

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Česká zemědělská
univerzita v Praze**

**Analýza hemicelulóz vybraných listnatých dřevin
pomocí metody kapalinové chromatografie (HPLC)**

Diplomová práce

Autor: Bc. Monika Nováková

Vedoucí práce: Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

2024

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Monika Nováková

Dřevařské inženýrství

Název práce

Analýza hemicelulóz vybraných listnatých dřevin pomocí metody kapalinové chromatografie (HPLC)

Název anglicky

Analysis of hemicelluloses of selected hardwoods using liquid chromatography (HPLC)

Cíle práce

Cílem této diplomové práce je zhodnocení diverzity sacharidického podílu vybraných druhů listnáčů. Výsledky stanovení alfa celulózy, Seifertovy celulózy a kvantitativního i kvalitativního obsahu monosacharidů v jednotlivých vzorcích pomocí moderní analytické metody kapalinové chromatografie (HPLC) budou zpracovány, vyhodnoceny a porovnány s kanadským javorem (*Acer saccharum*), který by tyto dřeviny mohly nahradit při výrobě skateboardových desek. Je proto zapotřebí ověřit nejen jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti, ale i chemickou podstatu, které se věnuje právě tato práce.

Metodika

1. Literární přehled dané problematiky: charakteristika vybraných listnatých dřevin, chemické analýzy polysacharidů v listnatých dřevinách. (březen – září 2023)
2. Experimentální část: Návrh experimentu, příprava vzorků včetně extrakce v ethanol-toluenu, stanovení obsahu alfa celulózy a Seifertovy celulózy. (říjen 2023 – prosinec 2023)
2. Experimentální část: Analýza hemicelulóz pomocí HPLC na TUZVO, Slovensko. (leden 2024)
4. Zpracování výsledků, jejich interpretace a vyhodnocení. (únor 2024)
5. Závěr se stěžejními výstupy práce a doporučení pro praxi. (březen 2024)

Doporučený rozsah práce

60 stran

Klíčová slova

Celulóza, sacharidy, kapalinová chromatografie, listnaté dřeviny, kanadský javor

Doporučené zdroje informací

- Fengel, D., Wegener, G. 2003. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Mnichov: Verlag Kessel, 2003, p. 613, ISBN 3-935638-39-6.
- Kaar, W. E., Cool, L. G., Merriman, M. M., Brink, D. L. 1991. The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 11(4), 447-463.
- Kačík, F., Kačíková, D. 2009. Determination of carbohydrates in lignocellulosics by gas chromatography of aldonitrilacetates. *Folia Forestalia Polonica, Series B*, 40: 61-66.
- Kačík, F., Tribulová, T. 2019. *Chemie dřeva (vysokoškolská skripta)*. ČZU v Praze, Katedra zpracování dřeva a biomateriálů. 101 s. ISBN 978-80-213-2938-6
- Kučerová, V., Kačík, F., Solár, R., Sivák, J. 2009. Comparison of various methods of cellulose determination after thermal loading of spruce wood. In *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 51(1): 5-10.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. 2011. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL/TP-510-42618. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory.
- Stoklosa, R. J., Hodge, D. B. 2012. Extraction, recovery, and characterization of hardwood and grass hemicelluloses for integration into biorefining processes. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(34), 11045-11053.
- Teşar, S., Özer, A. 2022. A comparative study of hemicellulose isolation with hot water, alkaline, and delignification methods from tea leaf brewing waste. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12 (7), 2501-2514.
-

Předběžný termín obhajoby

2023/24 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 9. 5. 2023

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 28. 7. 2023

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 03. 04. 2024

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Analýza hemicelulóz vybraných listnatých dřevin pomocí metody kapalinové chromatografie (HPLC) vypracovala samostatně pod vedením Ing. Terezy Jurczykové, PhD., a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědoma, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědoma, že odevzdáním diplomovou práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze

.....

Podpis autora

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucí diplomové práce Ing. Tereze Jurczykové, PhD. za cenné připomínky, odborné vedení, trpělivost, důvěru a vstřícnost. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za konzultace k měření. Velké díky patří mým blízkým za podporu, kterou mi vyjadřovali v průběhu práce.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá analýzou hemicelulóz vybraných listnatých dřevin pomocí metody kapalinové chromatografie (HPLC). Chemickou analýzou dřeva se rozumí analýza polysacharidů, jejich zastoupení, složení a chemická struktura a kvalitativní i kvantitativní analýza polyaromatických složek ligninu a doprovodných extraktivních látek organického či anorganického původu. Tento výzkum hodnotí, zda je dřevo kanadského javoru (*Acer saccharum*) nahraditelné lokálním zdrojem dřeva z chemického hlediska či nikoli. Metoda HPLC, která byla použita, je využívána při zjišťování jednotlivých chemických složek hemicelulóz obsažených ve dřevě na základě rozdílného času průchodu detektorem. Zároveň tato metoda stanovila obsah ligninu ve vzorcích vybraných dřevin. Experimentálně bylo dále provedeno stanovení holocelulózy, Seifertovy celulózy a alfa celulózy. Měření probíhalo na vzorcích buku lesního (*Fagus sylvatica*), jasanu ztepilého (*Fraxinus excelsior*), jilmu horského (*Ulmus glabra*), břízy bělokoré (*Betula pendula*) a javoru kleny (*Acer pseudoplatanus*). Z výsledků experimentu je patrné, že javor klen se téměř ve všech hlavních složkách velmi podobá kanadskému javoru (má jen o přibližně 19,4 % vyšší obsah arabinóz a o 80 % vyšší obsah extraktivních látek). Lze tedy předpokládat, že by z hlediska svého složení a struktury, za předpokladu podobné hustoty při dané vlhkosti, mohl dosáhnout obdobných mechanických vlastností jako kanadský javor. Oba javory mají oproti ostatním dřevinám vyšší zastoupení celulózy a naopak nižší zastoupení hemicelulóz, tudíž se dá předpokládat i vyšší podíl odolnějších a z mechanického hlediska pevnějších krystalických oblastí ve dřevě. Možnou variantou s potenciálem náhrady kanadského javoru ve skateboardových deskách by případně mohl být z hlediska chemického složení ještě jasan ztepilý, který se s vybraných dřevin nejvíce ve sledovaných parametrech blíží javorům a obsahem žádné složky (až na zvýšené množství extraktiv) se od nich zásadně neodchyluje. Ve hře by mohl být případně i buk, ten se ovšem výrazně od kanadského javoru liší v obsahu glukózy. Břízu bělokorou nelze doporučit z důvodu vysokého podílu hemicelulóz vnášející do dřeva méně pevné a nestabilní amorfnní oblasti a nízkého obsahu ligninu oproti kanadskému javoru. Jilm horský se svým složením liší od kanadského javoru z testovaných vzorků dřeva nejvíce – obsahuje nejnížší množství extraktivních látek a celulózy (resp. holocelulózy i alfa-celulózy) a naopak nejvyšší množství ligninu.

Klíčová slova

Celulóza, sacharidy, kapalinová chromatografie, listnaté dřeviny, kanadský javor

Abstrakt

This thesis deals with the analysis of hemicelluloses of selected hardwoods using liquid chromatography (HPLC). The chemical analysis of wood means the analysis of polysaccharides, their representation, composition and chemical structure, as well as the qualitative and quantitative analysis of the polyaromatic components of lignin and accompanying extractive substances of organic or inorganic origin. This research evaluates whether or not Canadian Maple (*Acer saccharum*) wood is chemically replaceable as a local wood source. The HPLC method that was used is used in the detection of individual chemical components of hemicelluloses contained in wood based on the different passage time through the detector. At the same time, this method determined the lignin content in samples of selected wood species. The determination of holocellulose, Seifert cellulose and alpha cellulose was also carried out experimentally. Measurements were carried out on samples of beech (*Fagus sylvatica*), ash (*Fraxinus excelsior*), mountain elm (*Ulmus glabra*), birch (*Betula pendula*) and maple (*Acer pseudoplatanus*). From the results of the experiment, it can be seen that the maple maple is very similar to the Canadian maple in almost all the main components (it only has an approximately 19.4% higher content of arabinose and an 80% higher content of extractive substances). It can therefore be assumed that in terms of its composition and structure, assuming a similar density at a given humidity, it could achieve similar mechanical properties to Canadian maple. Compared to other types of wood, both maples have a higher percentage of cellulose and, conversely, a lower percentage of hemicelluloses, so a higher proportion of more resistant and mechanically stronger crystalline areas in the wood can be assumed. A possible variant with the potential to replace Canadian maple in skateboard boards could possibly be ash in terms of chemical composition, which of the selected wood species is closest to maples in terms of the monitored parameters, and the content of no component (except for the increased amount of extractives) does not fundamentally deviate from them. Beech could possibly be in the game, but it differs significantly from Canadian maple in terms of content. Birch with white bark cannot be recommended due to the high proportion of hemicelluloses that introduce less solid and unstable amorphous areas into the wood and the low lignin content compared to Canadian maple. Mountain elm with its composition differs the most from Canadian maple among the tested wood samples – it contains the lowest amount of extractive substances and cellulose (or holocellulose and alpha-cellulose) and, conversely, the highest amount of lignin.

Key words

Cellulose, carbohydrates, liquid chromatography, deciduous trees, Canadian maple

OBSAH

1	Úvod.....	10
2	Cíle práce.....	12
3	Literární rešerše	13
3.1	Chemické složení dřeva	13
3.2	Polysacharidické složky dřeva.....	15
3.2.1	HOLOCELULÓZA	19
3.2.1.1	Izolace holocelulózy.....	19
3.2.2	CELULÓZA	20
3.2.2.1	Izolace celulózy.....	21
3.2.3	HEMICELULÓZY	21
3.2.3.1	Izolace hemicelulóz.....	25
3.3	Polyaromatické složky dřeva	26
3.3.1	LIGNIN	26
3.3.1.1	Izolace ligninu	28
3.3.2	EXTRAKTIVNÍ LÁTKY.....	29
3.4	Chromatografické metody	30
3.4.1	Plynová chromatografie (GC-MS)	30
3.4.2	Kapalinová chromatografie (HPLC)	31
4	Metodika.....	33
4.1	Materiály.....	33
4.1.1	Příprava zkušebních vzorků.....	33
4.2	Použité metody	35
4.2.1	Extrakce.....	35
4.2.2	Stanovení hemicelulóz, celulózy a ligninu pomocí metody kapalinové chromatografie (HPLC).....	36
4.2.3	Stanovení holocelulózy	39

4.2.4. Stanovení Seifertovy celulózy.....	40
4.2.5. Stanovení rozpustnosti celulózy - alfa-celulóza.....	41
5 Vyhodnocení a diskuze.....	42
6 Závěr.....	50
7 Seznam literatury a použitých zdrojů.....	52
8 Seznam tabulek.....	61
9 Seznam obrázků.....	62
10 Technické normy.....	64

1 Úvod

Mechanické vlastnosti dřeva, které musí splňovat specifické požadavky u vyráběného sportovního vybavení, jsou úzce spjaté i s chemickým složením dřeva. Tato práce má za cíl svými výsledky a poznatky o chemické podstatě vybraných druhů dřeva podpořit výzkum zabývající se možnou náhradou kvalitního a dosud spolehlivě užívaného kanadského javoru (*Acer saccharum*) jiným lokálně dostupným dřevem na evropském kontinentě.

Chemickou analýzou dřeva se rozumí především analýza polysacharidů (celulózy a hemicelulózy), jejich zastoupení, složení a chemické struktury a kvalitativní i kvantitativní analýza polyaromatické složky ligninu a doprovodných extraktivních látek organického či anorganického původu. Tato práce se zaměřuje hlavně na zkoumání polysacharidických složek, a to konkrétně ve dřevě listnatých stromů.

Zmíněný javor kanadský je původem ze Severní Ameriky z oblasti Velkých jezer. Oblast, ve které se nachází, je příznivá pro růst javoru s ideální hustotou dřeva, což je vlhké a chladné klima. Jeho vlastnosti jsou skvělé z hlediska odolnosti proti namáhání a zatížení. Kanadský javor je tedy hojně využíván hlavně na výrobu sportovního vybavení, jako jsou například skateboardové desky, lyžové lamely, baseballové pálky či bowlingové dráhy. Často je využíván i pro výrobu masivních prkenných podlah pro taneční sály a sportovní haly z důvodu jeho světlejšího odstínu, který přispívá k prosvětlení interiéru. Mimo jiné kanadský javor nachází své uplatnění také při výrobě hudebních nástrojů. (Ligocký 2017, Vaško 2017)

Další dřeviny, které jsou v této práci s kanadským javorem porovnávány, se využívají na mnoho účelů. Buk lesní (*Fagus sylvatica*) například na výrobu ohýbaného nábytku, schodů, dřívěk od nanuků, vařeček či prkének na krájení potravin. Bříza bělokorá (*Betula pendula*) se využívá na výrobu podlah, vykládaných kazetových stropů a dále v řezbářství, případně sochařství. Jasan ztepilý (*Fraxinus excelsior*) nemá výraznější vůni, je proto možné ho použít na výrobky, které přijdou do styku s potravinami, dále se používá k výrobě sportovního vybavení, jako jsou hokejky a sánky. Javor klen (*Acer pseudoplatanus*) se nejčastěji využívá na výrobu nábytku, na výrobu obkladů interiérových stěn nebo případně na výrobu hraček a drobných užitkových předmětů. Jilm horský (*Ulmus glabra*) se již od nepaměti využíval na výrobu oblouku luků, na dřevěná kola a nyní se využívá na výrobu trakařů, podlah a sedadel židlí. (Ligocký 2017)

Javor kanadský má tvrdost přibližně 65 MPa, avšak javor klen přibližně 62 MPa. Tvrdost dalších zkoumaných dřevin se pohybuje v rozmezí 48–72 MPa. Hustota javoru kanadského při 12 % vlhkosti se blíží 705 kg/m³ a hodnoty tohoto parametru porovnávaných dřevin jsou v rozmezí 630–730 kg/m³. (Passinger 1997)

Skateboardové desky se v dnešní době vyrábí převážně z kanadského javoru díky jeho již výše zmíněným výborným fyzikálně-mechanickým vlastnostem. To ovšem nepříznivě ovlivňuje životní prostředí z důvodu kácení a odlesňování kanadských lesů. Zároveň tím vzniká významná uhlíková stopa, protože hlavní výroba je v Číně a distribuce jde poté do celého světa. (Král 2023, Passinger 1997, Vaško 2017)

Na základě porovnání vybraných vzorků dřeva listnáčů, které budou podrobeny chemické analýze, bude možné lépe vytipovat svým strukturním a chemickým složením nejvíce podobné dřeviny, které by kanadský javor mohly v tomto směru nahradit. Nebo naopak, neuspokojivé výsledky mechanických vlastností některého lepeného lamelového dřeva skateboardových desek (Sýkora, M. 2024), bude možné díky těmto výsledkům odůvodnit a vysvětlit. (Kürschner 2005, Ligocký 2017, Passinger 1997)

2 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem této diplomové práce je analyzovat obsah hemicelulóz v listnatých dřevinách, které mohou být původem dobrých mechanických vlastností. V práci bude porovnáván kvantitativní a kvalitativní podíl polysacharidické části kanadského javoru (*Acer saccharum*) se dřevem pěti lokálních listnatých dřevin. Vybranými dřevinami jsou konkrétně buk lesní (*Fagus sylvatica*), bříza bělokorá (*Betula pendula*), jasan ztepilý (*Fraxinus excelsior*), javor klen (*Acer pseudoplatanus*) a jilm horský (*Ulmus glabra*). Experiment má odhalit, zda by bylo možné z hlediska chemického složení dřeva kanadského javoru ve sportovním vybavení s požadavkem na určité fyzikálně-mechanické vlastnosti nahradit dřevem z lokálních listnatých dřevin.

Mezi dílčí cíle této diplomové práce a pro komplexní zhodnocení chemického složení vybraných vzorků dřeva patří také:

- stanovení obsahu holocelulózy
- stanovení Seifertovy celulózy
- stanovení α -celulózy
- stanovení extraktivních látek rozpustných ve směsi aceton-toluen
- stanovení obsahu ligninu.

Na základě výše uvedených analýz bude možné zhodnocení hemicelulóz provést spolehlivě a komplexně i s ohledem na další složky dřeva.

3 LITERÁRNÍ REŠERŠE

Lesy jako takové jsou velmi důležitá část přírody, mají nezaměnitelný význam pro systém fungování zvířat, rostlin a řady dalších organismů. Za základní složky lesa jsou považovány stromy, které mimo zastávání funkce biologické i plní důležitou funkci jakožto zdroj surovin. V historii se dřevo využívalo na výrobu nářadí, člunů, a především na stavby domů. Využívalo se však i ke spalování pro získání energie. Průmyslová odvětví chemického zpracování dřeva se začala rozvíjet už v roce 1801, kdy byl sestaven první průmyslový papírenský stroj. V tuto dobu bylo zjištěno, že vlákna celulózy zastávají významnou roli v mechanických vlastnostech buničiny, a od té doby došlo k výraznému rozvoji papírenského průmyslu. (Biermann 1996)

Obnovitelný zdroj, za který je dřevo považováno, má svým způsobem šanci nahradit produkty na bázi ropy a jiných nerostných surovin. Při zdokonalení zpracování dřeva je důležité myslet na to, že všechny složky dřeva lze využít. Například dřeviny s vyšším podílem ligninu, zvláště pak listnaté dřeviny, se využívají pro výrobu ohýbaného nábytku a všude tam, kde je třeba vyšší ohybová pevnost. Dřevo je hojně využíváno i dnes z hlediska udržitelnosti a ekologičnosti. (Skogsindustrierna 2017)

Z hlediska využití je důležité znát chemické složení dřeva, aby mohly být navrženy technologické postupy a další procesy zpracování s ohledem na jednotlivé zastoupení složek ve dřevě, resp. s cílem jejich konkrétního získání v požadované kvalitě. Díky znalosti chemického složení dřeva lze zároveň i částečně předpokládat jeho vlastnosti, příp. si lze odvodit představu očekávaného chování. (Urban 2015)

3.1 CHEMICKÉ SLOŽENÍ DŘEVA

Distribuce základních složek dřeva v buněčných stěnách

Buňky dřeva sekundárního xylemu, jako jsou tracheidy u jehličnatého dřeva a libriformní vlákna a cévy u listnatých dřevin, jsou tvořeny primární buněčnou stěnou (P) a vrstvami sekundární buněčné stěny značenými jako S1, S2 a S3. Primární buněčná stěna je vystavěna jako první v průběhu biosyntézy. Sekundární buněčná stěna představuje objem dřevného materiálu. Spojovací prvek pro tyto dvě stěny se nazývá střední lamela (SL). Buněčné stěny (Obr. 1) jsou složeny z kombinací polymerů a nízkomolekulárních sloučenin, dohromady tyto složky tvoří složité síť. Extraktivní látky, pryskyřice, některé mastné kyseliny, terpeny nebo steroly jsou nazývány jako nízkomolekulární sloučeniny. Nesmíme

však zapomenout na malou anorganickou část, která zaujímá asi 0,5 % a je tvořena prvky jako je hořčík, vápník, křemík a draslík.

Hlavní funkci zastupují dřevní polymery organického původu, které se rozdělují na tři základní skupiny: lignin, celulózu a hemicelulózy. Všechny tyto hlavní složky ovlivňují vlastnosti dřeva. Tyto látky jsou ve dřevě zastoupeny v poměru přibližně 41–45 % celulózy, 25–35 % hemicelulózy a 20–30 % ligninu pro listnaté dřeviny. V případě jehličnanů se ve dřevě vyskytuje o něco větší zastoupení celulózy a ligninu, a naopak méně hemicelulóz. (Yogalakshmi a kol. 2022, Fengel a Wegener 2003, Timell 1967, Sjöström 1993, Zeidler 2021)



Obrázek 1 Stavba buněčné stěny (Zdroj: Bernardová, 2020)

Chemická syntéza dřevných buněk začíná vytvářením primární buněčné stěny, kde hemicelulózy, pektin a celulózy tvoří síť. Nastává rozšíření buňky na konečnou velikost a dále začíná syntéza sekundární buněčné stěny. Skládání základu buněčné stěny má na starost celulóza a hemicelulózy. Lignin se začíná tvořit v prostorech mezi živými buněčnými stěnami ve střední lamelle mezi vybudovanou celulózou a hemicelulózou. Po zformování poslední vrstvy sekundární buněčné stěny (S3) se děje zpravidla většina lignifikace. Chemická syntéza veškerých složek buněčné stěny není však zcela vysvětlena. (Kumar a kol. 2015)

Většina dřeva je tvořena sekundární buněčnou stěnou, která má charakter tuhého a pevného materiálu, který zároveň ve dřevě umožňuje dobré vedení vody. Ve dřevě jehličnanů je sekundární buněčná stěna tvořena hemicelulózami zejména typu acGM (O-acetyl-glukomannan) a AGX (Arabino-4-O-methylglukuronoxylan), v listnatých dřevinách jsou přítomny acGX (Arabino-4-O-methylglucuronoxylan) a acGM (O-acetyl-glukomannan). Jehličnaté a listnaté dřeviny se od sebe liší strukturou z hlediska hlavních

monosacharidů – v listnácích jsou zastoupeny především xylany, v jehličnanech pak glukomannany. V neposlední řadě se hemicelulózy liší také různými bočními skupinami. Boční skupiny brání hemicelulózám v pravidelném uspořádání, čímž brání krystalizaci a zároveň zlepšují rozpustnost. Strukturální charakteristiky hemicelulóz působí na jejich biologické funkce. Role hemicelulóz v sekundární buněčné stěně má dopad na nekovalentní interakci, to představuje spojení celulóзовých mikrofibril a pracuje jako spojovací článek mezi ligninem a celulózou.

Hemicelulózy kovalentně interagují s ligninem, jejich acetylace je navíc předpokladem i nekovalentního vzájemného působení. Řetězce hemicelulóz se mohou přizpůsobit tak, aby byly zároveň kompatibilní s celulóзовým povrchem. (Hansen a Björkman 1998; Pawar a kol. 2013)

Variabilita chemického složení dřeva závisí na:

- Druhu dřeviny a jejím genetickém původu
- Stáří stromu
- Místě odběru vzorku v horizontálním i vertikálním směru kmene – jádro, běl, jarní a letní dřevo, kořeny, větve, kůra
- Ročním obdobím
- Klimatických podmínkách
- Lokalitě, ze které dřevo pochází
- Zdravotním stavu stromu (Machová 2012)

3.2 POLYSACHARIDICKÉ SLOŽKY DŘEVA

Přírodní původ sloučenin zvaných sacharidy má podstatný význam ve stavbě dřeva. Jedna z hlavních funkcí sacharidů je ta, že jsou základním stavebním materiálem ve flóře nebo se využívají jako zdroj energie pro živočichy i pro rostliny. Sacharidy vznikají v zelených rostlinách během fotosyntézy.

Sacharidy lze obecně dělit na:

- Monosacharidy – nerozložitelné hydrolýzou na jednodušší sacharidy
- Disacharidy – složeny ze 2 monosacharidů
- Oligosacharidy – obsahující 2 až 10 monosacharidů

- Polysacharidy – z více než 10 monosacharidů, jejichž relativní molekulová hmotnost může mít vysoké hodnoty (až $> 10^6$)

Výskyt sacharidů je v podstatě ve všech buňkách. V sušině rostlinných buněk bývá okolo 85–90 %. V živočišných buňkách nalezneme pouze asi 3 %. Ve fungující živé přírodě mají sacharidy důležitý význam. Jednou z velice důležitých funkcí je tvorba zdrojů energie pro heterotrofní organismy – vytváří buněčné palivo. Dále se sacharidy využívají jako zdroj uhlíku pro sloučení buněčných složek a vytváří náhradní podobu chemické energie jako je glykogen nebo například škrob. V neposlední řadě jsou v podobě výztužných makromolekul přítomné v pletivech, tkáních a buňkách. (Břížďala 2022, Kačík a Jurczyková 2020)

Monosacharidy jsou heterocyklické, nejčastěji pěti- až šestičlankové sloučeniny s kyslíkovým atomem v cyklu. Pokud máme jednotku s pěti molekulami uhlíkových atomů, hovoříme o pentózanech, pokud má jednotka šest uhlíkových atomů, jedná se o hexózy. Můžeme však mít jen tři uhlíkové atomy v molekule, kdy pak cykly nazýváme tetřozy, avšak můžeme mít naopak i větší obsah uhlíků v molekulách jako jsou nonózy nebo heptózy. Tyto skupiny molekul jsou ovšem spíše vzácnější. Monosacharidové molekuly zahrnují vždy hydroxylové skupiny. Dělení monosacharidů je možné podle obsahu skupiny aldehydické nebo ketonové, a to na aldózy a ketózy (Obr. 2 a 3).

Do skupiny monosacharidů řadíme i glycerinaldehyd, ze kterého později odvozujeme jakékoli jiné monosacharidy. Glycerinaldehyd nemá však možnost svojí strukturou vytvářet cyklické struktury, nicméně slouží k odvození sestav sacharidů.

Asymetrický uhlík, který je přítomen v molekulách, může ze sacharidů utvářet formy levotočivé nebo pravotočivé, podle tohoto posouzení značíme řady sacharidů L- a D-. Řady typu L- mají na asymetrickém uhlíku navázanou hydroxylovou skupinu vlevo, řady typu D- mají na tomto uhlíku hydroxylovou skupinu vpravo.

Nejvíce zastoupenými monosacharidy v přírodě jsou aldopentózy a aldohexózy. Mezi aldopentózy řadíme 2 – deoxy-D-ribózu a D-ribózu. Do aldohexóz řadíme D-galaktózu, D-glukózu a D-manózu. Z ketóz se nejčastěji nachází D-fruktóza. (Břížďala 2022, Kačík a Jurczyková 2020)

Jeden z nejvíce rozšířených přírodních monosacharidů je D-glukóza, kterou lze objevit ve sladkých plodech, v krvi živočichů a dále například v medu. Výroba glukózy spočívá v enzymatické nebo kyselé hydrolyze škrobu. Množství energie, které je glukóza schopna poskytnout pro fungování organismů, je založena na metabolických procesech štěpení. (Kačík a Jurczykova 2020)

Polysacharidy vznikají spojením více než deseti monosacharidových jednotek, obvykle jsou tvořeny až několika stovkami jednotek. Vznikají spojováním monosacharidů za současného odštěpení vody. Polysacharidy tvořené shodnými monosacharidickými jednotkami nazýváme homopolysacharidy, v případě rozdílných jednotek v makromolekule se jedná o heteropolysacharidy.

Rozpustnost polysacharidů ve vodě je zpravidla velmi nízká až nulová, eventuálně ve vodě dochází k bobtnání. Polysacharidy se nacházejí nejvíce ve formě řetězců nebo helixu. V přírodě nalezneme široké uplatnění polysacharidů např. ve funkci stavebních nebo zásobních látek. (Břížďala 2022, Kačík a Jurczykova 2020)

Zásoba chemické energie, kterou tvoří právě zásobní polysacharidy, se formuje v živých organismech; tuto energii je možné uvolnit jejich odbouráním. Polysacharidy se nachází ve všech živých typech organismů. Nalezneme je v játrech a svalech živočichů ve formě glykogenu, v hlízách rostlin ve formě škrobu a inulinu a v mikroorganismech ve formě mananu a dextranu. Nejvýznamnější je z hlediska technologického, fyziologického i ekonomického škrob, který se nachází v podobě zrnků, jež jsou umístěna v cytoplazmě buněk listů, kořenů a semen. Škroby nejsou jednotnou látkou, avšak jsou směsí dvou polysacharidů - amylopektin a amyulóza. Amylopektinu je přibližně 80 % a amyulózy zhruba 20 %. V různých druzích rostlin se tento polysacharidový poměr lehce mění.

Polysacharidy, které můžeme nazývat stavební, zpevňují pletiva rostlin, buněčné stěny mikroorganismů a tkáně živočichů. Zřetel je brán na pružnost a pevnost, které stavební polysacharidy zajišťují. Za stavební jednotky ve dřevě a obecně v rostlinách považujeme celulózu a hemicelulózu. (Kačík a Jurczykova 2020)

3.2.1 HOLOCELULÓZA

Pojmenování holocelulóza vzniklo pro označení produktu delignifikace dřeva ze vzorku v roce 1933, který užili Ritter a Kurth. Metoda pro delignifikaci byla od roku 1921 zdokonalována a modifikována, aby byla izolovaná holocelulóza získána v co nejvyšší kvalitě.

Holocelulóza se skládá z celulózy, hemicelulóz a polyuronových kyselin. Po delignifikaci by celulóza i hemicelulózy měly být zachovány ve stejné formě v jaké se nalézají ve dřevě. Bezchybná delignifikace by měla mít účinky pouze na lignin, avšak ne na polysacharidy. Metody na ideální delignifikaci nejsou zatím známy. Holocelulózu, která již prošla procesem izolace, můžeme zhodnotit dle množství zbytkového ligninu, podle úbytku polysacharidů, především hemicelulózy, a hydrolytické a oxidační degradace celulózy. Všechna tato kritéria by měla dosahovat co nejnižších hodnot.

V holocelulóze, s výjimkou hemicelulóz a celulózy, můžeme také zjistit přítomnost polyuronových kyselin. Chemicky se polyuronové kyseliny odlišují od hemicelulóz tím, že obsahují acetylové a karboxylové skupiny, opomenout nelze ani methoxylové skupiny. Využití holocelulózy je především z hlediska stanovení kompletního podílu polysacharidů v lignocelulóзовých materiálech. (Čunderlík 2009, Kačík a Jurczyková 2020, Pospíšil 2017)

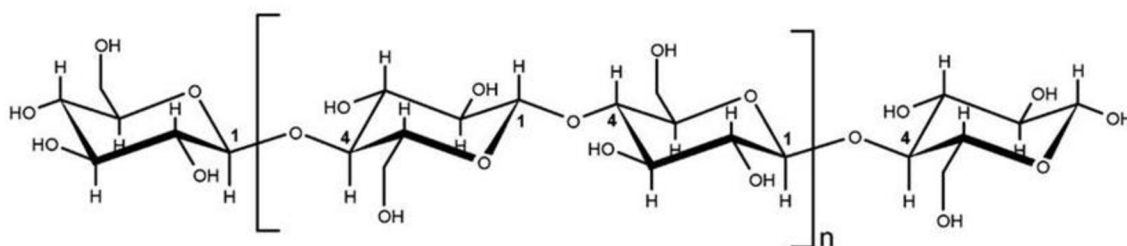
3.2.1.1 Izolace holocelulózy

Metody stanovení holocelulózy spočívají v delignifikaci kyselinou peroxyoctovou nebo chloritanem sodným v kyselině octové. Další možností je chlorace obsahující střídavou extrakci horkými alkoholovými roztoky organických alkálií. Delignifikace chloritanem je nejvíce využívaná metoda v současnosti, protože práce s chloritanem je snadná a degradace sacharidů skoro nepozorovatelná při citlivých podmínkách. Podíl zbytkového ligninu v holocelulóze je při této metodě zanedbatelný. (Kačík a Jurczyková 2020)

3.2.2 CELULÓZA

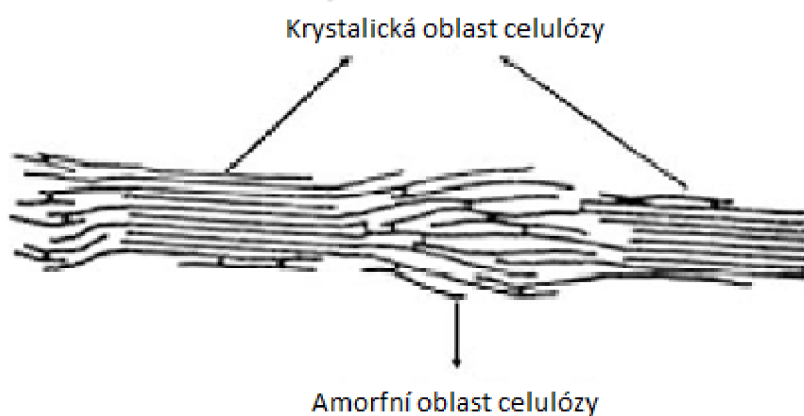
Celulóza je velmi důležitou organickou makromolekulou na Zemi, představuje asi 50 % množství dřevní hmoty. Polysacharid, kterým celulóza je, sestává z glukopyranosových jednotek spojených v polohách 1→4 β-D-glykosidovou vazbou.

Struktura celulózového řetězce je zobrazená na obrázku 4:



Obrázek 4 Celulóza (Zdroj: Lederleitner a kol. 1990)

Vodíkové vazby intermolekulární a intramolekulární s Van der Waalsovými silami společně působí mezi celulózovými řetězci a zajišťují jejich pojení do nadmolekulových celků. Zároveň vytváří stabilní celulózové mikrofibrily. Nadmolekulová struktura celulózy vytváří krystalické oblasti, jejichž podíl v nativní celulóze je až 70 %. Méně uspořádané oblasti se označují jako amorfnní. Krystalická a amorfnní celulóza je zobrazena na obrázku 5. Celulóza I je jako jediná syntetizována v přírodě a je to krystalická celulóza, která může být tvořena různými polymorfy. Celulóza I může mít dvě formy, jednu α (triklinické uspořádání) a druhou β (monoklinické uspořádání). Celulóza α se více vyskytuje v bakteriální celulóze, zatímco β dominuje ve dřevě. Vyšší krystalinita celulózy zajišťuje dřevu pevnost. (Bergensträhle a kol. 2010, Moon a kol. 2011, Fengel a Wegener 2003, Mašek 2007)



Obrázek 5 Krytalická a amorfnní oblast celulózy (Zdroj: Visakh a Thomas 2010)

3.2.2.1 Izolace celulózy

Celulóza se nedá odloučit v čistém stavu žádnou izolační metodou. Lze vyloučit pouze znečištěný preparát. α -celulóza, β -celulóza a γ -celulóza, které se vyskytují ve dřevě, se liší rozpustností v roztocích o různých koncentracích. α -celulóza se nerozpouští v 17,5% a 18% vodném roztoku hydroxidu sodného, toto stanovení je dále popsáno v experimentální části. β -celulóza se ve vodném roztoku NaOH rozpouští a zpětně se uvolňuje po okyselení a v neposlední řadě γ -celulóza, která setrvává i po okyselení v roztoku. α -celulóza z chemického hlediska zahrnuje i nepatrné množství hemicelulóz. Rozkladem celulózy vzniká β -celulóza, která se jinak ve dřevě nevyskytuje, a γ -celulóza sestává z hemicelulóz. (Adams a Bishop 1953, Kačík a Jurczykova 2020)

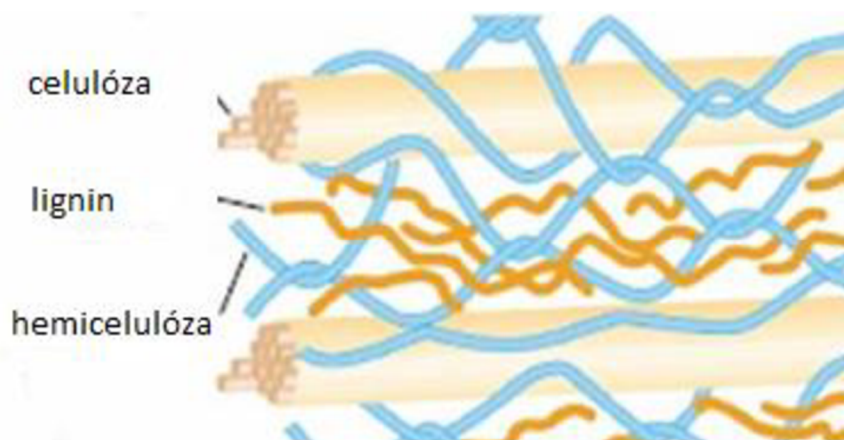
Stanovení celulóz probíhá metodami, jako je přímá izolace ze dřeva, totální hydrolyza dřeva, stanovení α -celulózy nebo holocelulózy a určení zformovaných sacharidů, nebo oddělením hlavních hemicelulóz a zůstatkového ligninu z holocelulózy.

Stanovení celulózy přímou izolací celulóz ze dřeva probíhá pomocí dvou metod, z čehož jedna je popsána v experimentu jako Seifertova metoda, a druhá metoda je Kürschner-Hofferova. Celulóza podle Kürschner-Hoffera se stanovuje pomocí acetylacetonu, dioxanu, kyseliny chlorovodíkové a methanolu. (Adams a Bishop 1953, Kačík a Jurczykova 2020) Rozdíl v těchto metodách je následující: Seifertova metoda je dnes považována za nejpřesnější metodu izolace celulózy a poskytuje skoro totožné množství obsahu celulózy jako pokročilá instrumentální chromatografická metoda (HPLC). Navíc tato celulóza obsahuje minimální množství necelulóзовých látek. Při izolaci celulózy podle Kürschner-Hoffera se rozpouští lignin a výsledkem je vzorek obsahující celulózu s vyšším podílem hemicelulóz. Výtěžek Kürschner-Hofferovy celulózy je tedy vyšší i přesto, že doba izolace je kratší než u metody Seifertovy. (Adams a Bishop 1953, Kačík a Jurczykova 2020)

3.2.3 HEMICELULÓZY

Hemicelulózy jsou považovány za heterogenní polysacharidy, jež se vyskytují v rostlinách a dřevě. Hlavní řetězec je složen ze sacharidů s vedlejšími rozvětvenými skupinami. To jsou například acetylové skupiny nebo uronové kyseliny. Skupiny navázané na hlavní řetězec jsou dobře rozpustné ve vodných roztocích NaOH a KOH (hydroxidu sodného a hydroxidu draselného). Nejvíce zastoupené hemicelulózy ve dřevní hmotě jsou xylany a glukomanany, které jsou součástí sekundární buněčné stěny. Hemicelulózy

zajišťují dřevu pružnost. Schéma dřevní hmoty se znázorněním začlenění hemicelulóz ve struktuře je zobrazeno za obrázku 6. (Scheller a Ulvskov 2010, Timell 1967, Fengel a Wegener 2003)

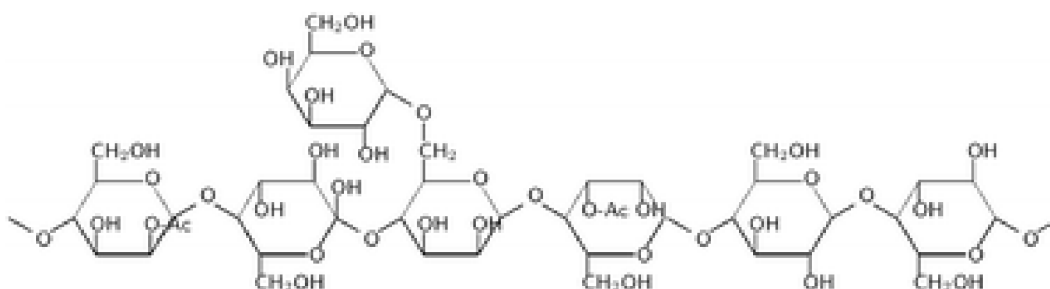


Obrázek 6 Schéma dřevní hmoty skládající se ze tří hlavních částí (Zdroj: Lederleitner a kol. 1990)

Použití hemicelulóz a jejich vlastnosti jsou závislé na délce řetězců, acetylaci a stupni rozvětvení. Všechny hemicelulózy nejsou extrahovatelné ve vodě, proto se častěji extrahují roztoky hydroxidu sodného nebo draselného. Rozpustnost je zaznamenána v kapalném amoniaku nebo dimethylsulfonidu. (Kačík a Jurczyková 2020)

Glukomanany

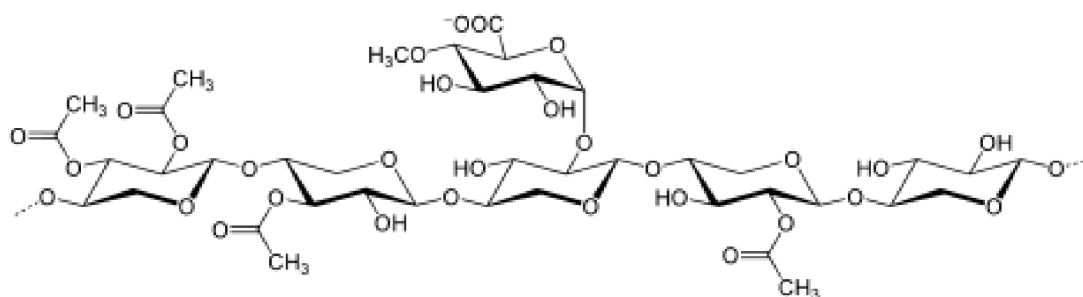
Glukomanany jako takové se vyskytují v severských jehličnatých dřevinách, například v borovici lesní (*Pinus sylvestris*) nebo ve smrku ztepilém (*Picea Abies*). Tyto jehličnany obsahují O-acetyl-galactoglucomannan (acGGM) (Obr. 7), který představuje asi 20 % suchého dřeva. Hlavní řetězec glukomananů se skládá z D – glukopyranosylových a β -(1→4)-vázaných D – mannopyranosylových zbytků. (Willför a kol. 2003)



Obrázek 7 O-acetyl-galactoglucomannan (Zdroj: Kusema a kol. 2013)

Xylany

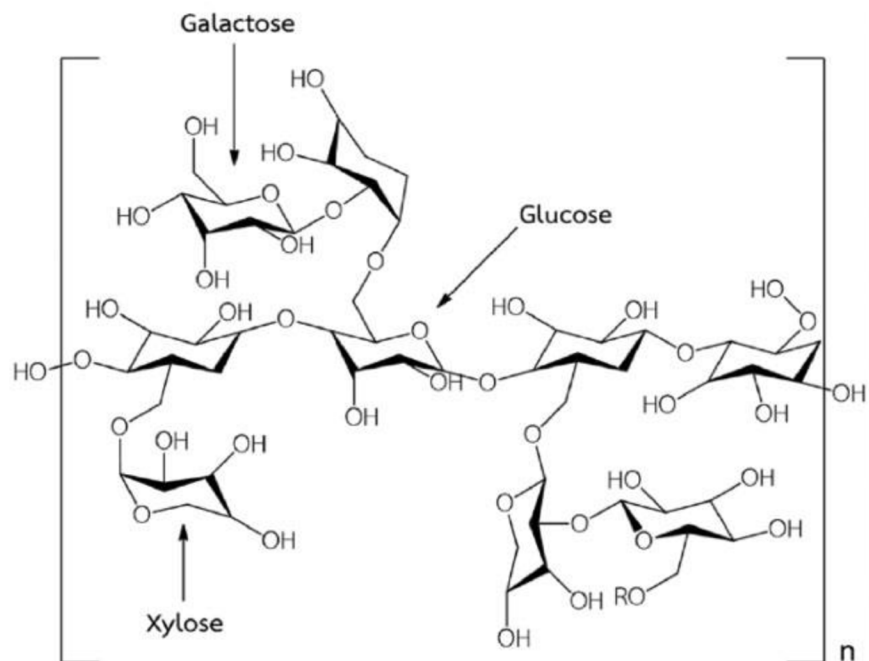
Druhým nejvíce zastoupeným polysacharidem na Zemi jsou xylany. Tento typ hemicelulózy je v mnoha skupinách různých trav a v listnatých i jehličnatých dřevinách. V dřevinách se nachází různé druhy xylanů s rozmanitou strukturou. Tyto struktury se odlišují různými bočními řetězci. Ve dřevinách listnatých a jehličnatých stromů se od sebe liší strukturou i množstvím, ve kterém se ve dřevě nachází. V listnatých dřevinách (Obr. 8), jako je například bříza (*Betula pendula* a *Betula pubescens*), tvoří O-acetyl-4-O-methylglukuronoxylanu 20-30 % suché hmotnosti dřeva. Jehličnaté dřeviny mají vyšší podíl kyseliny 4-O-methylglukuronové, avšak jako hlavní hemicelulóзовou složku u nich bereme glukomanan. (Timell 1967; Scheller a Ulvskov 2010, Kačík a Jurczyková 2020)



Obrázek 8 Xylan v listnatých dřevinách (Zdroj: Wikipedia contributors 2009)

Xyloglukany

Xyloglukany (Obr. 9) jsou jednou ze skupin hemicelulóz, které při bližším posouzení nalezneme z velké většiny v primární buněčné stěně. Hlavní řetězec xyloglukanů sestává z β – (1-4) spojených jednotek glukózy, ty jsou substituovány α – (1-6) navázané xylózy na tři po sobě jdoucí jednotky glukózy a tyto jednotky jsou následovány jednou nesubstituovanou glukózou. V listnatých dřevinách zastupují asi 20 % primárních buněčných stěn a v jehličnatých dřevěch zaujímá asi 10 %. Podíl primární buněčné stěny je v porovnání se sekundární stěnou malý, což má za následek nízký celkový výskyt xyloglukanu. (Ebringerová a kol. 2005, Scheller a Ulvskov 2010)

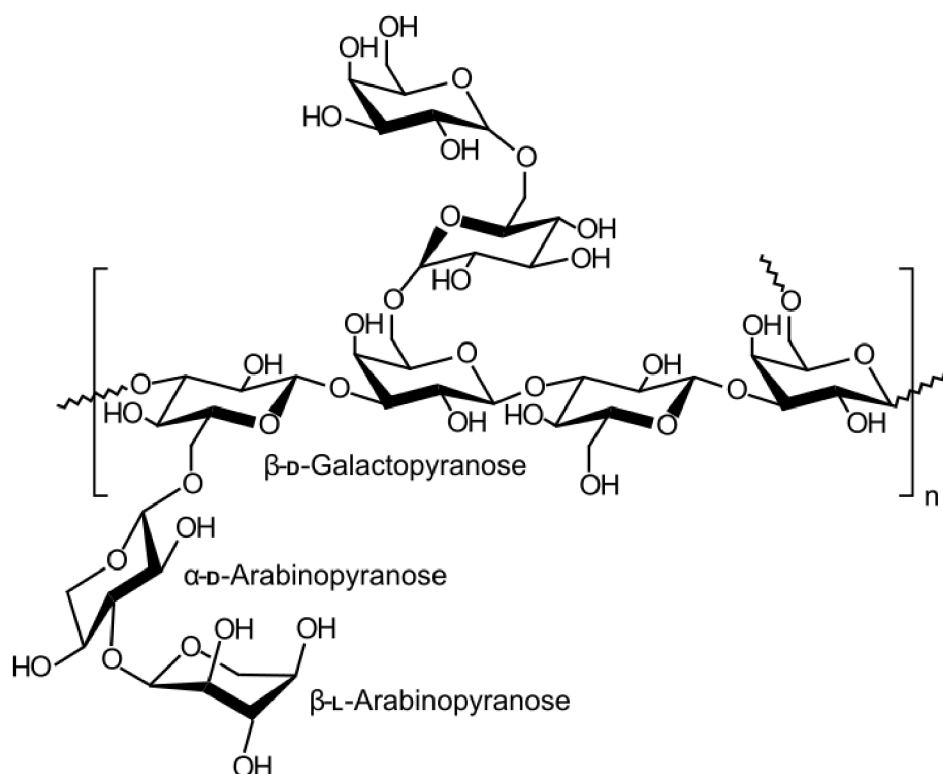


Obrázek 9 Xyloglukany (Zdroj: Songtipia a kol. 2020)

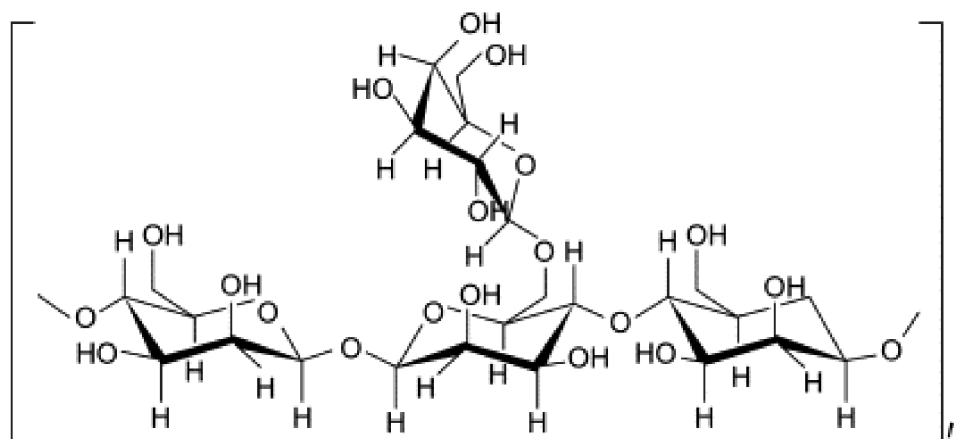
Příbuzné polysacharidy

Malé podíly polysacharidů hodnocených jako hemicelulózy obsahují jak jehličnaté, tak listnaté dřeviny. Jsou to například β -(1→4) vázané galaktany s různými postranními skupinami, které jsou součástí reakčního dřeva. V jehličnatých dřevinách, konkrétně v modřínovém dřevě, je hlavní hemicelulózou arabinogalaktan (Obr. 10), ten tvoří přibližně 10–15 % hmotnosti v suchém stavu. Pektiny jsou dalším z příbuzných polysacharidů s analogickou strukturou jako hemicelulózy. Neposlední příklad jsou semena trnovníku akátu, kde se nachází galaktomanany (Obr. 11) a dále glukomanany v hlízách zmijovce indického.

Jedná se o zásobní polysacharidy a ve srovnání se dřevem mají vysokou molekulovou hmotnost hemicelulóz. (Fengel a Wegener 2003, Ebringerová a kol. 2005)



Obrázek 10 Arabinogalaktan v jehličnatých dřevinách (Zdroj: Wikipedia 2016)



Obrázek 11 Galaktomanan v listnatých dřevinách (trnovník akát) (Zdroj: Nasrollahzadeh a kol. 2021)

3.2.3.1 Izolace hemicelulóz

Hemicelulózy je velmi náročné extrahovat v polymerní formě, ve které se nacházejí, ve vysokých výtěžcích. Dřevo je pevný biokompozitní materiál, kde polymery vytváří komplikovanou síť, a při izolaci potřebují být odděleny od sebe. Oddělování mnohdy zahrnuje aplikaci chemikálií, je však možné využít enzymy. Problémem enzymů je jejich nelehká dostupnost. Podmínky ke stanovování musí být alkalické, ovšem u vysokého pH je

u hemicelulóz vyšší citlivost na chemickou degradaci alkalickou hydrolyzou a odlupování oproti celulóze, která je díky vyššímu krystalickému podílu odolnější. Odlupování je poslední stádium degradace, kdy jeden sacharid v modifikované formě je náhle odstraněn z redukčního konce. Následek odlupování je pozvolný pokles molekulové hmotnosti, který má i významný vliv na výtěžek. (Wang a kol. 2015, Sjöström, 1993)

Alkalická hydrolyza je další možnost mechanismu degradace sacharidů při vysokém pH a zvýšených teplotách. Během této reakce jsou glykosidické vazby štěpeny kdekoli v polysacharidickém řetězci. Děj vede k výraznému ovlivnění molekulové hmotnosti a vytváření nových redukčních konců. (Ballou, 1954; Gellerstedt, 2009)

Jedna z dalších alternativ je přidání oxidačního činidla zvaného polysulfid a redukčního činidla zvaného dithioničitan sodný. Změna koncentrace přidávaných látek má výrazný vliv na optimalizaci výtěžku sacharidů. Zvýšená teplota ve vodě stačí k ovlivnění reakce hemicelulóz a je schopna způsobit hydrolyzu acetylových skupin. Tvorba kyseliny octové snižuje pH v systému a může vyvolat autohydrolyzu. Kyselé podmínky ukazují na štěpení glykosidických vazeb kostry. Reakce tvorby kyseliny octové může být potlačena užitím pufrovaného vodného systému. Zlepšení extrakce hemicelulóz nastává za podmínek využití předběžné extrakce dřevěných třísek vařením. Následujícím postupem pro extrakci frakce bohaté na xylan je extrakce louhem za studena, po které následuje ultrafiltrace po vaření. (Wang a kol. 2015, Veguta a kol. 2017, Song a kol. 2011)

Mnoho studií, které pojednávají o extrakci hemicelulóz, uvádějí, že stále zůstává problémem extrahovat polymery s vysokými výtěžky, aniž by došlo k rozsáhlé degradaci. Mohou být využity doporučené techniky, jako je předextrakce horkou vodou, ale je třeba vzít v úvahu i další faktory ovlivňující tento proces, jako jsou investiční náklady, proveditelnost nebo účinnost. (Sixta a Schild 2009, Yoon a kol. 2008, Wang a kol. 2015)

V současné době nejvíce užívané pokročilé instrumentální metody k analýze hemicelulóz (GC a HPLC) jsou popisovány níže v samostatné kapitole 3.5 Chromatografie.

3.3 POLYAROMATICKÉ SLOŽKY DŘEVA

3.3.1 LIGNIN

Další látkou důležitou ve dřevě je polymer zvaný lignin. Jeho struktura se skládá z alifatických a aromatických složek. Tyto složky se podílejí na tvorbě dřevních vlastností buněčné stěny. Složení ligninu obsahuje několik odlišných monolignolů. Nejčastěji se nachází p-kumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol (obr. 12). V dřevě listnatého

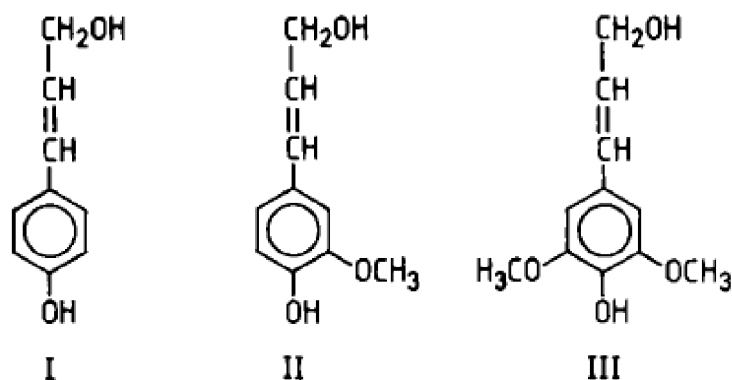
dřeva je dominantní sinapyalkohol, resp. tzv. syringylová jednotka vznikající jeho polymerací. Lignin tvoří kovalentní vazby s polysacharidy buněčných stěn, vytváří tak lignino-sacharidové soubory.

Původně se předpokládalo, že lignin zastává funkci inkrustu celulózy, avšak reálně plní funkci organické součásti této jednotky. Stárnutím ligninu ve dřevě se stává dřevo odolnější vůči mechanickému poškození, množství této látky v tkáních se zvyšuje. Zároveň nesmíme zapomínat na to, že dřevo s vyšším obsahem ligninu ve tkáních je méně propustné pro živiny, vodu a metabolity. Navíc lignin působí jako látka ochranná, která zabraňuje vstupu mikroorganismů, případně u některých chemicky zamezuje aktivitě těchto mikroorganismů.

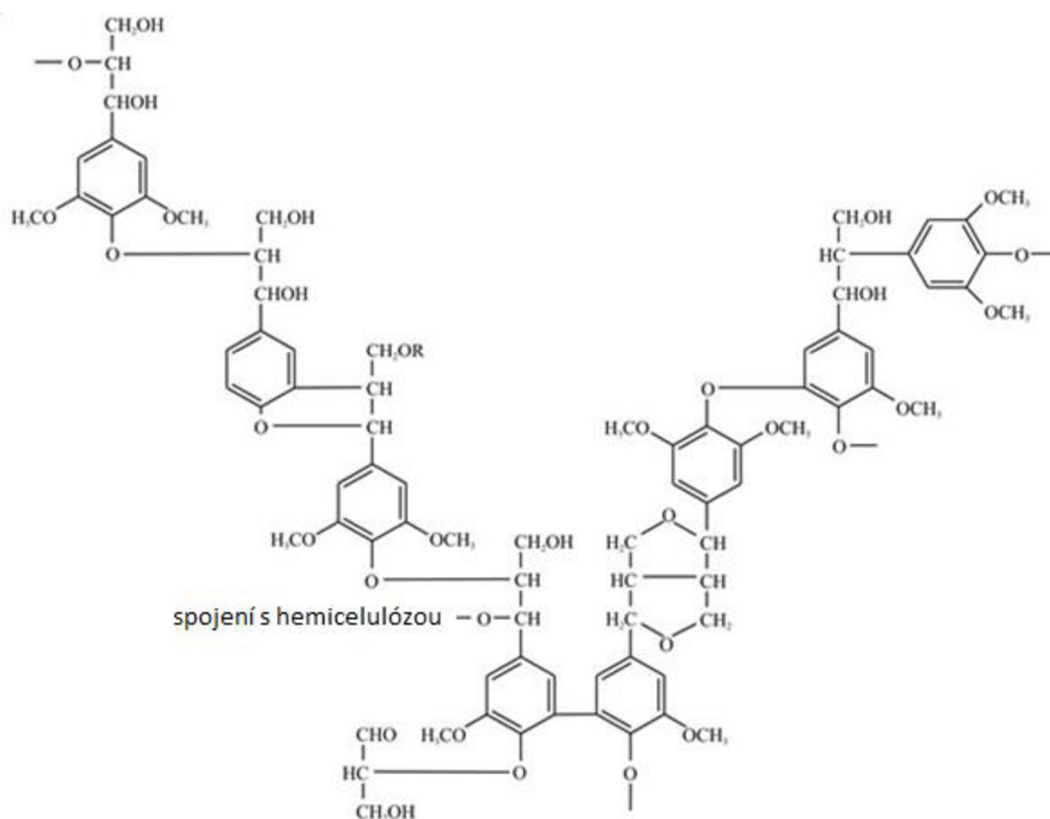
Obsah ligninu závisí na druhu dřeva. Lignin je považován za nejrozšířenější aromatický polymer, přičemž dřevo obsahuje 15–40 % ligninu. Chemické vlastnosti ligninu se využívají při zpracování biomasy, kdy se z produktů vylučují aromatické látky, které se pak dále využívají například v chemickém průmyslu. (Berghlund 2018, Fengel a Wegener 2003, Kačík a Jurczyková 2020, Mašek 2007)

Základní stavební jednotkou ligninu je fenylypropanová jednotka, která je spojována vazbami C-O-C etherového typu a vazbami C-C do trojrozměrné polymerní sítě. Základní stavební jednotka obsahuje dva základní typy funkčních skupin, a to methoxylové a hydroxylové. Navázání strukturních jednotek má mnoho možností vytváření jednotlivých typů řetězců. V listnatých dřevinách se vyskytuje SG-lignin-syringyl-guajacyl. V jehličnatých dřevinách zaujímá svoji pozici G-lignin-guajacyl. Ostatní nižší rostliny mají lignin ve formě H-lignin-p-hydroxyfenyl.

Lignin nemá opakující se bloky ani pravidelnou strukturu (Obr. 13). (Fengel a Wegener 2003, Kačík a Jurczyková 2020)



Obrázek 12 p-kumaryl alkohol (I), koniferyl alkohol (II), sinapyl alkohol (III) (Zdroj: Fengel a Wegener 2003)



Obrázek 13 Schématický vzorec polymerní struktury ligninu (Zdroj: Moore 2011)

3.3.1.1 Izolace ligninu

Metody, které by bylo možné použít na separaci čistého ligninu v netransformované podobě a bez znehodnocení ligninové makromolekuly, se zatím nepodařilo najít. Zároveň se prozatím nenašla metoda na separaci ligninu, kde je kompletně depolymerizován lignin na monomery. Dochází k sekundárním reakcím (polymeraci a kondenzaci), které rozklad znemožňují.

Lignin je dnes průmyslově nebo laboratorně izolován čtyřmi metodami podle požadovaných konečných produktů. Sulfátový lignin vzniká při výrobě buničiny při sulfátovém varném procesu (Na₂S, NaOH, zásadité pH). Natronový lignin vzniká při výrobě buničiny za natronového a antrachinonového procesu. Produkty vznikající při tomto procesu jsou fenolové pryskyřice nebo jsou tyto produkty využívány jako výživa zvířat. Výhodou tohoto způsobu získávání ligninu je zachování jeho strukturních vlastností. Během sulfátového procesu při výrobě buničiny (CaO, MgO, kyselé pH) dochází ke vzniku lignosulfonanů. Další produkty naleznou své využití při výrobě lepidel, tenzidů, adheziv, dřevotřískových desek a stabilizátorů. Vznik organorozpustného ligninu (organosolv)

probíhá za použití varných roztoků s organickým rozpouštědlem (kyseliny mravenčí, ethanolu, peroxykyseliny, methanolu) a vodou. Výhodou je vyšší čistota, avšak nevýhodou jsou vyšší náklady na technologii a recyklaci rozpouštědel. Vznikající produkty se používají jako barvy, nátěry a laky. (Vostřejš 2020, Jurczyková 2022)

3.3.2 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY

Látky, které označujeme jako doprovodné nebo extraktivní, jsou rozsáhlá skupina chemických sloučenin. Tyto látky lze ze dřeva extrahovat polárními a nepolárními rozpouštědly. Chemické složení a množství těchto látek je určeno stářím dřeviny, lokací, ve které se dřevina nachází, dobou těžby, místem odběru vzorků a důležitou roli má i druh dřeviny. Svou roli ovlivňující složení extraktivních látek hraje struktura a obsah dominantního druhu buněk ve dřevě. Tyto doprovodné látky mají ve dřevě svůj význam, například terpeny, tuky, třísloviny, vosky a některé polyfenoly způsobují odolnost vůči biotickému poškození. Sacharidy, polysacharidy a cukerní alkoholy mají za následek snížení stability vůči biotickým činitelům, neboť jsou metabolity a zásobními látkami. Doprovodné látky zajišťují i další vlastnosti dřeva, jako je barevnost nebo výhřevnost. Tropické dřeviny obsahují poměrně více extraktivních látek než lokální dřeviny.

Stanovení jednotlivých složek ve dřevě je možné, když se odstraní právě tyto doprovodné látky extrakcí. Rozpustnost extraktivních látek je jedno z hlavních kritérií, podle kterého můžeme tyto látky rozdělovat. Dělení extraktivních látek je následující: a) destilující vodní parou, b) rozpustné v organických rozpouštědlech, c) rozpustné v horké a studené vodě. (Kačík a Jurczyková 2020)

Na typu rozpouštědla pak závisí, jaké látky se ze dřeva budou extrahovat, resp. které tak budeme stanovovat:

- Do benzen-ethanolových směsí přechází látky střední polarity-typu aromatické aldehydy, terpenoidy a rostlinná barviva.
- Do toluen-ethanolových směsí se extrahují látky pryskyřičného původu.
- Aceton odstraňuje ze vzorku steroly a mastné a pryskyřičné kyseliny.
- Ethanol zbaví vzorky tříslovin, glykosidů a barviv.
- 1% hydroxid sodný – extrahuje barviva, proteiny, třísloviny, pektiny, hemicelulózy a nízkomolekulární frakce celulózy a ligninu.

- Do horké vody přechází polyfenoly, barviva a nízkomolekulární sacharidy.
- Studená voda extrahuje uronové kyseliny, kyselinu octovou a mravenčí (Dobrovolný 2016, Kubš 2019, Hájková 2023)

3.4 CHROMATOGRAFICKÉ METODY

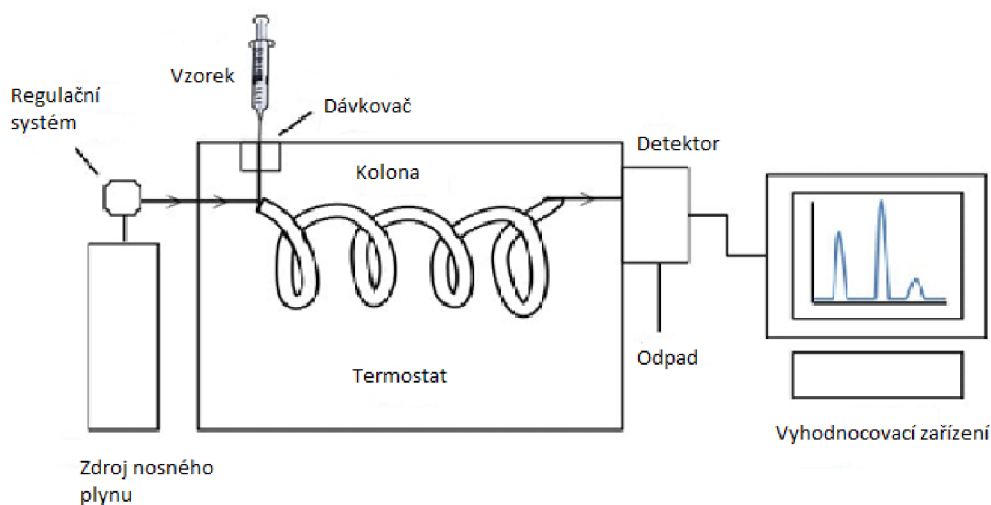
Tyto moderní metody se využívají ke kvalitativnímu a kvantitativnímu stanovení hemicelulóz. Avšak nejen k tomuto se využívá chromatografických metod. Tyto metody se hojně využívají v chemickém průmyslu na stanovení například reakčních směsí, stanovení přísad v polymerech, nebo například na detekci vedlejších produktů nejrůznějších reakcí. (Hartel 2019, Klouda 2003)

3.4.1 PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE (GC-MS)

Metoda plynové chromatografie rozčleňuje a stanovuje kapalné, plynné a pevné látky s bodem varu do přibližně 400 °C. Plynová chromatografie (Obr. 14) je založena v podstatě na rozdělování složek mezi dvě fáze. Jedna je fáze pohyblivá neboli mobilní, druhá fáze je nepohyblivá čili stacionární. V této metodě je jako pohyblivá fáze použit plyn, jinak označován jako nosný, který vzorek unáší kolonou dále. Nepohyblivá fáze je situována v koloně. Kolony dělíme dále na naplňované a kapilární. U naplňovaných kolon máme jako stacionární fázi silikagel, aktivní uhlí nebo například oxid hlinitý. V případě kapilární kolony, se nepohyblivá fáze nanáší na upravenou stěnu kapiláry zevnitř. Ve fázi separace látek do kolony vstupuje nosný plyn. Stanovovaný vzorek je nastříknut do injektoru, který se vyhřívá. Vzorek se poté odpaří a ve formě par je nesen nosným plynem dále. Jednotlivé složky par, které vznikly ze stanovovaného vzorku, kolonou prochází v různých časových úsecích. Detektor, do kterého složky par postupně přicházejí, stanovuje jednotlivé složky v závislosti na čase. Záznam, který z chromatografu vychází, nazýváme chromatogram. (Klouda 2003)

Článek Charakterizace dřeva pyrolýzní derivatizací – plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (Challinor 1995) pojednává o použité metodě GC (plynové chromatografii) ke stanovení polysacharidů u blahovičnicku královského (*Eucalyptus regnans*). Článek Analýza pomocí plynové chromatografie dřevních extraktů ve vzorcích buničiny (Ekman a Holmbom 1989) se zabývá metodou plynové chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektrometrií na stanovení extraktivních látek ze smrku ztepilého (*Picea abies*). Článek Studie izolovaných ligninů v dřevních materiálech (Faix, Meier a

Grobe 1987) se věnuje metodě plynové chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektrometrií, která byla zkoušena na buku lesním (*Fagus sylvatica L.*), smrku ztepilém, bambusu (*Bambus sp.*) a teakovém dřevu (*Tectona grandis L.f.*).



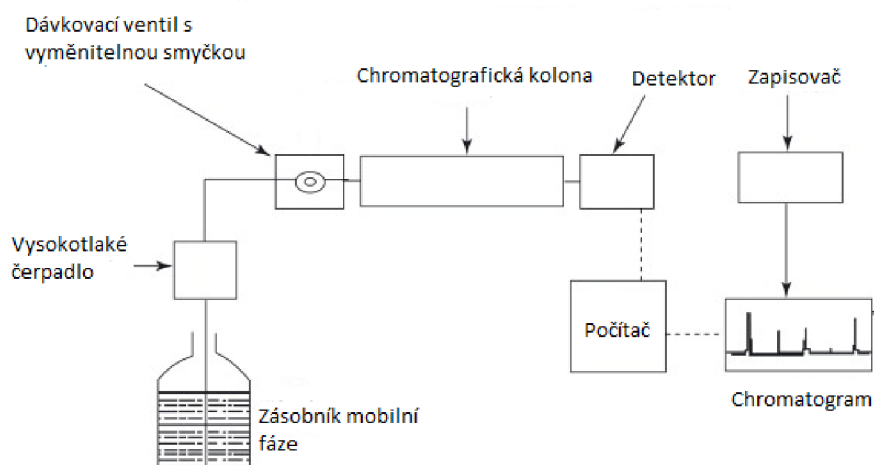
Obrázek 14 Schéma plynové chromatografie (Zdroj: Aryal 2022)

3.4.2 KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE (HPLC)

Metoda kapalinové chromatografie, která byla použita i v experimentu této práce, je využívána pro analýzu méně těkavých organických kapalných či tuhých látek rozpustných v organických rozpouštědlech, v ředěných kyselinách a ve vodě. Metoda funguje na principu separace na základě rozdělování mezi stacionární a mobilní fáze. Místo plynu, jako pohyblivé fáze, se používá kapalina. Tato metoda je ze separačních metod obecně nejvíc využívána. Vzorky jsou aplikovány do pohyblivé fáze dávkovačem. Mobilní fáze transportuje jednotlivé složky vzorků do kolony. V koloně, kterou projdou, jsou poté analyty v mobilní fázi detekovány. Veličiny, které je možné vyhodnotit z detektoru, jsou absorpance, elektrická vodivost, fluorescence a index lomu.

Pro analýzu jednotlivých složek dřeva, a především polysacharidických podílů, vybraných listnatých dřevin v této diplomové práci byla zvolena metoda kapalinové chromatografie (HPLC). Tato metoda slouží ke kvalitativnímu i kvantitativnímu určení jednotlivých sacharidů (galaktózy, arabinózy, glukózy, xylózy, manózy). Ze stejných vzorků bylo provedeno za pomoci HPLC i stanovení obsahu ligninu. Kapalinový chromatograf (Obr. 15) je velmi citlivý na kvalitu kolony. Při měření je zaznamenáván konkrétní čas, během kterého se projeví píky jednotlivých měřených složek vzorků. Výsledkem tohoto měření je chromatogram, který je odezvou detektoru. V chromatogramu je viditelná velikost

píku v závislosti na čase (t). První viditelný z piků je glycerin, poté xylóza, galaktóza, arabinóza a jako poslední manóza. Aby mohlo měření proběhnout správně, nejprve se změří standard, pak až přichází na řadu vzorky. (Klouda 2003)



Obrázek 15 Schéma kapalinové chromatografie (Zdroj: Guerra 2005)

V článku Kompletní analýza dřevních polysacharidů (Antczak a kol. 2013) autoři pojednávají o použité metodě HPLC v souvislosti se stanovením polysacharidů u topolu osikovitého (*Populus tremuloides*) a u jedle ojíňené (*Abies concolor*). Článek Distribuce molekulových hmotností polysacharidů a ligninu extrahovaných z rostlinné biomasy (Kaar a kol. 1991) se věnuje použití metody HPLC při stanovení polysacharidů u višně jednoské (*Prunus × yedoensis*). V článku Stanovení obsahu strukturních látek ve dřevě javoru (Kuroda a kol. 2015) je popsána analýza javoru babyka (*Acer campestre L.*) metodou HPLC.

4 METODIKA

Experimentální část práce se specializovala na analýzu jednotlivých složek dřeva, především však hemicelulóz, resp. monosacharidů. V rámci metodiky jsou nejprve popsány použité materiály v podobě vybraných druhů dřeva lokálních listnatých dřevin, které budou dále po stránce chemického složení porovnávány se dřevem kanadského javoru. V druhé části metodiky jsou uvedeny postupy a metody měření, které byly k analýze vzorků dřeva použity.

4.1 MATERIÁLY

4.1.1 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ

Analýza probíhala na zkušebních vzorcích jednotlivých listnatých dřevin běžně rostoucích na území Evropy (buk lesní, javor klen, jasan ztepilý, jilm horský a bříza bělokorá). Vše se porovnávalo s taktéž stanovovaným kanadským javorem. Charakteristika těchto dřevin je uvedena v Tab. 1.

Tabulka 1 Přehled analyzovaných dřevin (Team 2024, Zeidler 2012)

<i>dřevina</i>	<i>uspořádání pórů</i>	<i>jádro</i>	<i>viditelnost dřeňových paprsků</i>	<i>barva</i>	<i>hmotnost, tvrdost</i>	<i>další znaky</i>
Javor kanadský (<i>Acer saccharum</i>)	roztroušeně	ne	R	světle bílá až krémová	středně těžké, tvrdé	stálá barva s minimálními odchylkami
Javor klen (<i>Acer pseudoplat.</i>)	roztroušeně	ne	R	bílá nebo narůžovělá	středně těžké, středně tvrdé	lesklé
Buk lesní (<i>Fagus sylvatica</i>)	roztroušeně	ne	P, R, T	narůžovělá	středně těžké, tvrdé	možný výskyt nepravého jádra
Bříza bělokorá (<i>Betula pendula</i>)	roztroušeně	ne	R	žlutobílá	středně těžké, středně tvrdé	výskyt dřeňových skvrn
Jasan ztepilý (<i>Fraxinus excelsior</i>)	kruhovitě	ano	R	jádro šedohnědé, běl bílá	středně těžké, tvrdé	jádro se vytváří v pozdějším věku
Jilm horský (<i>Ulmus glabra</i>)	kruhovitě	ano	R	jádro žlutohnědé až temně hnědé, běl nažloutlá	středně těžké, středně tvrdé	v letním dřevě světlé vlnky

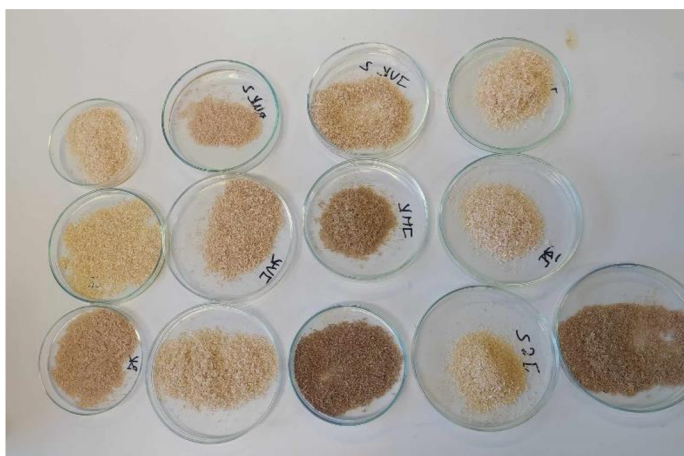
Pozn.: R – radiální řez, P – příčný řez, T – tangenciální řez

Dřevo bylo použito v podobě loupaných dých dodaných firmou JAF Holz určených pro výrobu skateboardových desek v tloušťce 1,4 mm. Tyto vzorky se pak dezintegrovaly na mlýně typu MF 10 basic (Obr. 16).

Vzorky byly následně přesítovány na sadě sít na vibračním loži, aby byla oddělena frakce 0,5–1 mm na analýzu sacharidů pomocí metody HPLC. Menší a větší frakce než požadovaná, byla odebrána. Po přesítování byly vzorky naváženy, sušeny v sušárně 4 hodiny při teplotě 105 °C. Následně u nich byla stanovena sušina dle normy T210 cm-03 (Obr. 17). (Hájková 2023)



Obrázek 16 Mlýnek mikrojemný, MF 10 basic (Zdroj: autorka práce, 2023)



Obrázek 17 Vzorky pro stanovení sušiny (Zdroj: autorka práce, 2023)

4.2 POUŽITÉ METODY

4.2.1 EXTRAKCE

Další navažování vzorků proběhlo do patron (Obr. 18), byly umístěny do Soxhletova extraktoru (Obr. 19). Extrakce, která pak ve vzorcích proběhla, byla provedena pomocí binární směsi ethanol-toluen (427 ml toluenu a 1000 ml etanolu). Ve varné baňce bylo nalito 230 ml této směsi. Byla sestavena Soxhletova aparatura a otevřen přívod vody do chladiče. Topné hnízdo bylo nastaveno tak, aby v rozpouštědle docházelo k varu za atmosférického tlaku. Během 1 hodiny došlo ke čtyřem extrakčním cyklům. Kompletní extrakce trvala 6 hodin. Po 6 hodinách byla extrakce ukončena a vzorky v patronách byly odneseny do sušárny. Obsah baňky byl odpařen, vysušen a následně zvážen. Vyextrahované vzorky dřeva z patrony v podobě pilin pak byly využívány na další stanovení. (Hájková 2023)

Výpočet extraktu byl dopočítán podle vzorce:

$$x_{eTE} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100$$

x_{eTE} = množství extraktu v %

Δm = hmotnostní rozdíl ve varné baňce v g

$m_{a.s.}$ = absolutně suchá navážka dřeva použitá pro extrakci



Obrázek 18 Patrony s naváženými vzorky požadované frakce dřevních pilin (Zdroj: autorka práce, 2023)



Obrázek 19 Soxhletova aparatura (Zdroj: autorka práce, 2023)

Výpočet sušiny vyextrahovaného materiálu probíhal pomocí uvedeného vzorce:

$$CS = \frac{\Delta m}{m_v} \cdot 100$$

CS = celková sušina v %

Δm = rozdíl hmotnosti kelímku po sušení a prázdného kelímku v g

m_v = hmotnost výluhu v g

4.2.2. STANOVENÍ HEMICELULÓZ, CELULÓZY A LIGNINU POMOCÍ METODY KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE (HPLC)

Stanovení, která jsou v této kapitole popsána, byla provedena na Katedře chemie a chemických technologií TUZVO pod vedením prof. RNDr. Františka Kačíka, DrSc.

Příprava vzorků pro analýzu

Po dalším přesítování byla vyextrahovaná frakce sušena při vakuu 24 hodin. Bylo naváženo 1 g pilin po extrakci do 50 ml kapkovité baňky. Velikost pilin na měření byla 0,5

– 1 mm. Poté byl přidán 1 ml 72% H_2SO_4 , který byl zamíchán a vložen do vodní lázně na jednu hodinu při teplotě 30 °C. Během doby, kdy byl vzorek ve vodní lázni, byla sušárna vyhřáta na 127 °C a glycerin v ní na 125 °C. Po hodině byly vzorky vyndány z vodní lázně a do směsi bylo přidáno 23 ml demineralizované vody a promícháno. Vzorky byly později zazátkovány, obaleny plátnem a zavázány mokrým provázkem, aby nevybubly v sušárně. Zavázané vzorky byly vloženy do vyhřátého glycerinu a v sušárně vyhřáté na 125 °C zahřívány 90 minut. Po 90 minutách byly baňky vyndány ze sušárny a nechány při pokojové teplotě zchladnout (Obr. 20). Po ochlazení na pokojovou teplotu byly vzorky převedeny do 50 ml odměrné baňky a doplněny na objem 50 ml demineralizovanou vodou (Obr. 21). Po doplnění byly vzorky promíchány a vloženy do chladničky. Po usazení vzorku v zásobním roztoku bylo odpipetováno 5 ml do kádinky a zneutralizováno BaCO_3 , po kontrole pH byl přidán 1 ml celobiózy, která byla připravena během 90 minut, kdy byly vzorky v sušárně. Roztok smíchaný s BaCO_3 a celobiózou byl přefiltrován do kapkovité baňky a promyt roztokem $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Všechny vzorky byly pak postupně odpařeny do sucha ve vakuové rotační odparce (Obr. 22) při teplotě 60 °C. K odpařeným vzorkům bylo přidáno 2 ml demineralizované H_2O a přes mikrofiltr přefiltrováno do vialek. Vialky byly pak vloženy do kapalinového chromatografu i se standardem a změřil se podíl jednotlivých cukrů ve vzorcích. Standard celobiózy má koncentraci 0,125g/25ml H_2O .

V 50 ml odměrných baňkách se uchovaly vzorky, ze kterých byly stanoveny sacharidy a poté lignin. Roztoky, které zůstaly, byly přefiltrovány přes frity a promyty 500 ml horké demineralizované vody. Frity byly vysušeny a poté zváženy.



Obrázek 20 Vzorky po 90 minutách v sušárně (Zdroj: autorka práce, 2023)



Obrázek 21 Vzorky převedené do odměrné baňky (Zdroj: autorka práce, 2023)



Obrázek 22 Vakuová rotační odparka (Zdroj: autorka práce, 2023)

Chromatografická analýza

Pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie HPLC byly stanoveny podle metody NREL (National Renewable Energy Laboratory) (Sluiter a kol. 2012) monosacharidy- D-glukóza, D-xylóza, D-galaktóza, L-arabinóza a D-manóza. Podmínky stanovení byly následující: Chromatograf Agilent 1200 (A Agilent, Santa Clara, CA, USA) (obr. 23), kolona HPX-87P (Bio-Rad, Hercules, CA, USA), detektor indexu lomu (RI), mobilní fáze: deionizovaná voda, průtok: 0,6 ml/min, vstříkovaný objem: 50 ul, teplota: 80 °C.



Obrázek 23 Kapalinový chromatograf Agilent 1200 (Zdroj: autorka práce, 2023)

4.2.3. STANOVENÍ HOLOCELULÓZY

Bylo naváženo 1–2 g extrahovaných třisek s přesností na čtyři desetinná místa o velikosti 0,5–1 mm do 250 ml Erlenmeyerových baněk. Ke vzorku bylo přidáno 160 ml destilované vody, 1,5 g chloritanu sodného a 0,55 ml ledové 99% kyseliny octové. Vzorky byly vloženy do vodní lázně a každou hodinu bylo přidáno 1,5 g chloritanu sodného. Vzorky byly vařeny 3 hodiny v digestoři. Při delignifikaci vzorků odchází chlor, avšak zamezilo se úniku tím, že byla vložena Petriho miska dnem vzhůru na každý vzorek a celé stanovení probíhalo v digestoři. Vodní lázeň byla udržována při teplotě 74 až 79 °C. V roztoku bylo zachováno kyselé prostředí, proto se přidávala kyselina octová jako první. Po 3 hodinách byly vzorky filtrovány přes frity, kdy byly promývány 50 ml acetonu dle normy T80 pm-99, poté 100 ml horké destilované vody, a nakonec 50 ml ledové destilované vody. Během promývání bylo zapnuto přerušovaně odsávání, aby proběhla reakce. Po vysušení (105 °C) byly frity zváženy a odečtena hmotnost. (Hájková 2023)

Výpočty holocelulózy byly provedeny pomocí vzorce:

$$x_{hol(w)} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100$$

$x_{hol(w)}$ = procentuální zastoupení holocelulózy ve vzorku

Δm = rozdíl hmotnosti frity s promytým a vysušeným koláčem a hmotnosti prázdné frity

$m_{a.s.}$ = navážky vzorku dřeva vztaženého na absolutně suchou hmotnost vzorku

4.2.4. STANOVENÍ SEIFERTOVY CELULÓZY

Bylo naváženo cca 1 g extrahovaných vzorků do 50 ml baňky. Ke vzorkům bylo připipetováno 6 ml acetylacetonu, 2 ml dioxanu a 1,5 ml kyseliny chlorovodíkové. Poté byly baňky přeneseny do vodní lázně (Obr. 24) do digestoře a přikryty hodinovým sklem. Ve vroucí vodní lázni byly vařeny 30 minut a poté byly baňky vyjmuty. Ke vzorkům bylo přidáno 40 ml methanolu, aby byla zastavena reakce. Vzorky byly filtrovány přes frity a promývány 100 ml methanolu, 40 ml horké vody, 40 ml dioxanu a nakonec 50 ml methanolu. Promývání probíhalo bez vývěvy, pouze za atmosférického tlaku. Vzorky během promývání doplňkově reagovaly s látkami, kterými byly promývány. Na konci byl z frity filtrát odsát vývěvou. Poté byl vzorek vysušen v sušárně a zvážen. (Hájková 2023)

Výpočty celulózy podle Seiferta byly provedeny podle vzorce:

$$x_{SC} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100$$

x_{SC} = procentuální zastoupení Seifertovy celulózy

Δm = rozdíl hmotnosti frity s vysušeným tuhým vzorkem a hmotnosti prázdné frity

$m_{a.s.}$ = navážky absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro extrakci v binární směsi ethanol-toluen



Obrázek 24 Vodní lázeň se vzorky pro stanovení celulózy (Zdroj: autorka práce, 2024)

4.2.5. STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI CELULÓZY - ALFA-CELULÓZA

Rozpustný podíl v 17,5% hydroxidu sodném (NaOH) při 20 °C nazýváme alfacelulózou. Alfacelulóza je v pravém slova smyslu celulóza, která má i určité množství hemicelulóz. Za pomoci 17,5% NaOH dle normy Tappi T 203 cm-99 se odehrává stavení alfacelulózy. Nejprve byl navážen přibližně 1 g s přesností na 4 desetinná místa absolutně suchého vzorku Seifertovy celulózy, který byl následně převeden do kádinky o objemu 100 ml. Ke vzorku bylo napipetováno 6 ml 17,5% NaOH a 3 minuty se vzorek nechal stát. Po 3 minutách byly vzorky rozvlákněny prostřednictvím skleněné tyčinky. Rozvláknění probíhalo pohybem nahoru a dolů, vzorek se nesmí přilepovat na dno a stěny kádinky, 3 minuty. Poté bylo ke vzorku připipetováno 2 ml 17,5% NaOH a byl dále rozvláknován 2,5 minuty. Dále bylo přidáno opakovaně 2 ml 17,5 % a opět následovalo rozvláknování 2,5 minuty. Celý proces byl zakončen posledním připipetováním 2 ml 17,5% NaOH a rozvláknění probíhalo po dobu 1 minuty. Po reakci se vzorek nechal stát 30 minut, aby doproběhla reakce. Po 30 minutách bylo ke vzorku, který se nechával odstát, přidáno 15 ml destilované vody, aby se reakce zastavila. Vzorek byl promísen a poté zfiltrován přes fritu s velikostí pórů S2, která byla předem zvážena. Vzorek, který zůstal na fritě, byl promyt 1000 ml destilované vody, poté byl promyt 40 ml 10% kyseliny octové za současného odsávání, aby došlo k neutralizaci, a opět 1000 ml destilované vody. Vzorek byl vysušen v sušárně při 105 °C přibližně 4 hodiny. (Hájková 2023)

Výpočty α - celulózy probíhají podle tohoto vzorce:

$$x_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{m_{a.s.}} \cdot 100$$

x_{α} = procentuální zastoupení alfacelulózy

m_{α} = hmotnost alfacelulózy v g

$m_{a.s.}$ = hmotnost absolutně suchého vzorku Seifertovy celulózy použitého ke stanovení v g

5 VYHODNOCENÍ A DISKUZE

Tabulka 2 Vyhodnocení dat z kapalinové chromatografie – kvalitativní a kvantitativní stanovení monosacharidů ve vybraných vzorcích dřeva

Vzorek dřeva / Podíl složek	GLC	GLC z hemi	GLC z cel	XYL	GAL	ARA	MAN
Kanadský javor (KJ)	49,53 ± 0,36	0,91	48,62	14,88 ± 0,11	1,08 ± 0,20	2,94 ± 0,01	2,74 ± 0,12
Javor klen (JV)	48,24 ± 0,98	0,93	47,31	13,39 ± 0,41	0,91 ± 0,20	3,51 ± 0,15	2,78 ± 0,36
Buk lesní (BK)	43,10 ± 0,98	0,80	42,30	18,52 ± 0,74	1,10 ± 0,22	3,85 ± 0,36	2,40 ± 0,14
Bříza bělokorá (BR)	45,71 ± 0,64	0,83	44,88	23,56 ± 0,46	1,05 ± 0,20	4,31 ± 0,79	2,50 ± 0,27
Jasan ztepilý (JS)	45,47 ± 0,05	1,02	44,45	16,32 ± 0,36	1,03 ± 0,21	3,56 ± 0,04	3,07 ± 0,15
Jilm horský (JM)	44,98 ± 1,11	0,88	44,10	17,41 ± 0,27	1,00 ± 0,19	3,33 ± 0,14	2,64 ± 0,07

GLC – D-glukóza

GLC z HEMI – D-glukóza z hemicelulóz

GLC z CEL – D-glukóza z celulózy (GLC - GLC z HEMI)

XYL – D-xylóza

GAL – D-galaktóza

ARA – L-arabinóza

MAN – D-manóza

V Tabulce 2 jsou uvedeny výsledky kvalitativního a kvantitativního stanovení monosacharidů ve vzorcích analyzovaného dřeva vybraných lokálních dřevin v porovnání s kanadským javorem. Ve všech vzorcích listnatých dřevin byla nejvíce zastoupena glukóza, která pochází jak z hemicelulózové složky, tak i z celulózy. Z výsledků v tabulce je patrné, že oba druhy javorů obsahují nejvyšší množství glukózy (GLC), tj. 49,5 % u KJ, resp. 48,2 % u JV oproti ostatním vzorkům. Pokles obsahu GLC u vzorků BR, JS a JM je v rozmezí 8,2–9,2 % oproti KJ a u vzorku BK dochází k nejvyššímu poklesu GLC o přibližně 13 %. Stejný trend je pozorován u glukózy pocházející z celulózy (GLC cel), která je nejvíce zastoupena ve vzorcích obou javorů (47,3–48,6 %) a nejméně v BK (42,3 %). Nejvyšší podíl glukózy v hemicelulózách (GLC hemi) je ve vzorcích jasanu 1,0 %, o něco nižší pak ve vzorcích javorů a JM (přibližně 0,9 %). BK a BR obsahují kolem 0,8 % GLC hemi.

Z dalších monosacharidů je v hemicelulózách listnáčů nejvíce zastoupená xylóza (XYL) reflektující nejčastější druh hemicelulóz v listnatých dřevinách xylany. Nejvyšší obsah XYL byl analýzou potvrzen u BR, a to 23,6 %. Oba vzorky javorů mají naopak nejnižší zastoupení XYL a je zde zaznamenán pokles o 37–43 %, tj. obsah XYL 14,9 % v případě KJ a 13,4 % u JV. JS, JM a BK obsahují velmi podobné množství XYL v rozmezí 16,3–18,5 %.

Druhým nejvíce zastoupeným monosacharidem ve vybraných vzorcích je arabinóza (ARA), která kopíruje trend, který byl pozorován i u XYL, tzn. že nejvyšší zastoupení ARA je u vzorků BR (4,3 %), nejnižší pak u KJ (2,9 %), kdy dochází k poklesu o přibližně 33 %. JV je na tom s obsahem ARA oproti standardu KJ o něco lépe a spolu s dalšími vzorky JM, JS a BK ho lze zahrnout do skupiny dřevin s obsahem ARA v rozmezí 3,3–3,8 %. Jen o něco málo nižší zastoupení ve vzorcích oproti ARA má manóza (MAN). Nejvíce manózy obsahuje vzorek JS, tj. 3,1 %. Naopak nejnižší zastoupení MAN je ve vzorcích BR (2,5 %) a BK (2,4 %). Vzorky javorů spolu s JM obsahují přibližně 2,6–2,8 % ARA. Obsah galaktózy (GAL) ve všech vzorcích se pohybuje kolem 1 %. Pouze u JV hodnota GAL klesá pod 1 %, tj. 0,9 %.

Tabulka 3 Vyhodnocení dat z kapalinové chromatografie – kvantitativní stanovení všech monosacharidů, resp. hemicelulóz, zastoupení pentóz a hexóz a poměr zastoupení celulózy a hemicelulóz ve vybraných vzorcích dřeva

Vzorek dřeva / Podíl složek	Suma SACH	Suma hemi	Suma pentóz z hemi	Suma hexóz z hemi	Poměr cel/hemi
Kanadský javor (KJ)	71,16 ± 0,45	22,54	17,82	4,72	2,16
Javor klen (JS)	68,84 ± 1,63	21,52	16,90	4,62	2,20
Buk lesní (BK)	68,97 ± 2,23	26,67	22,37	4,31	1,59
Bříza bělokorá (BR)	77,13 ± 1,59	32,25	27,87	4,38	1,39
Jasan ztepilý (JS)	69,45 ± 0,56	25,01	19,88	5,13	1,78
Jilm horský (JM)	69,35 ± 1,51	25,25	20,73	4,52	1,75

SUM SACH – suma monosacharidů

SUM HEMI – suma hemicelulóz (GLC hemi + XYL + GAL + ARA + MAN)

SUM PENT – suma pentóz (XYL+ARA)

SUM HEX – suma hexóz (GLC+GAL+MAN)

Z Tabulky 3 je patrné, že nejvyšší obsah hemicelulóz byl za pomoci HPLC metody stanoven ve vzorcích BR, tj. 32,3 %. V případě JS, JM a BK činí podíl hemicelulóz ve vzorcích přibližně 25-26,7 %. Oba druhy javorů vykazují nejnižší, přibližně stejné, zastoupení hemicelulóz ve dřevě, a to 22,5 % u KJ a 21,5 % u JV. Stejný trend lze pozorovat i u celkového obsahu pentóz (XYL + ARA) ve vzorcích – nejvíce pentóz (27,9 %, tj. přibližně 86,4 % z hemicelulóz) je přítomno ve vzorcích BR. Nejmenší obsah pentóz mají vzorky obou druhů javorů, což souvisí i s celkovým nejnižším obsahem hemicelulóz, který byl u nich pozorován. Obsah pentóz v hemicelulózách sledovaných vzorků listnatých dřevin se obecně po přepočtu na procenta z HEMI pohybuje v rozmezí 78,5–86,4 %. Celkové zastoupení hexóz (GLC, GAL, MAN) se jeví nejvyšší ve vzorku JS. Po přepočtu na procenta z HEMI však nejvyšší zastoupení hexóz pozorujeme nejen u JS, ale i obou vzorků javorů a pohybuje se kolem 20,5 %. Tento fakt potvrzuje i nejvyšší výskyt GLC z hemicelulóz v případě těchto 3 vzorků. Nejnižší zastoupení hexóz je naopak ve vzorcích břízy, tj. 4,48, resp. 13,6 % z celkových hemicelulóz. Z Tabulky 3 také vyplývá nejvyšší poměr celulózy a hemicelulóz ve vzorcích obou javorů (přibližně 2,2) a nejnižší u vzorků BR (přibližně 1,4). Vysoký poměr je také předpokladem vyššího obsahu krystalických oblastí, díky čemuž lze předpokládat lepší mechanické vlastnosti u dřeva javorů.

Tabulka 4 Chemické složení vybraných druhů dřeva

Vzorek dřeva / Podíl složek	Extraktiva v ethanol- toluenu (%)	Holocelulóza (%)	Seifertova celulóza (%)	α -celulóza (% ze Seifert. celulózy)	Lignin HPLC (%)
Kanadský javor (KJ)	2,01 \pm 0,12	75,90 \pm 1,36	50,59 \pm 1,94	82,11	24,86 \pm 0,11
Javor klen (JS)	3,63 \pm 1,12	75,23 \pm 1,30	49,55 \pm 2,06	82,71	25,30 \pm 0,84
Buk lesní (BK)	3,42 \pm 0,01	76,12 \pm 0,92	45,27 \pm 2,54	83,06	24,64 \pm 0,01
Bříza bělokorá (BR)	2,93 \pm 1,30	82,01 \pm 1,32	45,21 \pm 1,76	85,64	19,61 \pm 0,16
Jasan ztepilý (JS)	4,15 \pm 0,22	75,86 \pm 1,56	45,77 \pm 3,12	84,10	25,08 \pm 0,56
Jilm horský (JM)	1,38 \pm 0,44	72,54 \pm 1,70	44,95 \pm 2,77	79,26	28,42 \pm 0,42

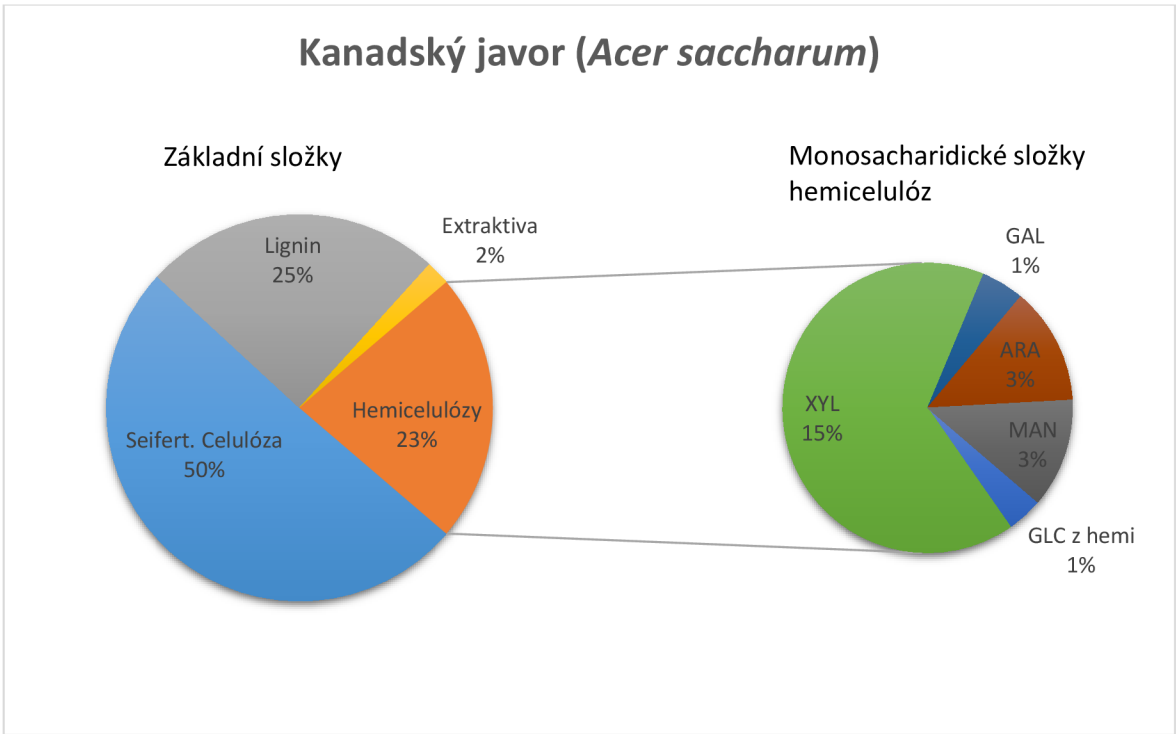
V Tabulce 4 je uveden přehled zastoupení polysacharidických částí ve vzorcích v podobě holocelulózy, alfa celulózy a Seifertovy celulózy; obsah ligninu stanovený metodou HPLC a množství doprovodných látek extrahovaných binární směsí ethanol-toulen (427 ml toluenu a 1000 ml etanolu). Nejvyšší obsah extraktiv byl stanoven u dřeva JS (4,2 %), nejnižší pak u JM (1,4 %). Množství extraktivních látek u ostatních vzorků se pohybuje v rozmezí 2 – 3,6 % (v případě KJ se jedná o nižší hranici, v případě JV o vyšší hranici rozmezí hodnot).

Nejvyšší množství holocelulózy (82 %), a stejně tak i alfa-celulózy (85 % ze Seifertovy celulózy), obsahují vzorky břízy. Naopak nejnižší množství holocelulózy (72,5 %) i alfa-celulózy (79,3 % ze Seifertovy celulózy) je zastoupeno v JM. To má souvislost i s nejvyšším (u BR), resp. nejnižším (u JM), zastoupením hemicelulóz v daných vzorcích. Množství holocelulózy v ostatních vzorcích se pohybuje v rozmezí 75,2–76,1 %, a alfa-celulózy v rozmezí 82,1–84,1 %. Vzorky KJ a JV se v obou ohledech zásadně neliší.

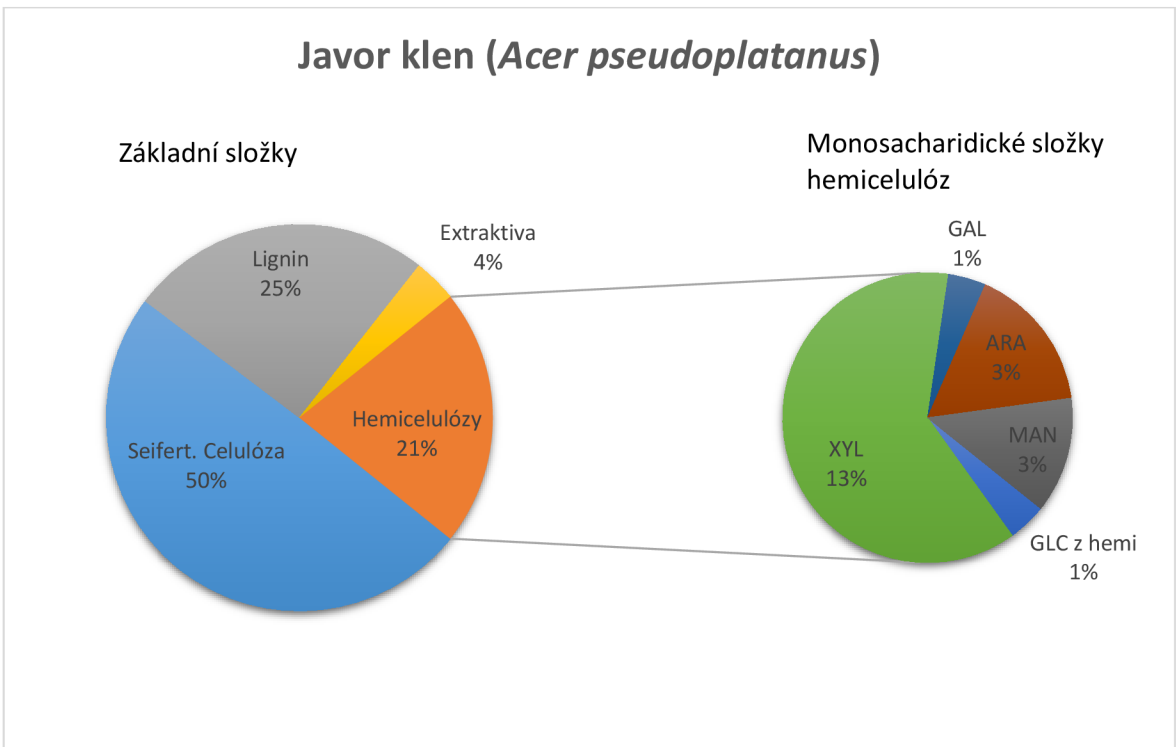
Nejvyšší množství Seifertovy celulózy bylo izolováno ze vzorků javorů (50,6 % z KJ, 49,6 % z JV), čemuž nasvědčovalo i nejvyšší zastoupení GLC z cel v těchto vzorcích, které bylo stanoveno pomocí metody HPLC. Vzorky BK, BR a JS obsahují přibližně o 9,5–10,6 % méně Seifertovy celulózy než standard KJ. Nejnižší množství Seiferovy celulózy bylo izolováno ze vzorků JM, tj. přibližně 45 % (rozdíl 11,1 % oproti KJ)

Na druhou stranu u vzorku JM byl stanoven nejvyšší obsah ligninu (28,4 %) ze všech analyzovaných vzorků. Nejnižší podíl ligninu mají vzorky BR, tj. 19,6 %. U ostatních vzorků se množství ligninu pohybuje v rozmezí 24,6–25,3 %. JV má mírně vyšší obsah ligninu v porovnání se standardem KJ (o 1,8 %).

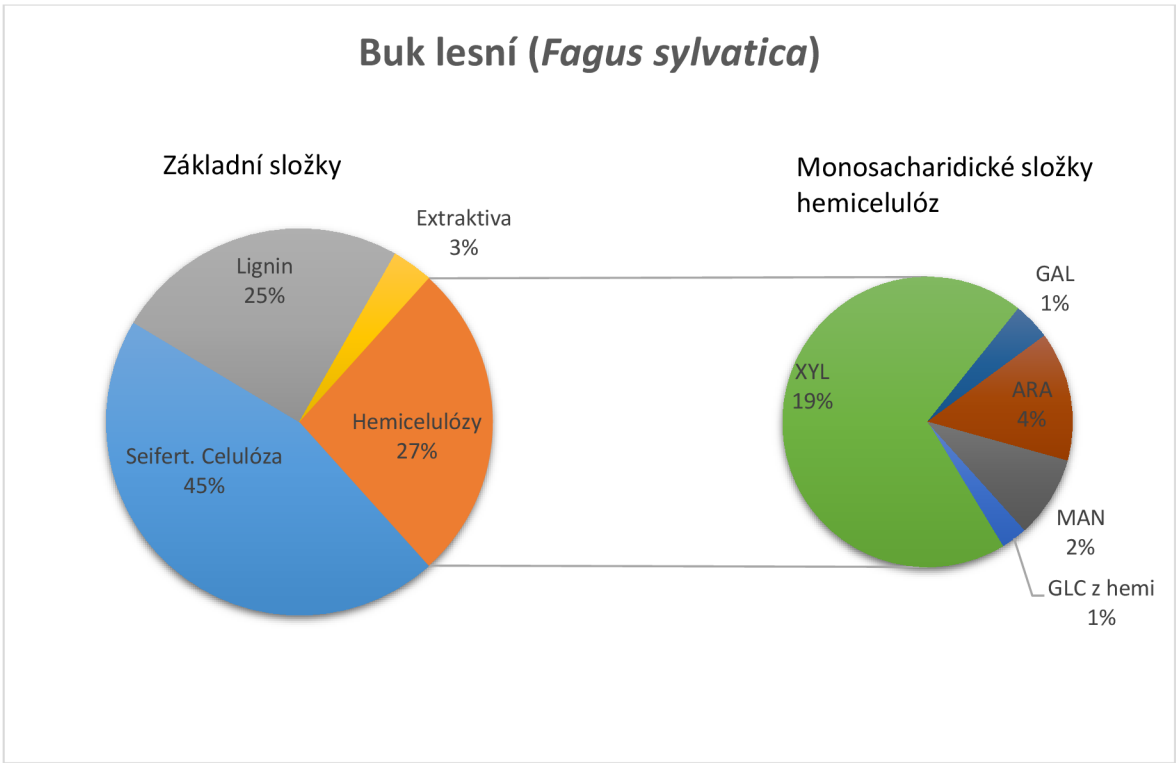
V grafech na obrázcích 28-33 přehledně vidíme komplexní složení analyzovaných vzorků dřeva listnatých stromů z pohledu obsahu základních složek dřeva včetně extraktivních látek (výsečový graf nalevo) a konkrétního obsahu a složení hemicelulózového podílu z jednotlivých monosacharidických složek (výsečový graf napravo).



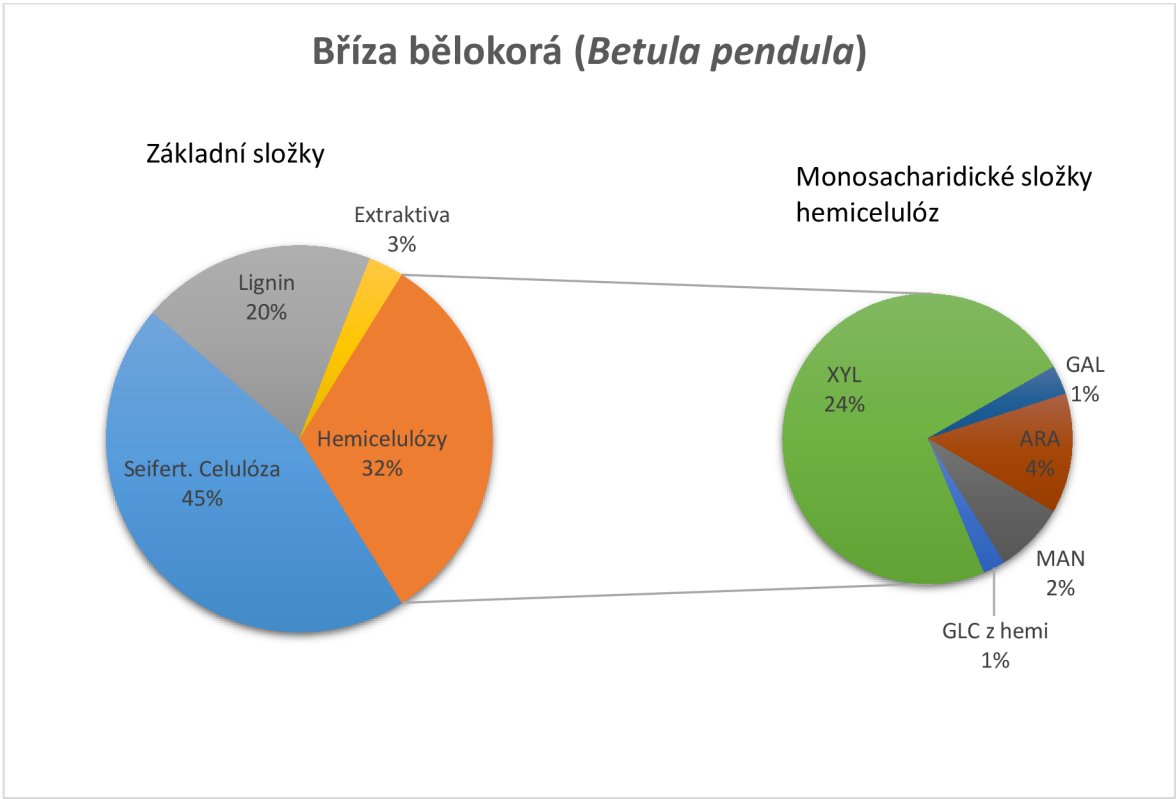
Obrázek 25 Chemické složení-kanadský javor



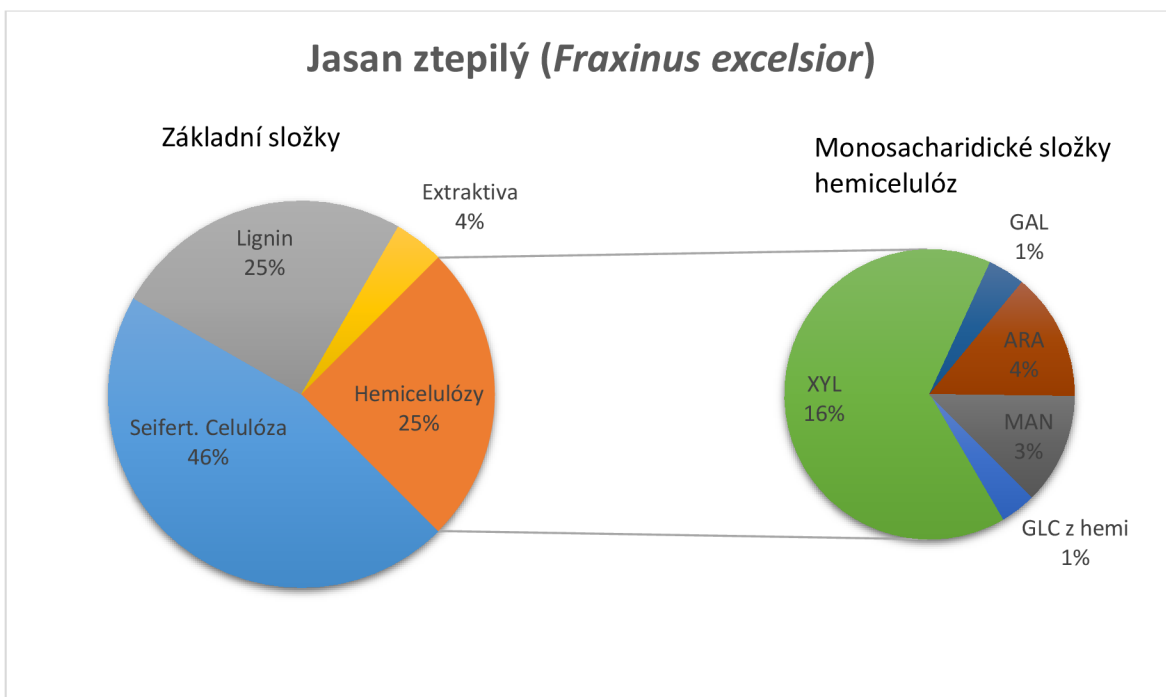
Obrázek 26 Chemické složení-javor klen



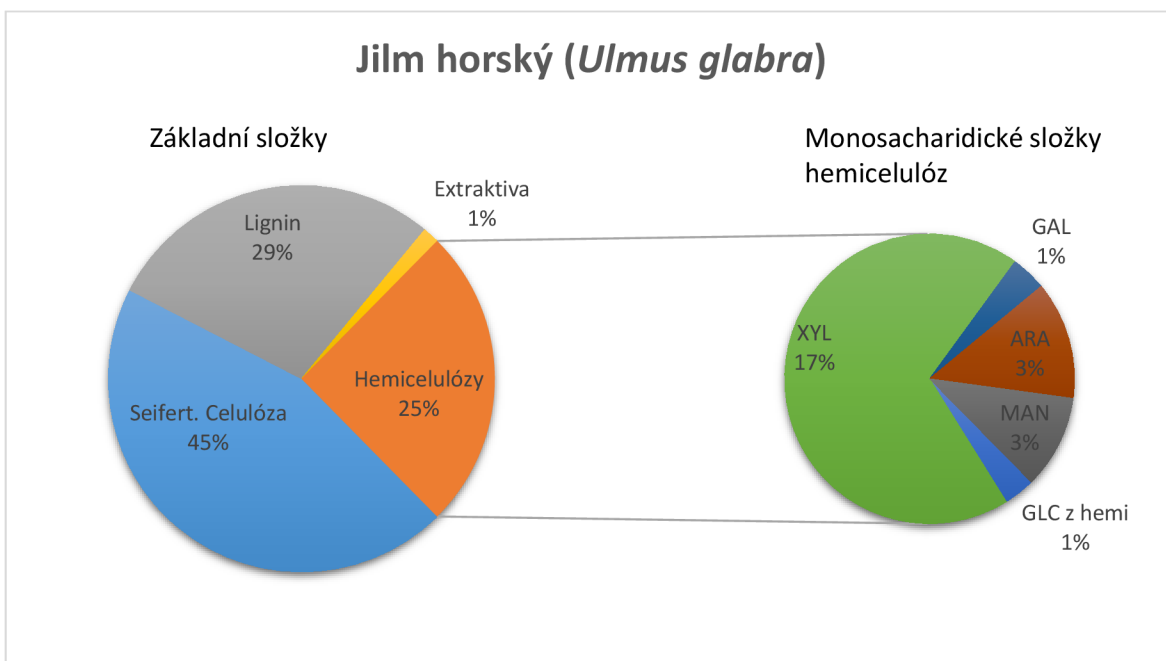
Obrázek 27 Chemické složení–buk lesní



Obrázek 28 Chemické složení–bříza bělokorá



Obrázek 29 Chemické složení-jasan ztepilý



Obrázek 30 Chemické složení-jilm horský

V práci Čabalové a kol. (2023), která se věnuje hodnocení chemických a morfologických vlastností smrkového dřeva skladovaného v přírodním prostředí, je zkoumán smrk ztepilý (*Picea abies* L. Karst) z hlediska změn chemické struktury v závislosti na čase. Byl stanoven obsah extraktů, celulózy, holocelulózy a ligninu. Metoda

HPLC byla využita při stanovení obsahu sacharidů. Bříza bělokorá v experimentu zde v práci se skoro shoduje po stránce chemické v glukóze, kdy smrk ztepilý má hodnotu 461 mg/g. Xylóz má smrk ztepilý podstatně víc až 59,4 mg/g. Obsah manóz je opět výrazný u smrku ztepilého s hodnotami 110 mg/g.

Význam hemicelulóz je také diskutován v odborném článku Schädela a kol. (2009) Krátkodobá dynamika nestrukturních sacharidů a hemicelulóz v mladých větvích lesních stromů mírného pásma během lámání pupenů. Habr obecný (*Carpinus betulus L.*) a buk lesní (*Fagus sylvatica L.*) jsou taktéž analyzovány metodou HPLC. Hemicelulózy tvoří v habru až 27 % a v buku až 23 %. V celkovém složení dochází k relativně malým změnám koncentrace jednotlivých hemicelulóz. V práci je popsána opakovaná analýza, ve které je zřetelné, že u listnatých dřevin má vliv na chemické složení čas a druh stanovované dřeviny. V listnatých dřevinách byl obecně zjištěn vysoký podíl xylóz, až 80 %.

V práci Kačíka a kol. (2013) zabývající se chemickými změnami v jedlovém dřevě ze starých staveb vzhledem k stárnutí, je popsáno stanovení chemického složení jedle bělokoré metodou HPLC. Ve výsledných chemických rozborech bylo zjištěno několik konzervačních látek, a zvýšení extraktů, které byly rozpouštěné v organických rozpouštědlech. Snížení obsahu hemicelulóz v závislosti na čase je v této práci také zmíněno. Na analýzu bylo vzato několik různě starých trámů, přičemž během stárnutí dřeva dochází k rozkladu celulózy, ale pomaleji než hemicelulóz. Lignin za nepřítomnosti vzduchu a tmy je nejstabilnější složkou pro stárnutí dřeva. Vzdušný kyslík a UV záření způsobuje však změny ve struktuře a množství ligninu.

Výstupy z výzkumu Krutula a kol. (2024) na téma vliv předúpravy parní explozí na výtěžnost vybraných sacharidů a strukturu celulózy z rychle rostoucího topolu, popisují změny v celulóze u rychle rostoucích topolů (*Populus deltoides x maximowiczii*). Popsáno je také chemické složení z hlediska druhu a obsahu přítomných sacharidů metodou HPLC. Výtěžek glukózy se pohyboval kolem 434–455 mg/g.

6 ZÁVĚR

V literární rešerši byly vyhledávány jednotlivé složky dřeva, které mohou ovlivňovat chemické složení z hlediska funkcí. Další vyhledávanou informací byly metody jako je plynová chromatografie a kapalinová chromatografie a jejich využití pro zkoumané parametry. Zjištěné informace byly poté využity při navrhování metodického postupu z hlediska nejlepší kvality výtěžnosti.

Pomocí metody kapalinové chromatografie (HPCL), která byla v experimentální části využita, bylo stanoveno chemické složení sacharidů u buku lesního, jilmu horského, jasanu ztepilého, břízy bělokoré a javoru kleny. Další části experimentu probíhaly pomocí chemických izolací popsaných v metodice. Všechny výsledky byly porovnány s výsledky kanadského javoru, který byl ve výzkumu hlavní zamýšlenou nahrazovanou dřevinou.

Z výsledků je patrné, že javor klen se téměř ve všech hlavních složkách velmi podobá kanadskému javoru (má jen o přibližně 19,4 % vyšší obsah ARA a o 80 % vyšší obsah extraktivních látek). Lze tedy předpokládat, že pokud by např. přítomné extraktivní látky významně neovlivnily lepení, mohl by z hlediska svého složení a struktury lokální javor klen, za předpokladu srovnatelné hustoty při dané vlhkosti, vykazovat i srovnatelné mechanické vlastnosti s kanadským javorem. Oba javory mají oproti ostatním dřevinám vyšší zastoupení celulózy, a naopak nižší zastoupení hemicelulóz, tudíž se dá předpokládat i vyšší podíl odolnějších a z mechanického hlediska pevnějších krystalických oblastí ve dřevě.

Možnou variantou s potenciálem náhrady kanadského javoru ve skateboardových deskách by případně mohl být z hlediska chemického složení ještě jasan, který se z vybraných dřevin nejvíce ve sledovaných parametrech blíží javorům a obsahem žádných složek (až na zvýšené množství extraktiv) se od nich zásadně neodchyluje. Otázkou však zůstává, v jaké míře by mohly být ovlivněny mechanické vlastnosti finálních desek z jasanu ztepilého z důvodu rozdílné anatomické stavby oproti dřevu kanadského javoru, tzn. kruhovitě pórovité (jasan ztepilý) a roztroušeně pórovité struktury (kanadský javor). Ve hře by mohl být případně ještě i buk, ten se ovšem výrazně oproti kanadskému javoru liší v obsahu glukózy, která je základní stavební jednotkou celulózy, jejíž dlouhé řetězce jsou považovány za nositele pevnosti dřeva.

Břízu nelze doporučit z důvodu vysokého podílu hemicelulóz vnášející do dřeva méně pevné a nestabilní amorfní oblasti a nízkého obsahu ligninu oproti kanadskému javoru. Lignin má funkci termoplastického polymeru, a proto by jeho nedostatek mohl významně

ovlivnit lisování desky ve formě. Jilm horský se svým složením liší od kanadského javoru z testovaných vzorků dřeva nejvíce – obsahuje nejnížší množství extraktivních látek a celulózy (resp. holocelulózy i alfa-celulózy) a naopak nejvyšší množství ligninu.

7 SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

ADAMS, G. A., BISHOP, C. T. (1953). Polysaccharides associated with Alpha-Cellulose. *Nature*, 172(4366), 28–29. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/172028a0>

ANTCZAK, A., MICHALUSZKO, A., KLOSINSKA, T., DROZDZEK, M. (2013). *Determination of the structural substances content in the field maple wood (Acer campestre L.) - comparison of the classical methods with instrumental*. Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW. Forestry and Wood Technology - Tom 82 (2013) - AGRO - Yadda. Dostupné z: <https://agro.icm.edu.pl/agro/element/bwmeta1.element.agro-012b3aa4-e11f-4482-a72a-02a9b281bd9d>

ARYAL, S. (2022). *Gas Chromatography- definition, principle, parts, steps, uses*. Microbe Notes. Dostupné z: <https://microbenotes.com/gas-chromatography/>

BALLOU, CE (1954), 'Alkali-Sensitive Glycosides', In *Advances in carbohydrate chemistry*, vol 9, pp. 59-95.

BERNARDOVÁ, N., *Struktura, vývoj a funkce mikrobiálních společenstev v odumřelém dřevě*. Diplomová práce [online]. Praha, 2020. [cit 2024-1-20]. Dostupné z: <https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/119736/120363855.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

BERGENSTRÄHLE, M., WOHLERT, J., HIMMEL, ME., Brady, JW. (2010), 'Simulation studies of the insolubility of cellulose', *Carbohydr. Res.*, vol 345, pp. 2060-2066.

BERGLUND, J., *Wood Hemicelluloses - Fundamental Insights on Biological and Technical Properties*. Disertační práce. 2018 Dostupné z: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1275732/FULLTEXT01.pdf>

BIERMANN, CJ (1996), *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd edn, Academic Press ISBN: 9780120973620

BŘÍŽDALA, J., *Multimediální učebnice chemie pro gymnázia*. [online] 1.11.2022 [cit 2024-1-20]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/cz/biochemie/Sacharidy.pdf>

ČABALOVÁ, I., BÉLIK, M., KUČEROVÁ, V., JURCZYKOVÁ, T., BUBENÍKOVÁ, T. (2023). Evaluation of chemical and morphological properties of spruce wood stored in the natural environment. *Polymers*, 15(24), 4734. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/24/4734>

ČUNDERLÍK, I., *Štruktúra dreva*. Zvolen 2009, p. 83-86, ISBN 978-80-228-2061-5

DVOŘÁČKOVÁ, T., *Mezinárodní obchod se dřevem*. Diplomová práce [online]. České Budějovice, 2017. [cit 2024-1-5]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/pzem0o/21202676>

DOBROVOLNÝ, J., *Vliv pozice v kmeni a stanoviště na přirozenou trvanlivost dřeva douglasky tisolisté (Pseudotsuga menziesii)*, Diplomová práce, Brno 2016

EBRINGEROVÁ, A., HROMÁDKOVÁ, Z., HEINZE, T. (2005), 'Hemicellulose', *Adv. Polym. Sci.*, vol 186, pp. 1-67.

EKRMAN, R., HOLBOM, B. (1989). Analysis by gas chromatography of the wood extractives in pulp and water samples from mechanical pulping of spruce. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 4(1), 16–24. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.3183/nprj-1989-04-01-p016-024/html>

FAIX, O., MEIER, D., GROBE, I. (1987). Studies on isolated lignins and lignins in woody materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and off-line pyrolysis-gas chromatography with flame ionization detection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 11, 403–416. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0165237087850441>

FENGEL, D., WEGENER, G. (2003). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Mnichov: Veglag Kessel, 2003, p. 613, ISBN 3-935638-39-6.

File:Arabinogalactan.svg - Wikimedia Commons. (2016). Dostupné z:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Arabinogalactan.svg>

JURKCZYKOVÁ, T. (2022), *Chemické zpracování dřeva – přednáška delignifikace - Výroba buničín_ZS2022*

GELLERSTEDT, G., (2009,) 'Chemistry of Chemical Pulping', in M Ek, G Gellerstedt, G Henriksson (eds.), *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, Walter de Gruyter GmbH & Co, Berlin.

GUERRA, R. (2005). WATER ANALYSIS | Industrial Effluents. In *Elsevier eBooks* (pp. 289–299). Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B0123693977001114>

HANSEN, CM., BJÖRKMAN, A. (1998), 'The Ultrastructure of Wood from a Solubility Parameter Point of View', *Holzforschung*, vol 52, pp. 335-344.

HÁJKOVÁ, K., *Laboratorní návody k chemickým analýzám dřeva*[online] 2023 [cit 2023-11-3] Dostupné z: https://drive.google.com/file/d/1Gzgg-Xr_11Nf3aHVDluN3IKMoLaD1y5U/view?pli=1

HARTEL, P., *Chromatografické metody* [online] 8.1.2019 [cit 2024-2-3] Dostupné z:

<https://pol.vscht.cz/vyzkum/vybaveni/chromatografie>

HRNČÍŘOVÁ, B., *Syntetické celulozomy a jejich využití v biotechnologickém zpracování lignocelulózy*. Bakalářská práce [online]. Brno 2020. [cit 2024-1-3]. Dostupné z:

https://is.muni.cz/th/ravv4/Synteticke_celulozomy_a_jejich_vyuziti_v_biotechnologickem_zpracovani_lignocelulozy.pdf,

CHALLINOR, J. (1995). Characterisation of wood by pyrolysis derivatisation—gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35(1), 93–107. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/016523709500903R?via%3Dihub>

MACHOVÁ, D., *Plazmo-chemické vytváření ultrahydrofobních povrchů a testování jejich užitných vlastností*. Diplomová práce. [online]. Brno 2012. [cit 2023-11-2]. Dostupné z:

https://is.muni.cz/th/fqljm/Diplomova_prace_2012-_zkracena_verze.pdf

MAŠEK, J., *Stavba dřeva. Chemické složení dřeva*. Ústav nauky o dřevě 2007 [online] 15.2.2020 [cit 2024-1-14] Dostupné z: <https://adoc.pub/stavba-deva-chemicke-sloeni-deva-ustav-nauky-o-dev.html>

MOON, R.J., MARTINI, A., NAIRN, J., SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J. (2011), 'Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites', *Chem. Soc. Rev.*, vol 40, pp. 3941-3994.

MOORE, D., GEOFFREY, D., ROBSON, ANTHONY P.J., Trinci. Published (2011) by Cambridge University Press: ISBN: 9780521186957.

NASROLLAHZADEH, M., NEZAFAT, Z., SHAFIEI, N., SOLEIMANI, F. (2021). Polysaccharides in food industry. In *Elsevier eBooks* (pp. 47–96). Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/galactomannan>

KAAR, W. E., COOL, L. G., MERRIMAN, M. M., BRINK, D. L. (1991). The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 11(4), 447–463. Dostupné z:

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02773819108051086>

KAČÍK, F., JURCZYKOVÁ, T., *Chemie dřeva*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2020. ISBN 978-80-213-2938-6.

KAČÍK, F., ŠMÍRA, P., KAČÍKOVÁ, D., REINPRECHT, L., NASSWETTROVÁ, A. (2013) Chemical changes in fir wood from old buildings due to ageing.. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/260434759_Chemical_Changes_In_Fir_Wood_From_Old_Buildings_Due_To_Ageing

KLOUDA, P., *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.

KRÁL, D. (2023). *Jak se vyrábí skateboard?* Craness | Skateshop by Maxim Habanec. Dostupné z: <https://craness.cz/blogs/skateboarding/jak-se-vyrabi-skateboard>

KRUTUL, D., SZADKOWSKI, J., VÝBOHOVÁ, E., KUČEROVÁ, V., ČABALOVÁ, I., ANTCZAK, A., SZADKOWSKA, D., DROŽDŽEK, M., ZAWADZKI, J. (2024). Effect of steam explosion pretreatment on chosen saccharides yield and cellulose structure from fast-growing poplar (*Populus deltoides* × *maximowiczii*) wood. *Wood Science and Technology*. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00226-024-01532-7>

KUMAR, M., CAMPBELL, L., TURNER, S. R. (2015). Secondary cell walls: biosynthesis and manipulation. *Journal of Experimental Botany*, 67(2), 515–531.

KÜRSCHNER, K., O kvantitativním stanovení ligninu. [online] 1.12.2005 [cit 2024-2-3] Dostupné z: https://www.chemicalpapers.com/file_access.php?file=65-6a335.pdf

KUSEMA, B. T., TÖNNOV, T., MÄKI-ARVELA, P., SALMI, T., WOLLFÖR, S., HOLMBOM, B., MURZIN, D. Y. (2013). Acid hydrolysis of O-acetyl-galactoglucomannan. *Catalysis Science & Technology*, 3(1), 116–122. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cy/c2cy20314f>

KURODA, K., FUKAYA, Y., YAMADA, T., OHNO, H. (2015). Molecular weight distributions of polysaccharides and lignin extracted from plant biomass with a polar ionic liquid analysed without a derivatisation process. *Analytical Methods*, 7(5), 1719–1726. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ay/c4ay02493a/unauth>

KUBŠ, J., *Termicky modifikované dřevo (Thermowood) vliv nezávislých parametrů (technicko-technologických) na závislé parametry (energetické a kvalitativní) při rovinném frézování*, Disertační práce ČZU, FLD, 2019

LEDERLEITNER, M., HAMAR, J. a THOMKA, V. *Polygrafické materiály pro 1.-3. ročník SOU*. 1. vyd. Překlad Zdeněk Niepel. Praha: SPN, 1990, 93 s. Učebnice pro stř. školy. ISBN 80-042-4132-8.

LIGOCKÝ, M. Druhy dřeva a jejich využití. [online] 26.5.2017 [cit 2024-2-14] Dostupné z: <https://mujaltan.cz/magazin/druhy-dreva-a-jejich-vyuziti/>

PASSINGER, J. *Lexikon dřev* [online] 4.10.1997 [cit 2024-1-14]. Dostupné z: https://fraxinus.mendelu.cz/unod/multimedia/stavba_dreva/lexikon/makro/index.html?drevina=jv

PAWAR, PM-A., KOUTANIEMI, S., TENKANEN, M., MELLEROWICZ, EJ. (2013), 'Acetylation of woody lignocellulose: significance and regulation', *Front. Plant Sci*, vol 4, no. 118.

P.M, VISAKH & THOMAS, S. (2010). Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. *Waste and Biomass Valorization*. 1. 121-134. 10.1007/s12649-010-9009-7. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/225643045_Preparation_of_Bionanomaterials_and_their_Polymer_Nanocomposites_from_Waste_and_Biomass

POLÁK, S., *Stavba dřeva – část 2/2*. [online] 7.2.2007 [cit 2024-1-14]. Dostupné z: <https://www.mezistromy.cz/vlastnosti-dreva-a-drevostaveb/stavba-dreva-cast-2-2/odborny>

POSPÍŠIL, L., *Přírodní polymery*. [online] 18.10. 2017 [cit 2024-1-17]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/podzim2017/C3804/PRIRODNI_POLYMERY_lignin_trisloviny_a_huminove_kyseliny_MU_PRF_5_2017.pptx?kod=C3804;predmet=972368

SJÖSTRÖM, E. (1993), *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd edn, Academic Press, London

SIXTA, H., SCHILD, G. (2009), 'New generation kraft process', Lenzinger Berichte, vol 87, pp. 26- 38.

SCHÄDEL, C., BLÖCHL, A., RICHTER, A., HOCH, G. (2009). Short-term dynamics of nonstructural carbohydrates and hemicelluloses in young branches of temperate forest trees during bud break. *Tree Physiology*, 29(7), 901–911. Dostupné z: <https://academic.oup.com/treephys/article/29/7/901/1671698>

SCHUBERT, A. *Dřevařství na Šumavě a v Borském lese*. [online] 30.10.2020 [cit 2024-1-17]. Dostupné z: <https://www.drevarstvisumava.cz/drevarstvi/fr.asp?tab=drevarstvi&id=274&burl=&pt=LS>
[LI](#)

SCHELLER, HV. a ULYSKOV, P. (2010), 'Hemicelluloses', *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol 61, pp. 263-289

SKOGSINDUSTRERNA. (2024). *Snabba fakta-Skogsindustrierna*. Dostupné z: <http://www.skogsindustrierna.se/skogsindustrin/skogsindustrin-i-korthet/fakta--nyckeltal/>

SLUITER A., HAMES, B., RUIZ R, SCARLATA C, SLUITER J, TEMPLETON D, CROCKER D. *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass (NREL/TP-510-42618)*, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2012.

SÝKORA, M., *Návrh konstrukce a mechanické testování skateboardové desky z lokálních druhů dřeva*. Bakalářská práce ČZU, FLD, 2024.

SONG, T., PRANOVICH, A., HOLMBOM, B. (2011), 'Characterisation of Norway spruce hemicelluloses extracted by pressurised hot-water extraction (ASE) in the presence of sodium bicarbonate', *Holzforschung*, vol 65, pp. 35-42.

SONGTIPYA, L., SONGTIPYA, P., PRODPRAN, T., KALKORNSURAPRANEE, E., JOHNS, J. (2020). Fabrication of water-soluble loose-fill foam from tamarind (*Tamarindus indica L.*) seed polysaccharide by mechanical frothing and freeze-drying process. *Journal*

of Cellular Plastics. 57. 0021955X2094856. 10.1177/0021955X20948560. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/343790985_Fabrication_of_water-soluble_loose-fill_foam_from_tamarind_Tamarindus_indica_L_seed_polysaccharide_by_mechanical_frothing_and_freeze-drying_process

TIMELL, TE. (1967), 'Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses', Wood Sci. Technol., vol 1, pp. 45-70.

TEAM, T. F. P. C. (2024). *Hard Maple vs. Soft Maple: How to Tell Them Apart*. Tropical Forest Products. Dostupné z: <https://tropicalforestproducts.com/hard-maple-vs-soft-maple-how-to-tell-them-apart/>

URBAN, P., *Chemické složení ohýbacího dřeva*. [online] 27.10.2015 [cit 2024-1-14]. Dostupné z: <https://www.eurourban.cz/chemicke-slozeni-bendywood>

VAŠKO, A. *Deforestace ve vybraných státech Jižní Ameriky*. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně. Brno 2017. Dostupné z: <https://theses.cz/id/1kx3f/21644217>

VEGUTA, VL., STEVANIC, JS., LINDSTRÖM, M., SALMÉN, L. (2017), 'Thermal and alkali stability of sodium dithionite studied using ATR-FTIR spectroscopy', BioResources, vol 12, pp. 2496- 2506.

VOSTŘEJŠ, P. *Izolace ligninu z hroznových semen a jeho aplikace jako plniva pro polyhydroxyalkanoáty (PHA)* Diplomová práce. VUT v Brně, Brno 2020. Dostupné z: https://theses.cz/id/ctn0ca/DP_Vostrejs.pdf

WANG, Y., SHOAI, A., LINDSTRÖM, E., HENRIKSSON, G. (2015), 'Stabilization of polysaccharides during alkaline pre-treatment of wood combined with enzyme-supported extractions in a biorefinery', J. Wood Chem. Technol., vol 35, pp. 91-101

WILLFÖR, S., SJÖHOLM, R., LAINE, C., ROSLUND, M., HEMMING, B., HOLMBOM, B. (2003), 'Characterisation of water-soluble galactoglucomannans from Norway spruce wood and thermomechanical pulp', Carbohydr. Polym., vol 52, pp. 175-187.

WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. (2009). *File:Xylan Hardwood.svg - Wikipedia*. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Xylan_hardwood.svg

YOGALAKSHMI, K., T, P. D., SIVASHANMUGAM, P., KAVITHA, S., RAVI, Y. K., VARJANI, S., ADISHKUMAR, S., KUMAR, G., & BANU, J. R. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286, 131824. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>

YOON, S-H., MACEVAN, K., Van HEININGEN, A. (2008), 'Hot-water pre-extraction from loblolly pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery', *Tappi J.*, vol 7, pp. 27-31

ZEIDLER, A. *Nauka o dřevě: Mikroskopická stavba dřeva*. ČZU v Praze. Prezentace k přednáškám. [online] 2021 [cit 2024-1-3] Dostupné z: <https://www.fld.czu.cz/dl/96084?lang=cs>

ZEIDLER, A., *Lexikon dřeva*. ČZU v Praze. [online] 2012 [cit 2024-2-22] Dostupné z: <https://www.yumpu.com/xx/document/read/21591914/lexikon-dreva-fakulta-lesnicka-a-drevarska-ceska-zemedelska->

8 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled analyzovaných dřevin (Team 2024, Zeidler 2012)	33
Tabulka 2 Vyhodnocení dat z kapalinové chromatografie – kvalitativní a kvantitativní stanovení monosacharidů ve vybraných vzorcích dřeva	42
Tabulka 3 Vyhodnocení dat z kapalinové chromatografie – kvantitativní stanovení všech monosacharidů, resp. hemicelulóz, zastoupení pentóz a hexóz a poměr zastoupení celulózy a hemicelulóz ve vybraných vzorcích dřeva	43
Tabulka 4 Chemické složení vybraných druhů dřeva	44

9 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Stavba buněčné stěny (Zdroj: Bernardová, 2020).....	14
Obrázek 2 Aldosy (Zdroj: Břížďala 2022)	17
Obrázek 3 Ketosy (Zdroj: Břížďala 2022)	17
Obrázek 4 Celulóza (Zdroj: Lederleitner a kol. 1990)	20
Obrázek 5 Krystalická a amorfní oblast celulózy (Zdroj: Visakh a Thomas 2010).....	20
Obrázek 6 Schéma dřevní hmoty skládající se ze tří hlavních částí (Zdroj: Lederleitner a kol. 1990).....	22
Obrázek 7 O-acetyl-galactoglucomannan (Zdroj: Kusema a kol. 2013).....	22
Obrázek 8 Xylan v listnatých dřevinách (Zdroj: Wikipedia contributors 2009).....	23
Obrázek 9 Xyloglukany (Zdroj: Songtipia a kol. 2020).....	24
Obrázek 10 Arabinogalaktan v jehličnatých dřevinách (Zdroj: Wikipedia 2016)	25
Obrázek 11 Galaktomanan v listnatých dřevinách (trnovník akát) (Zdroj: Nasrollahzadeh a kol. 2021).....	25
Obrázek 12 p-kumaryl alkohol (I), koniferyl alkohol (II), sinapyl alkohol (III) (Zdroj: Fengel a Wegener 2003).....	27
Obrázek 13 Schématický vzorec polymerní struktury ligninu (Zdroj: Moore 2011).....	28
Obrázek 14 Schéma plynové chromatografie (Zdroj: Aryal 2022).....	31
Obrázek 15 Schéma kapalinové chromatografie (Zdroj: Guerra 2005)	32
Obrázek 16 Mlýnek mikrojemný, MF 10 basic (Zdroj: autorka práce, 2023)	34
Obrázek 17 Vzorky pro stanovení sušiny (Zdroj: autorka práce, 2023)	34
Obrázek 18 Patrony s naváženými vzorky požadované frakce dřevních pilin (Zdroj: autorka práce, 2023)	35
Obrázek 19 Soxhletova aparatura (Zdroj: autorka práce, 2023)	36
Obrázek 20 Vzorky po 90 minutách v sušárně (Zdroj: autorka práce, 2023)	37
Obrázek 21 Vzorky převedené do odměrné baňky (Zdroj: autorka práce, 2023)	38
Obrázek 22 Vakuová rotační odparka (Zdroj: autorka práce, 2023).....	38
Obrázek 23 Kapalinový chromatograf Agilent 1200 (Zdroj: autorka práce, 2023).....	39
Obrázek 24 Vodní lázeň se vzorky pro stanovení celulózy (Zdroj: autorka práce, 2024) ..	40
Obrázek 25 Chemické složení-kanadský javor	46
Obrázek 26 Chemické složení-javor klen.....	46
Obrázek 27 Chemické složení–buk lesní.....	47

Obrázek 28 Chemické složení-bříza bělokorá.....	47
Obrázek 29 Chemické složení-jasan ztepilý.....	48
Obrázek 30 Chemické složení-jilm horský	48

10 TECHNICKÉ NORMY

Tappi Test Methods. 2003. Tappi T 210 cm-03. Sampling and Testing Wood Pulp Shipments for Moisture. Georgia: Tappi Press Atlanta, 5 s. ISBN 1-930657-33-1

Tappi Test Methods. 1999. Tappi T 280 pm-99. Acetone Extractives of Wood and Pulp. Georgia: Tappi Press Atlanta, 8 s. ISBN 1-930657-33-1.

Tappi Test Methods. 2009. Tappi T 203 cm-99. Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose in Pulp. Georgia: Tappi Press Atlanta, 5 s. ISBN 1-930657-33-1