

Uporaba lesnih sladkorjev

Komentar k predavanju dr. Mitsura Ishihare, Japonska

16. aprila 1998 je na Biotehniški fakulteti, Oddelek za lesarstvo v Ljubljani potekalo zanimivo predavanje dr. Mitsura Ishihare, Forestry and Forest Products Research Institute, Ibaraki, Japonska z naslovom "Utilization of wood polysaccharides as sugars". Govoril je o monosaharidih in oligosaharidih, ki jih je mogoče pridobiti iz hemiceluloz in njihovi uporabi.

Vzrok za raziskave te vrste je v japonskem pomanjkanju lastnih surovin tudi za prehrano in hkrati slabi izrabilnosti domačih obnovljivih rastlinskih virov. Zato japonska vlada že več let financira obsežen projekt z naslovom "Biomass conversion program", v katerem preučujejo pretvorbo lignoceluloz v goriva in kemikalije. Lesne polioze so zanimiv vir kemikalij, kot so ksilitol, ksilitol, furfural, hidroksimetilfurfural, levulinska kislina in druge.

Tako kot lesovi naših drevesnih vrst, se tudi japonski iglavci in listavci razlikujejo po svoji kemijski zgradbi. Vsebnost α -celuloze se giblje od 38 do 52 % za iglavce in 37 do 57 % za listavce. Lignina je od 26 do 36 % v iglavcih in 17 do 30 % v listavcih. Najzanimivejše so količine hemiceluloz ali lesnih polioz, ki se gibljejo od 16 do 27 % v iglavcih in od 20 do 37 % v listavcih. Pomembna je količina pentozanov, ki v lesu breze (jap. mizume) (*Betula grossa*) doseže kar 26,8 %. Iz podatkov vidimo, da so za izkoriščanje tj. pridobivanje lesnih sladkorjev primernejši lesovi listavcev. Sorodna ugotovitev velja za naše lesove, saj les domačega kostanja vsebuje do 19,7 % pentozanov, ki jih v industrijskem merilu pretvarjamo do furfurala.

Glavna komponenta lesnih polioz listavcev japonskih kot tudi naših drevesnih vrst je 4-O-metilglukuronoksilan, kjer so D-ksilozne enote povezane z β -(1-4) vezmi. Na približno vsakih 10 enot je na osnovno verigo vezana 4-O-metil-D-glukuronska kislina. Približno 60-70 % ksiloznih enot je zaestrenih z očetno kislino, in sicer s hi-

droksilnimi skupinami ogljikovih atomov C-2 in/ali C-3.

Ksilane izoliramo iz lesa z alkalno ekstrakcijo ali z vodno paro pri povišani temperaturi in tlaku.

Alkalno ekstrakcijo ponavadi izvršimo z 10 - 12 % KOH in ekstrahirano ksilan po nevtralizaciji z očetno kislino oborimo z etanolom. Oborino zberemo s centrifugiranjem, speremo z etanolom, etrom, razredčeno očetno kislino, vodo, acetonom ter jo posušimo v vakuumu.

Delovanje vodne pare je ena od najučinkovitejših ločitev glavnih komponent tj. celuloze, hemiceluloz in lignina. Ta postopek so v japonskih laboratorijih preučevali kar devet let in razvili dve možnosti izolacije ksilanov iz lesa. Sekance podvržemo visoki temperaturi 180 - 230 °C v znanem Aspundovem digestoriju ali izvedemo parno eksplozijo v temperaturnem območju 210 - 230 °C v aparatu, katerega pomemben del je jeklena cev, ki prenese visoke tlake. Za tem sekance defibriramo, rafiniramo in stisnemo. V dobljeni tekočini je ksilan. Glavnina ksilana se zaradi delovanja očetne kisline, ki se sprosti pri povišani temperaturi, samohidrolizira do ksiloze in ksilooligomerov.

Japonski raziskovalci so z obema postopkoma izolirali ksilane iz številnih njihovih lesov. Tudi pri nas poznamo obe metodi izolacije. Naši rezultati, ki so sorodni japonskim, se nanašajo na obširne raziskave predvsem lesa domačega kostanja. Te raziskave so potekale v sodelovanju s podjetjem Tanin Sevnica in v okviru slovensko-nemškega projekta "Gewinnung und Verwendung von Holzzuckern" v sodelovanju z Inštitutom za kemijo lesa iz Hamburga, Nemčija.

Samostojno smo v laboratoriju za kemijo lesa Oddelka za lesarstvo v Ljubljani analizirali lesove naših dreves, kot so hrast,

javor, bukev, brest, oreh, češnja, jesen, jelša. Izstopal je les divje češnje, kjer smo v hidrolizatu ugotovili kar 28,2 % ksiloze in relativno visoko vrednost glukoze, in sicer 36,4 %. Pri tem delu smo uvedli in izpopolnili analitiko določanja sladkorjev s HPLC tekočinsko kromatografijo.

Izoliran ksilan kislinsko ali encimsko hidroliziramo do ksiloze oz. ksilooligomerov. Lahko jih uporabljamo samostojno predvsem v živilski in farmacevtski industriji ali jih pretvorimo v komercialno uporabne produkte, kot sta ksilitol in furfural. Pri nas imamo bogate izkušnje s kislinsko hidrolizo, saj letno proizvedemo kar 1.000 ton furfurala. Bistveno manj poznamo encimsko hidrolizo, ki so jo Japonci dobro razvili.

Predavatelj je avtor postopkov za pridobivanje in čiščenje encimov iz različnih bioloških virov ter postopkov kontinuirne encimske hidrolize lignoceluloznih materialov. Pri encimski hidrolizi je navedel kot težavo veliko izgubo dragega encima in v primerjavi s kislinsko hidrolizo premajhnega izkoristka zelenih produktov. Po drugi strani je kislinska hidroliza lahko preveč groba, tako da se razgradijo tudi snovi, ki jih želimo ohraniti. Poleg tega dobimo pri kislinski hidrolizi heterogeno mešanico raznih spojin in je izolacija le ene spojine zahtevna in dolgotrajna. Prednost encimske hidrolize je v selektivnosti razgradnje in s tem pridobivanju čistejših produktov.

Na splošno se japonski raziskovalci ne omejujejo le na ksilozo, pač pa se vedno bolj usmerjajo na pridobivanje glukoze. Obsežno se ukvarjajo z delovanjem celuloze, ki odceplja celulozo od nereducirajočih koncev molekule celuloze in delovanjem β -glukozidoze, ki hidrolizira celobiozo in druge celo-oligomere v glukozo. Ponovno obujajo in izpopolnjujejo že dolgo znane postopke pridobivanja etanola iz celuloze prek glukoze, proizvodnjo kvasa za živilsko krmo itd.

Za kakršnokoli uspešno uporabo lesnih polioz je vsekakor potrebno izredno dobro poznavanje njihove kemijske zgradbe, kar omogočajo temeljne raziskave. Zato bi bila na tem področju smiselna povezava z japonskimi raziskovalci in aplikacija njihovih dognanj na preučevanje naših drevesnih vrst.

Prof. dr. VESNA TIŠLER