1. Introduction

Na koru otpada 10 - 15% ukupne mase stabla (Fengel, Wegener, 1984), a ona je ujedno i količinski jedan od najzastupljenijih ostataka s vrlo ograničenom dalnjom uporabom. Prva faza prerade drva, bez obzira na njegovu daljnju uporabu, je po pravilu odstranjivanje kore, što se obavlja u šumi neposredno nakon obaranja stabla ili u industrijskim pogonima.

Već na osnovi tih podataka uočljivo je da je količina kore kao ostatka, tj. otpadnog materijala velika i postavlja se pitanje mogućnosti njezina dalnjeg svršishodnog korištenja. Prema dostupnim informacijama, kora se koristi kao gorivo, tj. kao izvor energije, iako se kao ograničavajući činilac pojavljuje sadržaj vode u kori. Stoga je često potrebno izvršiti prethodno sušenje kore, što, naravno poskupljuje njezinu uporabu u tu svrhu (Fengel, Wegener, 1984).

Kemijski sastav jedan je od najvažnijih činilaca koji uvjetuje daljnju uporabu sirovine (Browning, 1963), te je zato istraživanje kemizma kore i cilj ovog rada.

Većina ispitivanja kemijskog sastava kore provedena je u inozemstvu, na vrstama drva karakterističnim za dotičnu zemlju. Dakle, kori, tj. kemijskom sastavu kore nije pridana dovoljna pozornost u Republici Hrvatskoj.

Ispitivanja su rađena isključivo na uzorcima kore bukova drva, zato što na bukvu otpada oko 40% ukupnih drvnih resursa u nas. Uzorkovanje je izvršeno na području Like (Brinje), Gorskog kotara (Zalesina), Slavonije (Duboka) i središnje Hrvatske (Sljeme i Dotrščina).

2. MATERIJALI I METODE

2. Materials and methods

Uzorci oblika koluta uzeti su sa stabala bukova drva koja su određena za sječu. Stablima sa svih lokaliteta s kojih su uzeti uzorci određene su ove karakteristike: prsni promjer, visina i visina uzimanja uzorka. Na uzorcima, kao što su potvrđili i rezultati kemijskih analiza, nisu uočeni želatinozni ni čupavi vlaknati slojevi reakcijskog ili tenzi-

jskog drva. Količina kore iznosila je prosječno 10% ukupne mase koluta.

Uzorci su sušeni na zraku, u laboratorijskim uvjetima oko 10 dana, zatim je izvršeno otkoravanje, te sušenje kore u jednakim uvjetima oko 5 dana. Uzorci kore samjjeveni su u mlinu, te prosijani kroz sito od 0,4 mm.

Tako pripremljeni uzorci podvrgnuti su kemijskim analizama. Voda je određena sušenjem na $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Žarenjem u električnoj peći, na temperaturi od $500 - 550^\circ\text{C}$, do potpunog izbjeljenja, određen je udio pepela. Određivanje ekstraktivnih tvari rađeno je Soxhletovom aparaturom, a kao otapalo korištena je smjesa metanol-benzen u omjeru 1 : 1. Određivanje celuloze u uzorcima bazira se na uklanjanju njezinih prati-laca, ponajprije lignina. Uklanjanje, tj. razgradnja lignina osniva se na njegovoj laganoj oksidaciji, što se postiže kuhanjem uzorka sa smjesom dušične kiseline i etanola u omjeru 1 : 4, pri čemu nastaje u vodi topljni nitrolignin, a zaostaje celuloza. Metoda određivanja lignina bazira se na potpunoj hidrolizi celuloze, heksozana i pentozana, dok ostatak čini lignin. Uklanjanje celuloze, heksozana i pentozana postiže se kuhanjem uzorka u 72% - tnoj otopini sulfatne kiseline. Uzorci za određivanje celuloze i lignina moraju biti prethodno ekstrahirani. Udio drvnih polioza nije posebno određivan i analiziran, već je izračunan na osnovi udjela ostalih komponenti u uzorku.

Udio drvnih polioza izračunan je prema jednadžbi :

$$\text{DP / \%} = 100 - (\% \text{ pepela} + \% \text{ ekst. tvari} + \% \text{ celuloze} + \% \text{ lignina})$$

Provedena su daljnja ispitivanja ekstraktivnih tvari u svrhu dobivanja podataka o broju komponenata i njihovu udjelu u ispitivanoj smjesi ekstraktivnih tvari. Ispitivanja su rađena HPLC metodom, i to dvije serije nezavisnih mjerenja u različitim uvjetima.

Uvjeti prve serije mjerenja:

kolona : supeleosil LC - 18 - DB , 150 x
4.6 mm , 5 μ m

eluens : 4,0 min, μ m
 detektor : 20% CH₃OH + 80% H₂O
 signal A : 254nm, 4nm BW
 450nm, 100nm BW signal
 : 210nm, 4nm BW ref 350
 80 BW

koncentracija uzorka :

2 mg / mL CH₃OH

uvjeti druge serije mjerenja :

kolona : supeleosil LC - 18 - DB , 150 x

4,6 mm, 5µm

eluens : 30% CH₃OH + 70%H₂O

signal A : 254nm, 4

450nm, 100nm BW

signal B

350 nm, 80 BW

konzentracija uzorka :
 2 mg / mL CH₃OH
 Također je obavljeno ispitivanje ek-

Također je obavljeno ispitivanje ek-
ivnih tvari serije uzoraka u osjetilišvim

uvjetima mjerena u svrhu dobivanja što većeg broja komponenti koje se nalaze u ekstraktu uzoraka s navedenih lokaliteta, te su dobiveni kvalitativni HPLC kromatogrami.

Uvjeti mjerenja:

kolona : LiChrosorb RP - 18, end-capped, 250 x 4 mm, Knauer, Germany

protok : 0.8 mL / min

injektor : 5 μ L

valna duljina $\lambda = 250 \text{ nm}$

pumpa :	t / min	acetonitril / %	H ₂ O / %
	0	20	80
	30	100	0
	40	100	0

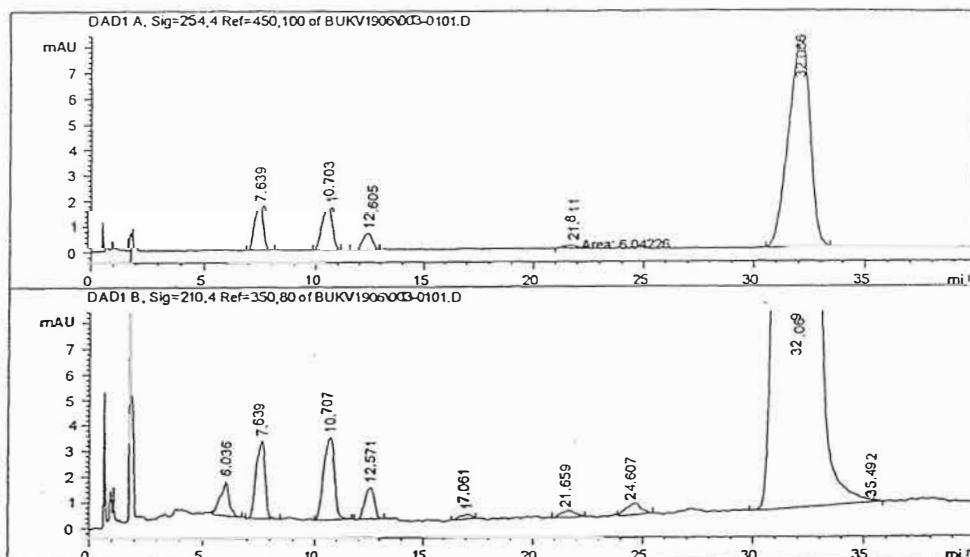
Kovine u uzorcima kore bukovine određene su metodom AAS iz spaljenog uzorka, kao i XRF metodom direktno iz usitnjene kore.

3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

3. Research results

Tablica 1.
Prosječne vrijednosti rezultata analiza sastava kore bukova drva prema lokalitetima • Average analysis results of beech bark composition according to the locations

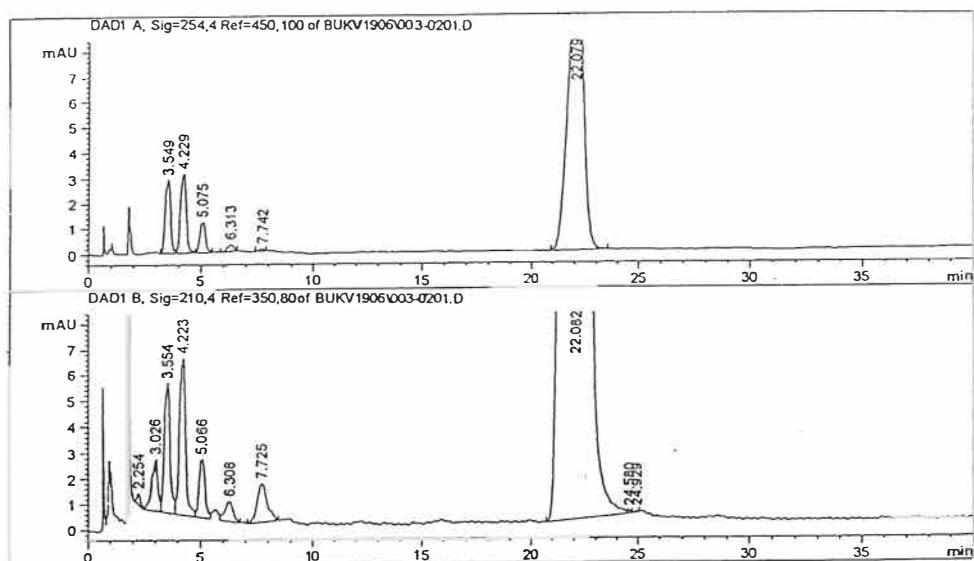
Lokalitet	Voda	Pepeo	Ekst. tvari	Voda u eks.uzorku Water in extr. sample (%)	Celuloza	Lignin	Drvne pol. Wood Polyoses (%)
Location	Water (%)	Ash (%)	Extractives (%)		Cellulose (%)	Lignin (%)	
Duboka	8,37	10,26	16,13	8,43	22,30	28,73	22,58
Sljeme	7,96	9,81	15,72	9,29	22,69	31,54	20,28
Zalesina	8,70	6,33	14,32	9,09	24,24	30,45	24,66
Dotrščina	8,43	8,26	14,18	9,83	24,53	34,02	19,01
Brinje	8,80	10,10	13,96	10,50	20,79	32,74	22,41



Slika 1.
*HPLC kromatogram
ekstrakta uzorka s
lokaliteta Sljeme
dobivenog prema
uvjetima mjerena prve
serije uzoraka • HPLC
chromatograms
samples extractives
from Sljeme location
obtained by measuring
condition of first
samples series*

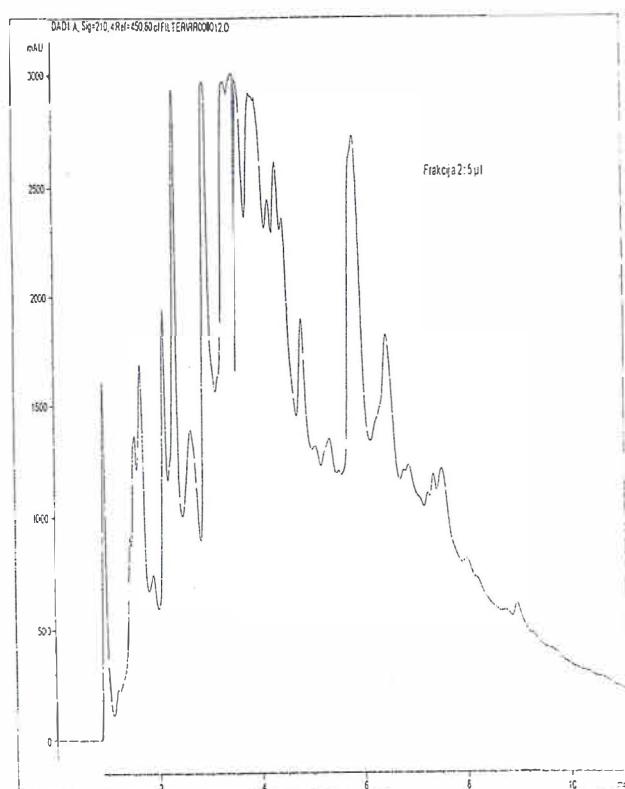
Slika 2.

HPLC kromatogram ekstrakta uzorka s lokaliteta Sljeme dobivenog prema uvjetima mjerena druge serije uzoraka • HPLC chromatograms samples extractives from Sljeme location obtained by measuring condition of second samples series



Slika 3.

Kvalitativni HPLC kromatogram ekstrakta uzorka s lokaliteta Sljeme • Qualitative HPLC chromatograms samples extractives from Sljeme location



Tablica 2.

Rezultati određivanja kovina AAS metodom u suhoj kori • Results of metals determination by AAS – method in dry bark

Lokalitet Location	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Duboka	27,4	0,6	0,2	88,0	1,9
Sljeme	20,7	0,7	0,2	96,0	1,8
Dotrščina	19,7	1,0	0,3	108,0	5,2
Zalesina	30,8	0,9	0,1	108,0	2,1
Brinje	13,4	0,5	0,1	77,6	2,3

Lokacija Location	Duboka	Slijeme	Dotrščina	Zalesina	Brinje
K / mg/kg	4326 ±483	5293 ±388	2450 ±213	4350 ±338	6762 ±465
Ca / mg/kg	33260 ±330	28830 ±250	19700 ±170	22840 ±220	68740 ±590
Mn / mg/kg	192 ±9	189 ±6	223 ±5	431 ±9	168 ±8
Fe / mg/kg	161 ±7	138 ±5	83 ±3	124 ±4	170 ±7
Cr / mg/kg	3,6 ±0,8	3,2 ±0,4	1,9 ±0,3	2,0 ±0,3	5,5 ±0,7
Co / mg/kg	< 0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,3
Ni / mg/kg	< 1,7	1,1 ±0,5	1,2 ±0,5	0,8 ±0,4	2,0 ±1,1
Cu / mg/kg	8,5 ±0,8	8,6 ±0,6	6,0 ±0,4	7,3 ±0,5	14,0 ±1,1
Zn / mg/kg	5,2 ±0,8	3,5 ±0,4	2,4 ±0,3	4,8 ±0,4	6,9 ±0,8
Se / mg/kg	0,09 ±0,04	< 0,04	< 0,03	< 0,03	< 0,09
Br / mg/kg	1,0 ±0,3	0,5 ±0,1	0,8 ±0,1	0,6 ±0,2	< 1,1
Rb / mg/kg	1,7 ±0,2	1,6 ±0,1	1,3 ±0,1	6,9 ±0,5	7,1 ±0,5
Sr / mg/kg	23,5 ± 0,6	48,6 ± 1,2	21,4 ± 0,5	18,5 ± 0,5	29,1 ± 0,7
Hg / mg/kg	< 0,16	0,19±0,04	0,09 ±0,02	0,15 ±0,03	0,25 ±0,06
Pb / mg/kg	18,9 ± 1,0	10,4 ± 0,5	7,4 ± 0,4	16,4 ± 0,8	18,5 ± 0,9

Tablica 3.
Rezultati
određivanja kovina
XRF tehnikom u suhoj
kori • Results of
metals determination
by XRF – technique in
dry bark

4. DISKUSIJA

4. Discussion

U tablici 1. prikazane su prosječne vrijednosti za svaku određivanu komponentu prema lokalitetima. Rezultati iz tablice 1. u skladu su s literaturnim podacima (Melcer i sur., 1990; Niemann i sur., 1995; Rutigliano i sur., 1996), a odstupanja koja se uočavaju zahtijevaju daljnja istraživanja. To se prije svega odnosi na utjecaj tla na rezultate osnovnih kemijskih analiza, ali i klime, staništa, okoline i ljudskog faktora.

Sa slike 1., koja prikazuje HPLC kromatogram uzorka dobivenog u uvjetima mjerena prve serije uzoraka, uočljiv je uvjerenjivo najveći pik koji se pojavljuje između 30. i 35. minute, s maksimalnom vrijednosti oko 32. minute. Taj je pik odziv otapala u kojem je uzorak ekstrahiran (metanol-benzen, 1 : 1). Na slici 2. najveći je pik, tj. odziv otapala uočen između 20. i 24. minute, s maksimalnom vrijednosti oko 22. minute. Ostali pikovi koji se pojavljuju u ovim kromatogramima, s većim ili manjim intenzitetom, potvrđuju prisutnost organskih ekstraktivnih tvari. Odzivi koji odgovaraju, otapalu i komponentama, tj. kemijskim spajevima, u ekstraktima uzorka pri uvjetima mjerena druge serije uzoraka uočljivi su nakon kraćeg vremena zadržavanja nego pri uvjetima mjerena prve serije uzoraka.

Na slici 3. prikazan je kvalitativni HPLC kromatogram ekstrakata uzorka bukovina drva s lokalitetom Sljeme. Mjerenje je izvršeno u osjetljivim uvjetima mjerenja, jer je cilj rada bilo prikaz bogatstva komponenti, tj. kemijskih spojeva koji se nalaze u ekstraktu uzorka. Identifikacija samih komponenti nije obavljena zbog objektivnih okolnosti, ali daljnja istraživanja zasigurno će biti provedena u tom smjeru.

Na osnovi literarnih podataka (Opačić i sur., 1982; Sertić 1986; Melcer i

sur., 1992; Tišler i sur., 1993), najzastupljenije komponente, tj. kemijski spojevi u ekstraktima uzoraka zasićene su i nezasićene masne kiseline koje mogu biti slobodne ili vezane u obliku estera, zatim smolne kiseline, terpeni, sterini, alkoholi, glikozidi, tanini itd., ali u mnogo manjim količinama.

U tablici 2. prikazani su rezultati određivanja kovina metodom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Mjerenja su provedena nakon što je pomiješan pepeo svih uzoraka s određenog lokaliteta u svrhu dobivanja uzorka prosječnog sastava i udjela kovina na dotičnom lokalitetu. Iz tablice 2. vidljiv je ujednačen sadržaj bakra, kroma i mangana u uzorcima sa svim lokalitetima. Sadržaj olova povišen je u uzorcima s lokalitetom Duboka i Zalesina. Sadržaj mangana povišen je u uzorcima sa svim lokalitetima.

U tablici 3. prikaz je rezultata određivanja kovina XRF tehnikom. Mjerenja su obavljena na po jednom uzorku sa svakog lokaliteta. Uočene su uvjerljivo najveće vrijednosti za kalij i kalcij, što je potpuno u skladu s literarnim podacima o sadržaju kovina u drvu (Evans, 1991; Truby, 1995), a i ostale su vrijednosti u skladu s očekivanjima.

5. ZAKLJUČCI

5. Conclusion

Provedena ispitivanja potvrdila su neke spoznaje iz dosadašnjih radova istraživača koji su se bavili problematikom kore drva s kemijskog stajališta, a korišteni su i novi postupci analiza i identifikacija komponenti, koji se u kemiji drva u nas do sada nisu primjenjivali.

- Dobiveni rezultati osnovnih kemijskih analiza uzoraka s različitim lokalitetama bitno se ne razlikuju i odgovaraju uobičajenim vrijednostima.

- HPLC metoda pokazala se zadovoljavajućom za analizu ekstraktivnih tvari kore bukova drva.

- Dobiveni HPLC kromatogrami pokazuju prisutnost kemijskih spojeva vrlo sličnih kemijskih svojstava, bez obzira na lokaciju uzorkovanja.

- AAS metodom i XRF tehnikom određen je udio kovina u uzorcima. Iz rezultata je vidljiv značajan utjecaj lokaliteta uzorkovanja na udio kovina. To se ponajprije odnosi na udio cinka i olova.

- Smjernice za daljnja istraživanja su identifikacija komponenti iz ekstrakata uзорака, kao i ispitivanje razloga odstupanja rezultata osnovnih kemijskih analiza s obzirom na lokaciju uzorkovanja.

6. LITERATURA

6. Literature

1. Fengel, D., Wegener, G. 1984: Wood chemistry, ultrastructure and reactions. Walter de Gruyter. Berlin - N.Y.: 1 – 5.
2. Fengel, D., Wegener, G. 1984: Wood chemistry ultrastructure reactions. Walter de Gruyter. Berlin - N.Y.: 240 – 244.
3. Browning, B. L. 1963: The chemistry of wood. Interscience publishers J. Wiley and sons: 8 – 18.
4. Melcer, I., Melcer, A., Sertić, V. 1990: Zmeny vlastnosti bukoveho dreva po jeho termickom spracovaní. Drevo 9: 255 – 260.
5. Niemann, G. J., Pureveen, J. B. M. 1995: Differential chemical allocation and plant adaptation. Plant and Soil 175: 275 – 289.
6. Rutigliano, F. A., De Santo, A. V. 1996: Lignin decomposition in decaying leaves of *Fagus sylvatica L.* and needles of *Abies alba Mill.* Soil Biol. Biochem. 28 (1):101-106.
7. Opačić, I., Sertić, V. 1982: Kemijski sastav nekih domaćih vrsta drva. Zbornik radova ZIDI Šumarskog fakulteta, knjiga I: 11 – 41.
8. Sertić, V. 1986: Kemijski sastav bukovine i upotreba u kemijskoj preradi. Zbornik radova Kolokvij o bukvi. Šumarski fakultet: 117 – 124.
9. Melcer, I., Kačik, F., Sertić, V. 1992: Študium polysacharidického podielu kmene a vety dreva borovice (*Pinus silvestris L.*). Zborník vedeckých prac Drevarskej Fakulty Technickej Univerzity vo Zvolene: 57 – 75.
10. Tišler, V., Kanop, M., Sertić, V. 1993: HPLC analiza monosaharida nekih domaćih drvnih vrsta. Drvna industrija (1): 15 – 18.
11. Evans, P. A. 1991: Differentiating "hard" from "soft" woods using Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectroscopy. Spectrochimica acta 47A (9 / 10): 1441 – 1447.
12. Truby, P. 1995: Distribution patterns of heavy metals in forest trees on contaminated sites in Germany. Angew. Bot. 69: 135 – 139.