

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 istraživana 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

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 daljnjom 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 daljnjeg svrsishodnog 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 sječū. 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 potvrdili 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 samljeveni 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 pratilaca, 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 topljivi 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 :

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

Provedena su daljnja ispitivanja ekstraktivnih tvari u svrhu dobivanja podataka o broju komponentata 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 , 5µm
 eluens : 20% CH₃OH + 80% H₂O
 detektor : signal A : 254nm, 4nm BW ref 450nm, 100nm BW signal B : 210nm, 4nm BW ref 350 nm, 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
 detektor : signal A : 254nm, 4nm BW ref 450nm, 100nm BW signal B : 210nm, 4nm BW ref 350 nm, 80 BW
 koncentracija uzorka : 2 mg / mL CH₃OH

uvjetima mjerenja 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 µL
 valna duljina λ = 250 nm
 pumpa : t / min acetonitril / % H₂O / %
 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.

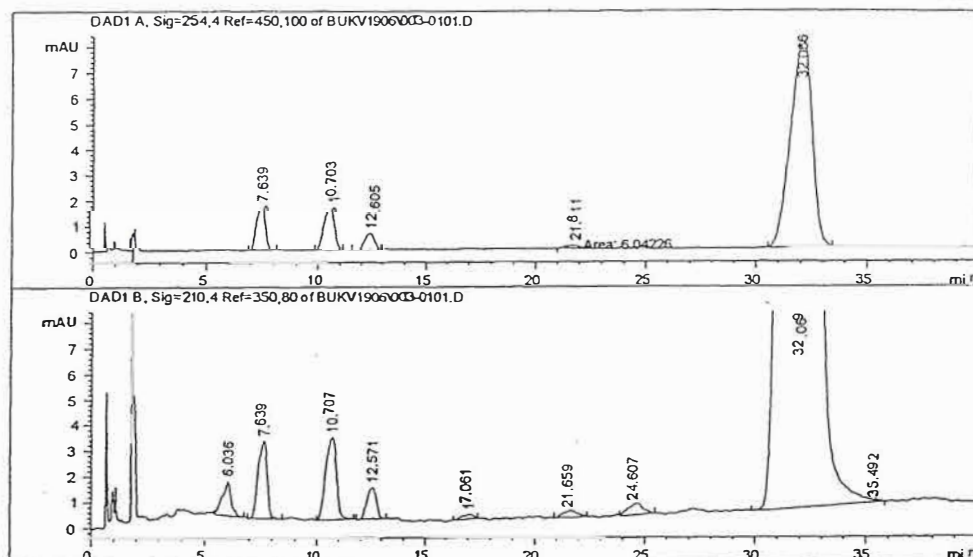
3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 3. Research results

Također je obavljeno ispitivanje ekstraktivnih tvari serije uzoraka u osjetljivim

Lokalitet Location	Voda Water (%)	Pepeo Ash (%)	Ekst. tvari Extractives (%)	Voda u eks. uzorku Water in extr. sample (%)	Celuloza Cellulose (%)	Lignin Lignin (%)	Drvne pol. Wood Polyoses (%)
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
Dotršćina	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

Tablica 1.

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

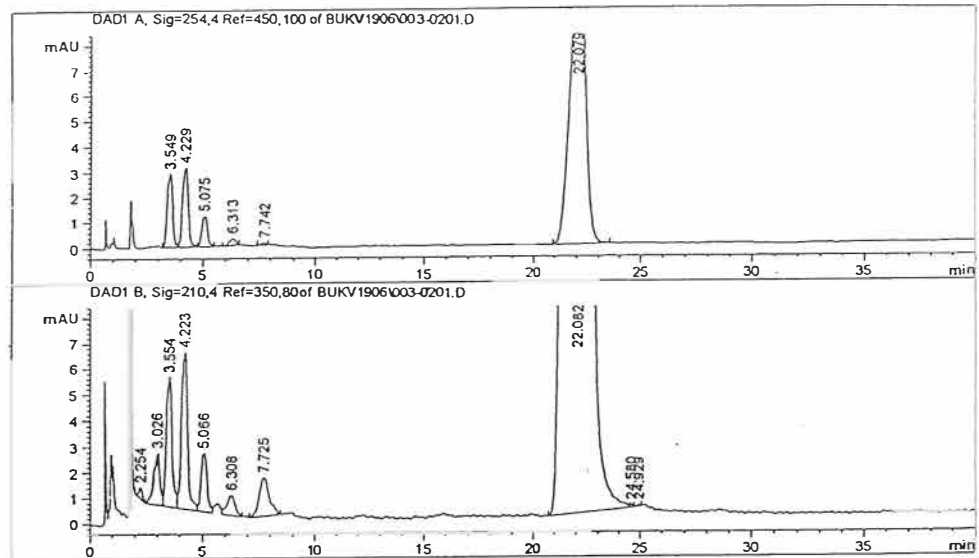


Slika 1.

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

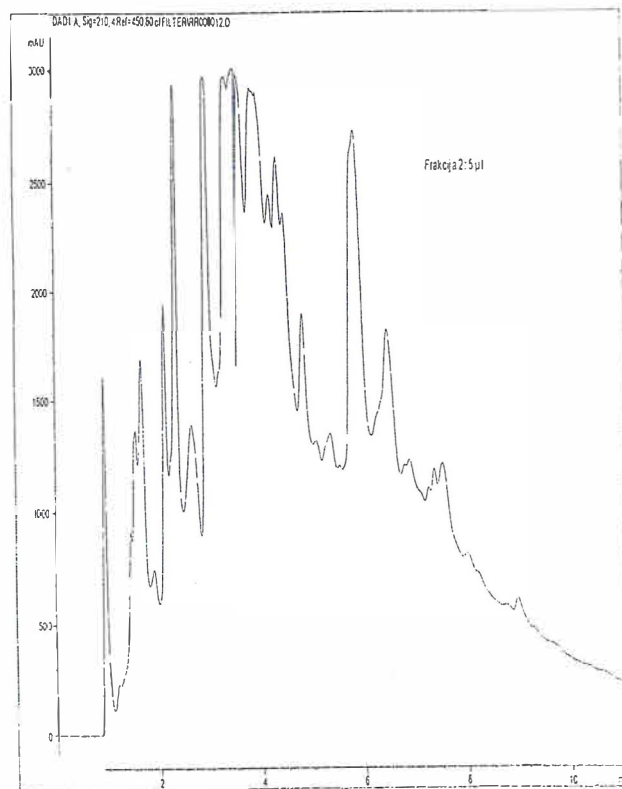
Slika 2.

HPLC kromatogram ekstrakta uzorka s lokaliteta Sljeme dobivenog prema uvjetima mjerenja 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

- 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 uzoraka, 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: Zmjeny vlasnosti bukoveho dreva po jeho termickom spracovani. 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 kmena a vetvi dreva borovice (*Pinus silvestris* L.). Zbornik vedeckych 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.