

Možnosti kemične predelave bukovega lesa *Possibilities for Chemical Conversion of Beech Wood*

Janja ZULE¹

Izvleček:

Zule, J.: Možnosti kemične predelave bukovega lesa. Gozdarski vestnik, 73/2015, št. 10. V slovenščini z izvlečkom in povzetkom v angleščini, cit. lit. 44. Prevod avtorica, jezikovni pregled angleškega besedila Breda Misja, slovenskega besedila Marjetka Šivic.

V prispevku je predstavljena kemijska struktura bukovega lesa in različne možnosti za njegovo kemično predelavo. Uporabne komponente biomase so predvsem celulozna vlakna, ksilan in lignin. Predstavljeni so nekateri najpomembnejši postopki frakcioniranja lesa, in sicer hidroliza, fermentacija, piroliza in ekstrakcija ter tržno zanimivi produkti, ki pri tem nastajajo. V prihodnosti največji potencial pomeni pridobivanje nanofibrilirane celuloze, ki je surovina prihodnosti. Nedavne raziskave so pokazale, da bukov les in skorja vsebujeta tehnološko pomembne antioksidante, medtem ko so plodovi (žir) izredno bogat vir kakovostnega olja. Bukov les, skupaj z odpadki, kot sta skorja in žagovina, je bogat surovinski potencial, ki bi ga veljalo izkoristiti tudi kot vir tržno zanimivih komponent.

Glavne besede: bukov les, frakcioniranje biomase, celulozna vlakna, ksilan, lignin, nanofibrilirana celuloza, kemična predelava, produkti z visoko dodano vrednostjo

Abstract:

Zule, J.: Possibilities for Chemical Conversion of Beech Wood. Gozdarski vestnik (Professional Journal of Forestry), 73/2015, vol. 10. In Slovenian, abstract and summary in English, lit. quot. 44. Translated by the author, proofreading of the English text Breda Misja, proofreading of the Slovenian text Marjetka Šivic.

This article presents chemical composition of beech wood as well as various possibilities for its chemical conversion. The useful components of beech biomass are primarily cellulose fibers, xylan and lignin. Some of the most important technological procedures for wood fractionation are described, as for example hydrolysis, fermentation, pyrolysis and extraction, together with marketable products which are produced in the processes. The greatest potential for the future is ascribed to the production of nanofibrillated cellulose, which is considered to become the raw material of the future. Recent research has indicated that beech wood and bark contain high added value bioactive compounds, while seeds are extremely rich source of high quality oil. Beech wood, including waste such as bark and sawdust, represent rich raw material which might be conveniently converted to different marketable products.

Key words: beech wood, biomass fractionation, cellulose fibers, xylan, lignin, nanofibrillated cellulose, chemical conversion, high added value products

1 UVOD

1 INTRODUCTION

Les je glede na svojo anatomsko zgradbo ter fizikalne in kemijske značilnosti neenoten material. Olesenele celične stene sestavlja polimerna matrika iz polisaharidnih celuloznih in hemiceluloznih enot, ki jih povezuje lignin v trdno strukturo. Omenjene strukturne makromolekularne komponente niso enakomerno porazdeljene znotraj lesne biomase, saj se njihove relativne koncentracije spreminjajo v odvisnosti od lege tkiva v drevesu. Poleg glavnih gradbenih elementov so v lesu tudi nestrukturne spojine, npr. ekstraktivi (terpeni, maščobe, smole, voski, tanini, fenoli ...) in mineralne snovi, katerih koncentracije so sicer nizke, vendar igrajo

zelo pomembno vlogo v celotnem metabolizmu. Upravičeno lahko trdimo, da je les material, ki ima edinstveno kemijsko strukturo, ki je ni mogoče sintetizirati, zato je še posebno zanimiv kot surovina za različne namene predelave in uporabe. Za optimalno izrabo lesne biomase je nujno potrebno temeljito poznavanje njegovih strukturnih značilnosti in specifične kemijske sestave. Slednja je odvisna od vrste lesa, starosti in podnebnih razmer. V povprečju približno dve tretjini suhe lesne biomase sestavljajo polisaharidi, in sicer celuloza kot najbolj razširjen naravni polimer in različne hemiceluloze. Tipične

¹ dr. J. Z., Inštitut za celulozo in papir Ljubljana, Bogiščeva 8, 1000 Ljubljana

Preglednica 1: Povprečna vsebnost strukturnih komponent lesa iglavcev in listavcev

Table 1: Average content of structural components in softwoods and hardwoods

Vrsta lesa	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)
Iglavci	40–45	25–30	25–30
Listavci	40–45	30–35	20–25

Preglednica 2: Povprečna kemijska sestava lesa, skorje in ostankov po sečnji

Table 2: Average chemical composition of wood, bark and forest residues

Komponenta	Les (%)	Skorja (%)	Ostanki (%)
Celuloza	40–45	20–30	35–40
Hemiceluloza	25–35	10–15	25–30
Lignin	20–30	10–25	20–25
Ekstraktivi	3–4	5–20	~ 5
Ostale organske snovi	~ 1	5–20*	~ 3
Anorganske snovi	< 0,5	2–5	~ 1

* suberin (2–8 %), polifenoli (2–7 %), proteini in škrob (1–5 %)

razlike v kemijski strukturi opazimo, če primerjamo sestavo lesa iglavcev in listavcev. Obe vrsti lesa vsebujeta približno enak delež celuloze, medtem ko so zaznavne razlike v vsebnosti hemiceluloze in lignina (preglednica 1).

V povprečju znaša vsebnost makromolekularnih komponent, ki sestavljajo celične stene, okrog 95 % suhe lesne biomase. Hkrati velja poudariti, da je celuloza pri iglavcih in listavcih v kemijskem pomenu enovita snov, medtem ko so znatne razlike v molekularni sestavi hemiceluloze in lignina pri obeh vrstah lesa (Fengel, D. in sod., 1984, Sjöström, E., 1981)

Vsebnost nestrukturnih ekstraktivnih spojin je nizka in v povprečju znaša od 3,5 % do 5 %. Tudi tu so zaznavne razlike med obema vrstama lesa, in sicer tako v strukturi, kot tudi v koncentraciji.

Ko govorimo o kemijski zgradbi, mislimo predvsem na debelni les, ki pa se razlikuje od tenzijskega in kompresijskega lesa. Prvi vsebuje več celuloze in manj lignina, pri drugem pa je to razmerje obrnjeno.

Precej drugačna je tudi povprečna sestava skorje v primerjavi z lesno maso. Slednja po navadi vsebuje manj strukturnih makromolekularnih komponent in več ekstraktivov in drugih organskih snovi, kot so npr. suberin, polifenoli, proteini in škrob. Zanimivi so tudi drevesni ostanki po sečnji, ki se v mnogih primerih uporabljajo za pridobivanje energije. V preglednici 2 je predstavljena primerjava povprečne kemijske sestave lesa, skorje in mešanih ostankov po sečnji.

Poznavanje kemizma in natančne porazdelitve strukturnih komponent znotraj celične stene je zelo pomembno za razumevanje fizikalnih in kemijskih lastnosti lesa kot kompozitnega materiala (Alen, R., 2011).

2 KEMIJSKE ZNAČILNOSTI KOMPONENT LESA

2 CHEMICAL CHARACTERISTICS OF WOOD COMPONENTS

2.1 Celuloza

2.1 Cellulose

Je linearen, visokomolekularen polimer, sestavljen iz β -D-glukoznih enot, ki so med seboj povezane preko β -(1 \rightarrow 4) glikozidnih vezi. Njena bruto formula je $(C_6H_{10}O_5)_n$, kjer n pomeni stopnjo polimerizacije, ki se giblje od 7000 do 15000. Posamezne celulozne makromolekule so med seboj povezane z močnimi vodikovimi vezmi v višje kristalinične strukturne elemente, ki tvorijo osnovno strukturo olesenih celičnih sten oz. lesnih vlaken (Stenius, P., 2000).

2.2 Hemiceluloza

2.2 Hemicellulose

Poleg celuloze so v celičnih stenah lesnih vlaken tudi različni mešani polisaharidi, imenovani hemiceluloze oz. polioze. Sestavlja jih pet nevtrálnih monosaharidov, in sicer heksoze glukoza, manoza in galaktoza ter pentozí ksiloza in arabinoza. Za hemiceluloze

so značilne krajše in razvejane molekularne verige ter amorfnost. Posamezne vrste lesa se med seboj razlikujejo tudi glede na kakovostno in količinsko sestavo hemicelulozne frakcije.

2.3 Lignin

2.3 Lignin

Za razliko od celuloze je lignin izrazito nehomogena, visokomolekularna, amorfna snov. Je tridimenzionalen, aromatski, premrežen polimer, ki nima stalnih, urejenih, ponavljajočih se enot, kot je to primer pri celulozi in proteinih. V bistvu ni strukturno definirana snov, saj ga ne moremo opisati s kombinacijo ene ali več monomernih enot in z enim ali več tipi vezi, pač pa lahko na podlagi kakovostne in količinske kemijske analize določimo najustreznejšo modelno strukturno formulo. Lignin povezuje posamezna lesna vlakna v trdno strukturo. Hkrati preprečuje tudi prodiranje vode v lesno strukturo in les varuje pred napadom mikroorganizmov. Nekaj lignina je že v samih olesenelih celičnih stenah, večja koncentracija pa je v prostoru med vlakni, to je v srednji lameli, saj je njegova funkcija vezivna, oporna in zaščitna (Stenius, P., 2000).

2.4 Ekstraktivi

2.4 Extractives

So nestrukturne, večinoma nizkomolekularne komponente lesa, ki imajo več funkcij v lesni biomasi, npr. zaščita lesa pred vremenskimi vplivi, sevanjem in mikrobiološkim razkrojem. Nekateri služijo kot rezerva hrane ali pa igrajo pomembno vlogo v celičnem metabolizmu. Med ekstraktive prištevamo hidrofobne snovi, kot so terpeni, trigliceridi, maščobne in smolne kisline, steroli, sterolni estri in voski ter hidrofilne komponente, npr. stilbene, lignane in flavonoide (Stenius, P., 2000).

3 KEMIJSKA PREDELAVA LESA

3 CHEMICAL CONVERSION OF WOOD

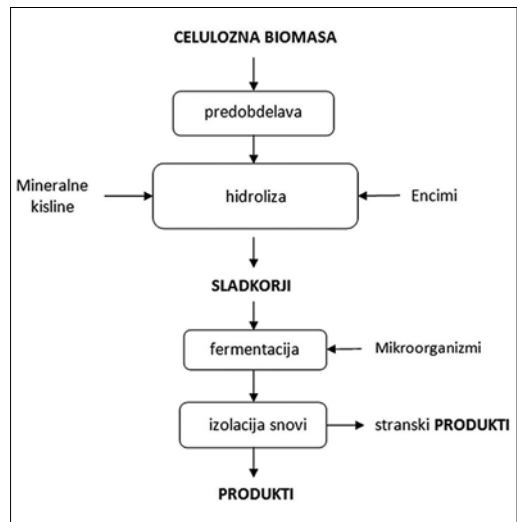
Ker so zaloge fosilnih surovin, npr. nafta, premog in zemeljski plin, omejene, se pojavlja potreba po alternativnih, obnovljivih surovinskih virih, iz katerih je mogoče pridobivati pomembne biokemikalije in energijo. Les je zaradi svoje edinstvene kemijske strukture idealen substrat v lignoceluloznih biorafinerijah, kjer lahko iz obnovljive biomase po različnih tehnoloških postopkih proizvajamo tržno zanimive spojine in energijo. Dandanes se v svetu

uporablja 50 do 55 % lesa za pridobivanje energije, 25 do 30 % v gradbeni in pohištveni industriji, 10 do 15 % za proizvodnjo vlaken in le okrog 5 % za druge namene, kamor prištevamo tudi kemično predelavo. Pomemben dejavnik trajnostnega razvoja biorafinerij je optimalna izraba vseh komponent biomase. Čeprav je prevladujoča sestavina lesa celuloza, pa slednji vsebuje tudi različne druge polisaharide, ki so skupaj s celulozo osnovni substrat za kemično predelavo (Alen, R., 2011, Kerton, F.M., 2008).

3.1 Hidroliza polisaharidov

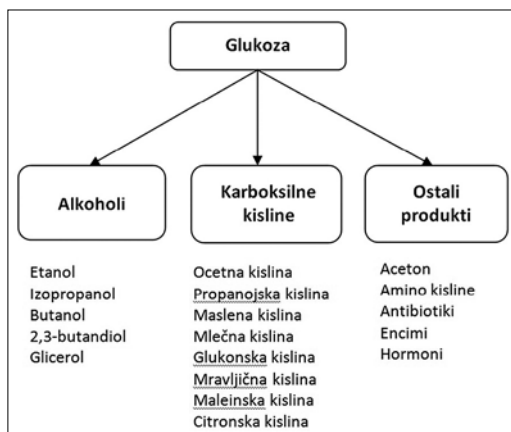
3.1 Polysaccharide hydrolysis

Polisaharidno frakcijo lahko učinkovito izkoristimo, če polimerne verige hidroliziramo do glukoze in drugih monosaharidov. Te lahko nato s pomočjo dodanih mikroorganizmov fermentiramo. Produkt fermentacije so različni alkoholi in organske kisline. Hidrolizo lahko izvedemo na klasičen način s pomočjo mineralnih kislin ali po biokemijskem postopku z uporabo celulaznih in hemicelulaznih encimov, ki selektivno cepijo β -(1 \rightarrow 4) glikozidne vezi v polisaharidnih verigah (slika 1). Iz sproščenih monosaharidov je mogoče s pomočjo kemijske modifikacije pridobiti tudi bazične kemikalije, ki imajo zelo visoko tržno vrednost in služijo kot vhodne substance pri sintezi plastičnih mas. Zaradi kompleksnosti substrata in velikega števila nastalih hidroliznih produktov je



Slika 1: (Bio)kemijska pretvorba polisaharidov iz biomase (Alen, R., 2011)

Figure 1: (Bio)chemical conversion of carbohydrates from biomass (Alen, R., 2011)



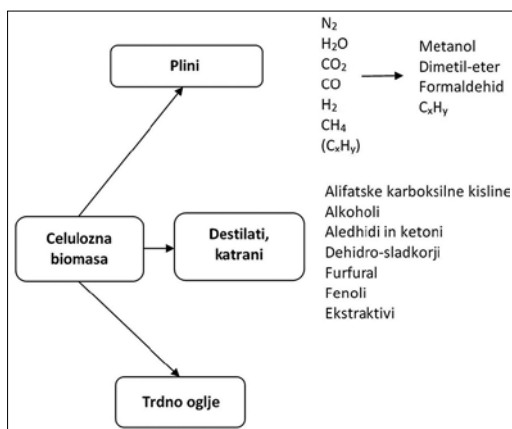
Slika 2: Fermentacijski produkti glukoze (Alen, R., 2011)
Figure 2: Fermentation products of glucose (Alen, R., 2011)

hidrolizo smotrno izvesti dvostopenjsko, in sicer tako, da najprej hidroliziramo hemiceluloze pri blagih eksperimentalnih pogojih, nato pa še celulozo pri ostrejših pogojih, pri čemer dobimo čisto glukozno frakcijo, ki jo lahko fermentiramo do etanola ali butanola, ki postajata vse pomembnejša »zelena« energenta. S posebnim načinom fermentacije je mogoče iz glukoze pridobiti tudi kompleksnejše kemikalije, npr. antibiotike, encime in hormone (slika 2) (Carvalho, F. in sod., 2008).

3.2 Toplotna pretvorba biomase

3.2 Thermal conversion of biomass

Pri toplotni oz. termokemični pretvorbi lignoceluloznega materiala nastanejo tri skupine spojin, in sicer plini, tekočine (destilat, katran) in trdni produkti, npr. oglje. Sestava posameznih frakcij je odvisna od izbranega postopka pretvorbe in reakcijskih pogojev (slika 3). Za razliko od hidroliznih postopkov so toplotne pretvorbe relativno hitre, pri čemer ne potrebujemo večjih količin vode in dodatka kemikalij (slika 3). Glavna pomanjkljivost so neselektivne reakcije in posledični nastanek množice spojin nizkih koncentracij (Heigenmoser, A., in sod., 2013). Najpomembnejša toplotna postopka predelave lesne biomase sta piroliza in uplinjanje. Piroliza je toplotni razkroj biomase brez prisotnosti oksidanta (zrak, kisik) in poteka pri temperaturi okrog 500 °C, pri čemer nastane kompleksna zmes različnih spojin, imenovana bioolje, med posameznimi komponentami pa velja izpostaviti očetno kislino, metanol, aceton, fenolne spojine in lesni katran. Bioolje se lahko uporablja za pridobivanje kemikalij ali kot energent (Andrea, A. in sod., 2015)



Slika 3: Produkti toplotne pretvorbe (uplinjanja) celulozne biomase (Alen, R., 2011)

Figure 3: Products thermal conversion (gasification) of cellulose biom of ass (Alen, R., 2011)

Pri postopku uplinjanja lignocelulozne biomase pri temperaturi okrog 800 °C v prisotnosti kontrolirane količine kisika in/ali pare material pretvorimo v sintezni plin, ki ga sestavljajo dušik, voda, ogljikov monoksid in dioksid, vodik in metan. Sintezni plin je sicer dober energent, lahko pa iz njega proizvedemo metanol, dimetil eter, formaldehid, amoniak in različne ogljikovodike.

3.3 Ekstrakcija različnih komponent biomase

3.3 Extraction of different biomass components

Iz lesa je mogoče izolirati različne spojine in skupine spojin tudi z ekstrakcijo, pri kateri uporabljamo bolj ali manj polarna organska topila ali vodo. Tehnološko pomembne so ekstrakcije nestrukturiranih spojin, kot so npr. terpeni (eterična olja), kolofonija in polifenolne komponente z visokim bioaktivnim potencialom. Vse te sestavine imajo tržno vrednost in so potencialne surovine v kemični, farmacevtski in živilski industriji. Pomembno je, da je postopek ekstrakcije ekološko neoporečen. Idealna topila, ki so inertna in jih je mogoče reciklirati, so voda, etanol in etil acetat (Akalin, M.K. in sod., 2013). Z razvojem novih ekstrakcijskih postopkov, npr. uporabe sub- in superkritičnih tekočin (topil), se odpirajo nove možnosti tehnološkega pridobivanja posameznih komponent iz lesne biomase. S pomočjo subkritične vode lahko izoliramo vrsto spojin, med drugim tudi hemicelulozo, in sicer pri povišanem tlaku in temperaturi, ki presega 100 °C. Velik potencial je

tudi superkritični CO₂, ki je v tekočem agregatnem stanju pri tlaku in temperaturi, ki sta višja od njegovih kritičnih vrednosti (73,8 bar in 31,1°C). Voda in CO₂ sta nestrupena, inertna, nevnetljiva, cenovno ugodna in na voljo v velikih količinah (Tunc, M.S. in sod., 2008, Smith, R., 2002))

3.4 Izolacija in funkcionalizacija celuloze

3.4 Isolation and functionalisation of cellulose

Celulozna vlakna izoliramo iz lesne biomase s pomočjo različnih kemijskih, semi-kemijskih, kemo-mehanskih in mehanskih postopkov. Celulozo največkrat uporabimo za proizvodnjo papirja, v nekaterih primerih pa jo tudi derivatiziramo, tako da aktivne hidroksilne skupine zaestriramo, zaestriramo ali oksidiramo, pri čemer dobimo nove produkte, npr. metil- in karboksimetil celulozo, ki sta v rabi kot pomožni sredstvi v številnih komercialnih produktih.

Celuloza ima v osnovi nanofibrilno strukturo. Nanofibrile je mogoče mehansko izolirati iz lesne biomase, če celulozna vlakna, ki jih sestavljajo večji fibrilarni skupki, podvržemo visokim strižnim silam, pri čemer razbijemo večje delce celuloze v posamezne nanofibrile. Nanofibrilacija se izvaja v visokotlačnih ali ultrazvočnih homogenizatorjih. Če dodamo nanofibrilirane delce k različnim vlakninskim in polimernim materialom, tako povečamo njihovo jakost, vezivnost, prožnost in številne druge lastnosti. Pridobivanje in uporaba nanofibrilirane celuloze se strmo večata in sta velik izziv za nadaljnje raziskave.

3.5 Uporabnost ligninske frakcije

3.5 Usability of lignin fraction

Lignin, ki ga pri proizvodnji celuloznih vlaken raztopimo pri povišani temperaturi in tlaku ob dodatku različnih kemikalij, je »odpadni« produkt, ki se po navadi uporablja kot energent že v sami proizvodnji celuloze, seveda pa ga je mogoče in včasih ekonomično tudi izolirati in spremeniti, preoblikovati ter predelati v tržno zanimiv produkt. Polimerni lignin se lahko uporablja kot dispergator, stabilizator, kompleksirno sredstvo, aditiv, koreaktant in vezivo v številnih komercialnih izdelkih in je dandanes v svetu tudi ena najpomembnejših surovin za pridobivanje nizkomolekularnega vanilina (Felby, C. in sod., 2004, Brosse, N. in sod., 2010, Laurichesse, S. in sod., 2014, Kang, S. in sod., 2013)

4 KEMIJSKA SESTAVA IN UPORABNOST KOMONENT BUKOVEGA LESA

4 CHEMICAL COMPOSITION AND USABILITY OF BEECH WOOD COMPONENTS

V srednji Evropi je bukev zelo razširjena vrsta listavcev z značilno kemijsko zgradbo (Fengel, D. in sod., 1984, Szczepkowski, A. in sod., 2007). Vsebnost strukturnih komponent in ekstraktivov je predstavljena v preglednici 3.

Preglednica 3: Kemijska struktura bukovega lesa
Table 3: Chemical structure of beech wood

Komponenta	Vsebnost (%)
Celuloza	43–49
Hemiceluloza (ksilan)	20–25
Lignin	25–30
Ekstraktivi	2
Anorganske komponente	0,5

Bukova vlakna je zaradi njihovih specifičnih morfoloških značilnosti mogoče uporabljati v proizvodnji nekaterih vrst papirja kot polnilo. Papirju izboljšajo lastnosti, npr. voluminoznost, opaciteto, poroznost in površinsko strukturo. Bukova vlakna lahko izoliramo iz lesa pri kemijski delignifikaciji lesa, pridobljeno celulozo pa uporabimo za proizvodnjo papirja, viskoze in različnih celuloznih derivatov. V avstrijskem podjetju Lenzing hkrati proizvajajo bukovo celulozo za potrebe papirnic in viskozna vlakna, sicer znana pod imenom *modal* za tekstilno industrijo. Proizvodnjo omenjenih proizvodov spremlja pridobivanje stranskih produktov, kot sta očetna kislina in furfural, ki sta uporabna predvsem v kemični industriji, ter ksilitol iz ksilana, ki je priljubljeno naravno sladilo.

Bukova nanofibrilirana celuloza iz Lenzinga se je izkazala kot izvrstna ojačitvena komponenta v urea-formaldehidnih lepilih, ki se uporabljajo za lepljenje lesenih plošč. Dodatek 2 % nanofibril v lepilo je kar za 45 % izboljšal lepilno jakost (Veigel, S. in sod., 2011)

Pri obdelavi bukovega lesa v lesnopredelovalni industriji nastajajo precejšnje količine žagovine. Odpadno lignocelulozno biomaso je mogoče uporabiti kot polnilo oz. ojačitveno komponento pri proizvodnji termoplastičnih polimerov. Novonastali lesno-plastični kompoziti so velik potencial v prihod-

nosti. V takih kompozitih se vsebnost lesa v povprečju giblje okrog 50 %, kot plastična komponenta pa se po navadi uporabljajo polietilen, polipropilen ali polivinil klorid. Ti novi materiali, ki izkazujejo boljše kemijske in mehanske lastnosti od komponent, ki jih sestavljajo, so že v rabi v gradbeništvu, pohištveni in avtomobilski industriji (Bodirlau, R. in sod., 2008, Schirp, A., 2014)

Predhodno mehansko obdelana bukova žagovina z delci, manjšimi od 1 mm, deluje kot ionski izmenjevalec, ki iz vodnega medija veže nekatere težke kovine, npr. baker, nikelj in cink. Ti elementi se na površini delcev žagovine izmenjujejo s kalcijevimi in magnezijevimi ioni, ki jih žagovina vsebuje, s čimer je zagotovljen čistilni učinek. Z ustrežno kemijsko modifikacijo delcev žagovine lahko ionsko izmenjalno kapaciteto poljubno povečamo oz. spremenimo (Božič in sod., 2013, Šimkovic, 1999)

Žagovina se uporablja tudi kot učinkovito absorpcijsko sredstvo pri odstranjevanju barvil iz obarvanih industrijskih vod. Tako omejimo uporabo aktivnega oglja, ki kaže podoben učinek, vendar je neprimerno dražje (Batzias in sod., 2007a, Batzias in sod., 2007b, Batzias in sod., 2007c, Dulman in sod., 2009)

Prevladujoča komponenta bukove hemicelulozne frakcije je ksilan (acetilglukuronoksilan), ki ga je mogoče zaradi dobre topnosti v vodi že na dokaj enostaven način izolirati iz lesa. Ksilan se uporablja kot komponenta biopolimerov, pri čemer velja izpostaviti tvorbo kompozitne zmesi s polimlečno kislino (PLA). Dobljeni produkt, ki je v celoti sestavljen iz obnovljivih virov in je biorazgradljiv, se uporablja kot embalažni material v živilski stroki. Ksilan je pomembna surovina v farmacevtski industriji in se uporablja za izdelavo tablet, kjer služi kot nosilec za zdravilne učinkovine. Polimerni ksilan in iz njega pridobljeni ksilitol (umetno sladilo) sta stranska produkta pri proizvodnji celuloze iz bukovega lesa.

V zadnjih letih je bilo kar nekaj raziskav namenjenih toplotni pretvorbi bukovega lesa v gorivo in uporabne kemikalije (Tekin, K. in sod., 2012, Rousset, P. in sod., 2011). Pri pirolizi bukovega lesa nastane vrsta produktov, in sicer je njihova natančna sestava odvisna od tehnoloških pogojev razklopa. Ligno-celulozna biomasa razpade na različne fenolne spojine zaradi toplotnega razkroja lignina ter organske kisline, aldehide in alkohole, ki nastanejo pri toplotni pretvorbi lesnih polisaharidov (Pouwels, A.D. in sod., 1987, Pouwels in sod. 1990, Zhou, S. in sod., 2014). S pomočjo pirolize lahko pretvorimo od 60 do 75 % lignoceluloznega materiala v bioolje, od

katerega lahko vsaj 40 % uporabimo za proizvodnjo goriva (Aburas, H. in sod., 2015)

Na Univerzi v Kaiserslauternu v Nemčiji so izdelali encimatski postopek predelave bukovega lesa v različne kemikalije in gorivo. Postopek v prvi fazi temelji na odstranjevanju lignina s pomočjo zmesi etanol-voda, v kateri se lignin raztopi (»organosolv« delignifikacija). Slednjega iz raztopine izolirajo, uporabljeno topilo pa reciklirajo. Polisaharidni preostanek encimatsko hidrolizirajo, pri čemer nastane monosaharidna zmes, ki jo sestavljata pretežno glukoza in ksiloza. V nadaljevanju zmes selektivno fermentirajo do tržno zelo zanimivih fermentacijskih produktov, npr. butanola, jantarne kisline in metilen-jantarne kisline. Vse pridobljene spojine, vključno lignin, so pomembne surovine v kemijski industriji (Tippkötter, N. in sod., 2014). Iz bukovega lesa izoliran lignin deluje kot stabilizator v asfaltnih mešanica, kjer zaradi svojih antioksidativnih lastnosti preprečuje staranje materiala (Pan, T in sod., 2013)

Bukov les v povprečju vsebuje okrog 1 % lipofilnih ekstraktivov, ki jih sestavljajo nenasičene in nasičene maščobne kisline, maščobni alkoholi, steroli, triterpenoidi in trigliceridi, medtem ko so v hidrofilni frakciji, katere vsebnost se giblje od 3 do 4 %, mono- in oligosaharidi, organske kisline, enostavni fenoli in flavonoidi. Najbolj značilni spojini sta lipofilni β -sitosterol in flavonoid katehin. Na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani so primerjali ekstraktivno sestavo zdravega in ranjenega lesa in ugotovili, da se količina hidrofilnih ekstraktivov v reakcijski coni lesa ob mehanski ranitvi zelo poveča, kar velja pripisati dejstvu, da se sprožijo zaščitni mehanizmi drevesa. Ekstraktivno frakcijo, ki izkazuje močan bioaktivni potencial in zavira rast mikroorganizmov, bi lahko izkoriščali v tehnološke namene, npr. za zaščito lesa in lesnih izdelkov (Zule in sod., 2003, Vek in sod., 2012, 2013, 2014, 2015).

Koncentracija ekstraktivnih spojin je v bukovem lesu nekoliko nižja v primerjavi z ekstraktivi, ki so v skorji. Slednja je pomemben odpadek pri mehanski obdelavi bukovega lesa. Na Univerzi v Sopronu na Madžarskem raziskujejo kemizem in značilnosti skorje. Ugotovili so, da slednja vsebuje precejšnje koncentracije polifenolnih spojin (katehin, epikatehin, taksifolin in procianidini), ki delujejo antioksidativno. Iz skorje jih je mogoče izolirati na enostaven, poceni in ekološko sprejemljiv način, in sicer z vodo oz. kombinacijo etanola in vode. Izolirane spojine najdejo svojo uporabnost kot zaščitna sredstva v prehranski, farmacevtski in kemični

industriji (Hofmann, T. in sod., 2015, Mounquengui, S. in sod., 2007, Perra, B. in sod., 1993).

Bukovi sadeži, bolj znani kot žir, imajo visoko hranilno vrednost. So kakovostni naravni vir beljakovin, maščob, vitaminov in mineralov. Nekoč so žir uporabljali za pridobivanje jedilnega olja visoke kakovosti. V sadežih ga je v povprečju kar 17 % in ga je mogoče izolirati s stiskanjem. Olje je zaradi svoje kemijske sestave izredno obstojno, ob pravilnem hranjenju tudi nekaj let. Hladno stiskano olje je svetlo rumeno in viskozno ter prijetnega okusa. Zaradi visoke vsebnosti nenasičene oleinske kisline je uporabna surovina tudi v kozmetiki.

5 ZAKLJUČEK

5 CONCLUSION

Bukov les je pomemben del razpoložljive lesne biomase. Čeprav ga sicer največ uporabljajo v pohištveni industriji, gradbeništvu in kot kurivo, pa je zaradi svoje specifične kemijske zgradbe tudi potencialna surovina za kemično predelavo in sintezo novih materialov z visoko dodano vrednostjo. Uporabne so vse komponente biomase, torej celuloza, hemiceluloze, lignin in ekstraktivi. Celulozna vlakna so ena od surovin v papirni in tekstilni industriji, primerna so za sintezo biopolimerov in proizvodnjo nanofibrilirane celuloze. Hemiceluloza ksilan se s pridom uporablja v farmacevtski, živilski in kemični industriji kot stabilizator, polnilo, ojačevalec, koreaktant in dietna vlaknina. Z modifikacijo lignina pridobimo kakovostna tehnična lepila in vezivna sredstva, zelo uporaben pa je tudi kot ojačitvena komponenta v betonu in za sintezo termoplastičnih mas. Bioaktivne spojine, ki so v lesu in skorji, so naravna zaščita lesa in delujejo antioksidativno, torej so neizkoriščen potencial lesa in lesnih odpadkov. Z razvojem analiznih metod za karakterizacijo materialov in novih tehnoloških postopkov frakcioniranja lesne biomase se povečujejo možnosti za njeno optimalnejšo izrabo. Od vseh deležnikov v gozdni in lesnopredelovani panogi pa je odvisno, kako bo naravni potencial lesa, kot vira številnih spojin z dodano vrednostjo, dejansko izkoriščen.

6 SUMMARY

Wood is a renewable material with unique chemical structure which can not be synthesized in the laboratory. Its main structural components are cellulose, hemicellulose and lignin which constitute about 95 % of its mass. In addition, there are other substances

present as for example extractives, starch, proteins and inorganic salts. All these compounds have specified biological functions within a living tree. A great majority of available wood biomass is used for energy production, construction and furniture industries while much less wood is intended for fiber production and even less for other purposes, one of which is chemical conversion to added value chemicals and biofuels. Forestry and wood converting industries produce large amounts of waste, such as bark, branches, tops, knots, sawdust and different cuttings. Most of these materials are either left behind in forests or burnt for energy generation. Wood residues can be, if properly collected, sorted and pretreated, a rich source of various chemicals which have significant value on the market. The polysaccharide fraction, which is left after lignin removal, may be efficiently hydrolysed to glucose and other sugars, which are subsequently fermented to different high added value products or fuels. Glucose may also be a basic chemical for the synthesis of various polymers. Numerous composite materials can be produced from cellulose by mixing fibers with suitable co-reactants. Nanofibrillated cellulose has great potential to become the raw material of the future. Lignin can be conveniently modified to form adhesives, binders, dispersants, stabilizers and various phenolic compounds of low molecular mass. Bark and knot extractives of many species contain polyphenolic substances which have high antioxidative potential and may be added to numerous commercial products as »green« protective agents.

The technological processes which enable efficient separation of individual wood components as well as their chemical modification are chemical or biochemical hydrolysis, thermal treatment and extraction. During hydrolysis polysaccharides, such as cellulose and hemicellulose, are converted by mineral acids or enzymes to monomer sugar units which are afterwards fermented by microorganisms to corresponding alcohols and organic acids. Thermal treatments enable thermal degradation of the entire biomass which results in production of gases, liquids and solids. The most utilized thermal wood conversions are gasification and pyrolysis, while the most useful products obtained are gases which can be used as fuels or for the synthesis of different chemicals. Liquids and solids that are directly produced during heat treatments are various aliphatic carboxy acids, alcohols, aldehydes, phenols, furfural, extractives as well as charcoal. During extraction processes using water, different organic solvents

or supercritical and subcritical fluids as extraction medium, valuable low molecular mass compounds may be selectively isolated from wood tissues. The most important extraction products are bioactive polyphenolics.

Beech wood is abundant and quite important industrial raw material in many European countries due to its mechanical and chemical properties as well as its availability. It is composed of cellulose (43-49 %), hemicellulose (20-25 %), lignin (25-30 %) as well as some extractives and inorganic salts. Its cellulose fibers are used in the production of special papers, while appropriately modified they are also applicable in textile industry. Nanofibrillated beech wood cellulose may be added to various adhesive preparations in order to improve binding strength. Waste sawdust shows exceptional ion exchange capacity and binding affinity for textile dyes which makes it a convenient material for industrial water treatment purposes. By adding wood fibers to different plastic matrices a new and stronger material is obtained which has improved mechanical and chemical characteristics.

The predominating wood hemicellulose xylan is applicable as a carrier in the production of medicaments and as dietary fiber in food industry. In combination with polylactic acid (PLA) a new bio-based polymer with improved properties, which is intended for packaging industry, may be synthesized. Xylitol which is produced from polymeric xylan is a »healthy sweetener« already extensively used in food producing industries. Xylan and xylitol are by-products of the pulp and paper mills, however they are chemicals of high added value.

Isolated beech wood lignin is readily applicable as protective agent in asphalt mixtures. It has also many other technical uses, maybe its most important being an additive in concrete.

By thermal conversion of beech wood (gasification and pyrolysis) numerous products may be obtained, however the most significant is the production of butanol, succinic and methylenesuccinic acids, which are very important raw materials in chemical industry and have a high price.

Beech wood and bark contain valuable polyphenolic extractives such as catechin, epicatechin, taxifolin and various procyanidins, which may be conveniently isolated and used as »green biocides« or dietary supplements.

Beech seeds contain high quantity of oil, which may be isolated by cold pressing. The oil has high nutrition value and is very resistant and stable. As

it contains proteins, unsaturated fats, vitamins and essential minerals, it is applicable both for food and cosmetics.

Beech wood has a significant potential for production of high added value chemicals. It is up to all stakeholders involved in forestry and wood converting industries to consider all aspects and take appropriate measures, so that this potential will not be entirely lost.

7 LITERATURA

7 REFERENCES

- Aburas, H., Demirbas, A., 2015. Evaluation of beech for production of bio-char, bio-oil and gaseous materials. *Process Safety and Environmental Protection* 94: 29–36.
- Akalin, M. K., Karagoz, S., Akyuz, M., 2013. Supercritical ethanol extraction of bio-oils from German beech wood: design of experiments. *Industrial Crops and Products* 49: 720–729.
- Alen, R. (Ed.), 2011. *Biorefining of Forest Resources, Book 20 (Papermaking Science and Technology)*, Paperi ja Puu Oy, Porvoo, Finland.
- Andrea, A., Zaid, M., Briens, C., Berruti, F., Rosi, L., Bartoli, M., Frediani, M., Frediani, P., 2015. Bio-oil from pyrolysis of wood pellets using a microwave multimode oven and different microwave absorbers. *Fuel* (in press).
- Batzias, F. A., Sidiras, D. K., 2007a. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. *Journal of Hazardous Materials* 141: 668–679.
- Batzias, F. A., Sidiras, D. K., 2007b. Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed system. *Journal of Hazardous Materials* 149: 8–17.
- Batzias, F. A., Sidiras, D. K., 2007c. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology* 98: 1208–1217.
- Bodirlau, R., Teaca, C. A., Spiridon, I., 2008. Chemical modification of beech wood: effect on thermal stability. *BioResources* 3(3): 789–800.
- Božić, D., Georgievski, M., Stanković, V., Štrbac, N., Šerbula, S., Petrović, N., 2013. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. *Ecological Engineering* 58: 202–206.
- Brosse, N., El Hage, R., Chaouch, M., Petrisans, M., Dumarcay, S., 2010. Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment. *Polymer Degradation and Stability* 95: 1721–1726.
- Carvalho, F., Duarte, L.C., Girio, F. M., 2008. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific and Industrial Research* 67: 849–864.
- Dulman, V., Cucu-Man S. M., 2009. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 162: 1457–1464.

- Felby, C., Thygesen, L. G., Sanadi, A., Barsberg, S., 2004. Native lignin for bonding of fiber boards – evaluation of bonding mechanisms in boards made from laccase-treated fibers of beech (*Fagus sylvatica*). *Industrial Crops and Products* 20: 181–189.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlin-New York.
- Heigenmoser, A., Liebner, F., Windeisen, E., Richter, K., 2013. Investigation of thermally treated beech (*Fagus sylvatica*) and spruce (*Picea Abies*) by means of multifunctional analytical pyrolysis-GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100: 117–126.
- Hofmann, T., Nebhaj, E., Albert, L., 2015. The high-performance liquid chromatography/multistage electrospray mass spectrometric investigation and extraction optimization of beech (*Fagus sylvatica* L.) bark polyphenols. *Journal of Chromatography A* 1393: 96–105.
- Kang, S., Li, X., Fan, J., Chang, J., 2013. Hydrothermal conversion of lignin: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27: 546–558.
- Kerton, F. M., 2008. *Green chemical technologies. Introduction to Chemicals from Biomass*, Clark, J.H., Deswarte, E.I. (Eds.). John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- Laurichesse, S., Averous, L., 2014. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science* 39: 1266–1290.
- Mounguengui, S., Dumarcay, S., Gerardin, P., 2007. Investigation on catechin as a beech wood decay biomarker. *International Biodeterioration & Biodegradation* 60: 238–244.
- Pan, T., Yu, O., Lloyd, S., 2013. Retracted: Quantum-chemistry-based study of beech wood lignin as an antioxidant of petroleum asphalt. *Journal of Materials in Civil Engineering* 25, 10: 1477–1488.
- Perra, B., Haluk, J. P., Metche, M., 1993. Extraction of suberin and lignin from beech barks (*Fagus sylvatica* L.). *Holzforschung* 47: 486–490.
- Pouwels, A. D., Tom, A., Eijkel, G. B., Boon, J. J., 1987. Characterization of beech wood and its holocellulose and xylan fractions by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 11: 417–436.
- Pouwels, A. D., Boon, J. J., 1990. Analysis of beech wood samples, its milled wood lignin and polysaccharide fractions by curie-point and platinum filament pyrolysis-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 17 (2): 97–126.
- Rousset, P., Davrieux, L., Macedo, L., Perre, P., 2011. Characterisation of the torrefaction of beech wood using NIRS: combined effects of temperature and duration. *Biomass and bioenergy* 35: 1219–1226.
- Schirp, A., Mannheim, M., Plinke, B., 2014. Influence of refiner fiber quality and fiber modification treatments on properties of injection-moulded beech wood-plastic composites. *Composites: Part A* 61: 245–257.
- Sjöström, E., 1981. *Wood Chemistry-Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York.
- Smith, R., 2002. Extractions with superheated water. *Journal of Chromatography A* 975: 31–46.
- Stenius, P. (Ed.), 2000. *Forest Products Chemistry, Book 3 (Papermaking Science and Technology)*, Fapet Oy, Jyväskylä, Finland.
- Szczepkowski, A., Nicewicz, D., Koczon, P., 2007. The relationship between tree health and chemical composition of beech (*Fagus sylvatica* L.) and oak (*Quercus robur* L.) wood of polish provenances. *Acta Scientiarum Polonorum* 6(3): 77–88.
- Šimkovic, I., 1999. Preparation of anion exchangers from beech sawdust and wheat straw. *Industrial Crops and Products* 10: 167–173.
- Tekin, K., Karagoz, S., Bektas, S., 2012. Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral. *The Journal of Supercritical Fluids* 72: 134–139.
- Tippkötter, N., Duwe, A.M., Wiesen, S., Sieker, T., Ulber, R., 2014. Enzymatic hydrolysis of beech wood lignocellulose at high solid contents and its utilization as substrate for the production of biobutanol and dicarboxylic acids. *Bioresource Technology* 167: 447–455.
- Tunc, M. S. in sod., 2008. Hemicellulose extraction of mixed southern hardwood with water at 150 °C. Effect of time. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47: 7031–7037.
- Veigel, S., Müller, U., Keckes, J., Obersriebnig, M., Gindl, Altmutter, W., 2011. Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. *Cellulose* 18: 1227–1237.
- Vek, V., Oven, P., Poljanšek, I., 2012. Ekstrakcija in GC-MS analiza ekstraktivov v poškodovanem lesu bukve (*Fagus sylvatica* L.). *Les* 64 (5): 161–167.
- Vek, V., Oven, P., Poljanšek, I., 2013. Content of total phenols in red heart and wound-associated wood in beech (*Fagus sylvatica* L.). *Drvena industrija* 64 (1): 25–32.
- Vek, V., Oven, P., Humar, M., 2013. Phenolic extractives of wound-associated wood of beech and their fungicidal effect. *International biodeterioration & biodegradation* 77 (2):91–97.
- Vek, V., Oven, P., Ters, T., Poljanšek, I., Hinterstoisser, B., 2014. Extractives of mechanically wounded wood and knots in beech. *Holzforschung* 68 (5): 529–539.
- Vek, V., Oven, P., Poljanšek, I., Ters, T., 2015. Contribution to understanding the occurrence of extractives in red heart of beech. *Bioresources* 10 (1): 970–985.
- Zhou, S., Garcia-Perez, M., Pecha, B., McDonald A. C., Westerhof, R. J. M., 2014. Effect of particle size on the composition of lignin derived oligomers obtained by fast pyrolysis of beech wood. *Fuel* 125: 15–19.
- Zule, J., Može, A., 2003. GC analysis of extractive compounds in beech wood. *Journal of Separation Science* 26: 1292–1294.