

Chemie dřeva



2025

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.
prof. RNDr. František Kačík, DrSc.



Chemie dřeva

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.
prof. RNDr. František Kačík, DrSc.

PŘEDMLUVA

Dřevo patří k těm surovinám, kterých máme relativní dostatek a velkou výhodou je jeho obnovitelnost. Tato vlastnost dřeva se stává čím dál tím významnější, protože zdroje fosilních surovin se rychlým tempem vyčerpávají. Zásoby fosilních surovin (ropa, uhlí, zemní plyn) se v současnosti odhadují na několik desetiletí. Dnešní energetický systém, který lidstvo využívá, je založen převážně právě na využití fosilních surovin. Podobná situace je ve výrobě různých organických chemikálií, které se dále využívají v nejrůznějších odvětvích hospodářství. S ohledem na časově omezené možnosti využívání fosilních zásob, je třeba hledat jiné zdroje uhlíku, které by byly dostupné v dostatečném množství a které by bylo možné ekonomicky přijatelně zpracovat na žádoucí produkty, příp. energeticky využít. Jedním z takových zdrojů je nesporně dřevo. Hmota zelených rostlin, která vzniká v procesu fotosyntézy, obsahuje z chemického hlediska různé látky se širokým využitím. Vedle ekonomicky výhodných způsobů zužitkování dřeva je třeba věnovat důraz i na environmentálně přijatelné technologie zpracování výchozích surovin, ale i na likvidaci, resp. zužitkování odpadů. Oběma hlediskům – ekonomickému i environmentálnímu – se věnuje ve výzkumu, ale i ve výrobě, stále větší pozornost a vedle klasických způsobů zpracování dřevní suroviny stále větší roli začínají nabývat biotechnologie.

S rozvojem civilizace se použití dřeva měnilo, v mnoha oblastech postupně ztrácelo svůj význam, a naopak se začalo používat v jiných odvětvích (např. ve výrobě papíru, aglomerovaných materiálů, chemických sloučenin atd.). Lze však pozorovat jistou renesanci využívání dřeva v oblastech, ve kterých bylo v minulých desetiletích vytlačováno kovy a plastickými látkami. Díky svým pozitivním vlastnostem dřevo drželo vždy krok s technickým rozvojem ve stavebnictví. Mnohostrannost tohoto materiálu a nové poznatky z oblasti technologie výroby a zpracování umožňují jeho stále širší použití.

Publikace je primárně určena pro studenty 2. ročníku Fakulty lesnické a dřevařské České zemědělské univerzity v Praze a je doporučena pro předmět Chemie dřeva.

Tento předmět je zaměřen na speciální aplikaci chemie a biochemie v oblasti chemické stavby a biosyntézy hlavních stavebních složek dřeva, v rámci něhož studenti získají ucelené znalosti o chemickém složení hlavních i vedlejších složek organického i anorganického charakteru. Dovedou popsat strukturu a fyzikálně-chemické vlastnosti extraktivních látek, celulózy, hemicelulóz, ligninu, terpenů a dalších látek tvořících podstatu dřeva. Znájí základní reakce a biochemické principy přeměny těchto látek a jejich biosyntézy. Studenti jsou zároveň v rámci laboratorních cvičení seznámeni s experimentální technikou a hlavními laboratorními postupy izolace a analýzy základních složek dřeva. Absolventi předmětu obecně rozumí chemii vysokomolekulárních přírodních sloučenin dřeva, dokáží své znalosti propojit s naukou o struktuře dřeva a nacházet souvislosti s fyzikálně-mechanickými vlastnostmi dřeva. Tyto získané vědomosti dokáží dále samostatně rozšiřovat díky dalším doporučeným zdrojům a účelně využít pro odbornou komunikaci.

Autoři

OBSAH

Předmluva	2
1 DŘEVO JAKO PŘÍRODNÍ KOMPOZIT	8
1.1 Elementární a chemické složení dřeva	8
2 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY	13
2.1 Terpeny	13
2.1.1 Monoterpeny	15
2.1.2 Seskviterpeny	16
2.1.3 Diterpeny	17
2.1.4 Triterpeny	17
2.1.5 Tetraterpeny	19
2.1.6 Polyterpeny	20
2.2 Lipidy a izoprenoidy	22
2.2.1 Jednoduché lipidy	22
2.2.2 Složené lipidy	25
2.2.3 Izoprenoidy	26
2.2.4 Steroly a steroidy	26
2.3 Trísloviny	26
2.4 Izolace a stanovení extraktivních látek	28
3 POLYSACHARIDICKÉ SLOŽKY DŘEVA	31
3.1 Sacharidy	31
3.1.1 Monosacharidy	31
3.1.2 Disacharidy a oligosacharidy	37
3.1.3 Polysacharidy	40
3.2 Holocelulóza	44
3.2.1 Chemické složení holocelulózy	44
3.2.2 Izolace a stanovení holocelulózy	44
3.3 Celulóza	46
3.3.1 Chemické složení a struktura celulózy	47
3.3.2 Izolace a stanovení celulózy	52
3.3.3 Kontrola čistoty a kvality celulózy	53
3.3.4 Reakce celulózy	54
3.3.5 Nanocelulóza	63
3.4 Hemicelulózy	66
3.4.1 Chemické složení a struktura hemicelulóz	66
3.4.2 Xylany	69
3.4.3 Manany	70
3.4.4 Galaktany	72
3.4.5 Polyuronidy	73
3.4.6 Izolace a frakcionace hemicelulóz	74
3.4.7 Využití hemicelulóz	77
4 LIGNIN	78
4.1 Význam a výskyt ligninu	78
4.2 Biosyntéza ligninu a lignifikace buněčné stěny	78
4.3 Složení a struktura ligninu	81
4.4 Izolace a stanovení ligninu	86
4.5 Reakce ligninu	87
4.5.1 Reakce ligninu v kyselém prostředí	88
4.5.2 Reakce ligninu v alkalickém prostředí	89
4.5.3 Reakce ligninu při vysokých teplotách	91
4.5.4 Oxidační reakce ligninu	92

4.5.5	Reakce ligninu vlivem světla (fotodegradace).....	93
4.6	Využití ligninu.....	96
5	VAZBY VE DŘEVĚ.....	101
5.1	Vazby v polysacharidech.....	101
5.2	Vazby v ligninu.....	101
5.3	Vzájemné vazby mezi ligninem a polysacharidy.....	101
6	CHEMIE A CHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ DŘEVA V PRAXI.....	103
6.1	Minimalizace dřevního odpadu – recyklace, regenerace, restaurování	104
6.2	Průhledné dřevo: budoucnost ekologických stavebních materiálů?.....	104
6.3	Zhuštěné lamelové dřevo součástí monopostů F1.....	105
6.4	Zplyňování a zkapaňování dřeva.....	106
6.5	Aktivní uhlí.....	107
6.6	Potenciál využití odpadního ligninu.....	108
6.7	Nanocelulóza jako materiál budoucnosti	109
6.8	Mikrokrystalická celulóza.....	110
6.9	Výroba buničiny a papíru	111
6.10	Umělé hedvábí a vlákna z regenerované celulózy	112
6.11	Počátek „doby plastové“ a základ fotografického průmyslu.....	113
6.12	Bioetanol jako zelené palivo budoucnosti.....	114
6.13	Využití vedlejších složek dřeva.....	116
	Literatura	117

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1	Dřevo jako přírodní biokompozit (Nishimura et al. 2018).....	8
Obrázek 2	Chemické složení dřeva.....	9
Obrázek 3	Orientace základních směrů a ploch (řezů) na vzorku dřeva.....	9
Obrázek 4	Vrstvy buněčné stěny dřeva	10
Obrázek 5	Zastoupení základních složek dřeva v buněčné stěně.....	11
Obrázek 6	Schématické znázornění nadmolekulové struktury dřeva	12
Obrázek 7	Isopren.....	14
Obrázek 8	α -pinen a β -pinen	15
Obrázek 9	Santalen.....	16
Obrázek 10	Kyselina abietová (vlevo) a kyselina pimarová (vpravo).....	17
Obrázek 11	Struktura skvalenu.....	18
Obrázek 12	Betulin	18
Obrázek 13	β -karoten (nahore), lutein (dole).....	19
Obrázek 14	Latex – cis-izomer (vlevo), gutaperča – trans-izomer (vpravo).....	20
Obrázek 15	Latex vytékající ze stromu kaučukovníku brazilského (<i>Hevea brasiliensis</i>).....	20
Obrázek 16	Reakce vulkanizace kaučuku.....	21
Obrázek 17	Reakce esterifikace.....	22
Obrázek 18	Kyselina palmitová (vlevo), kyselina stearová (vpravo).....	22
Obrázek 19	Glycerol (propan-1,2,3-triol).....	23
Obrázek 20	Reakce glycerolu s mastnými kyselinami za vzniku triacylglycerolu (esterifikace).....	23
Obrázek 21	Reakce vyššího alkoholu s vyšší mastnou kyselinou za vzniku vosku (esterifikace).....	23
Obrázek 22	Reakce zmydlnění.....	24
Obrázek 23	Včelí vosk.....	25
Obrázek 24	Vznik kyseliny fosfatidové a fosfatidylserinu.....	25

Obrázek 25 β -sitosterol.....	26
Obrázek 26 Kyselina galová (vlevo), kyselina digalová (uprostřed), kyselina elagová (vpravo).....	26
Obrázek 27 Kondenzované taniny	27
Obrázek 28 Laboratorní zařízení potřebná k úpravě vzorků dřeva pro chemické analýzy	28
Obrázek 29 Laboratorní zařízení pro stanovení extraktivních látek ve dřevě.....	29
Obrázek 30 Muřlová pec a keramické žíhací kelímky	30
Obrázek 31 Furan a pyran	31
Obrázek 32 D-glyceraldehyd, L-glyceraldehyd, dihydroxyaceton.....	32
Obrázek 33 Odvozování monosacharidů od glyceraldehydu, konkrétně D- řada.....	32
Obrázek 34 Přehled nejvýznamnějších monosacharidů.....	33
Obrázek 35 D-glukóza, α -D-glukopyranóza	33
Obrázek 36 Schematické znázornění výroby glukózy enzymatickou hydrolýzou škrobu	34
Obrázek 37 D-fruktóza, α -D-fruktofuranóza.....	34
Obrázek 38 Tvorba cyklických forem D-glukosy	35
Obrázek 39 Postup přepisu lineární formy D-glukosy do cyklické podoby	35
Obrázek 40 Fisherův vzorec, Tollensovy vzorce, Haworthovy vzorce D-glukosy	36
Obrázek 41 Konformace pyranóz a) židlička b) vanička a furanóz c) obálka	36
Obrázek 42 Židličková konformace pyranózy s vyznačením axiálních a ekvatoriálních pozic	37
Obrázek 43 Příklad redukujících a neredukujících disacharidů.....	38
Obrázek 44 Sacharóza	38
Obrázek 45 Laktóza.....	39
Obrázek 46 Maltóza	39
Obrázek 47 Rafinóza.....	39
Obrázek 48 Různé typy vazeb v amylose (nahore) a v amylopektinu (dole).....	41
Obrázek 49 Různé struktury amylozy (nahore) a amylopektinu (dole).....	42
Obrázek 50 Glykogen	43
Obrázek 51 Delignifikace dřeva při stanovení holocelulózy	45
Obrázek 52 Nitrocelulóza.....	47
Obrázek 53 Spojení dvou D-glukopyranózových jednotek s vyznačením torzních úhlů.....	47
Obrázek 54 Schematické znázornění řetězce celulózy.....	48
Obrázek 55 Energie jednotlivých konformací šestičlenného cyklu	48
Obrázek 56 Newmanova projekce glukopyranózy v axiální a ekvatoriální konformaci	49
Obrázek 57 Molekula D-glukózy se zohledněním van der Waalsových poloměrů jednotlivých atomů.....	50
Obrázek 58 Intramolekulové a intermolekulové vodíkové vazby ve dvou sousedních řetězcích celulózy.....	50
Obrázek 59 Celulózové mikrofibrily tvořící krystalické a amorfní oblasti celulózy	51
Obrázek 60 Trojklonná ($I\alpha$) a jednoklonná ($I\beta$) krystalová mřížka celulózy I.....	51
Obrázek 61 Aparatura pro ohřev vzorků se zpětným chlazením při izolaci celulózy.....	53
Obrázek 62 Mechanismus kyselé hydrolýzy glykosidových vazeb.....	55
Obrázek 63 Indukční efekt karboxylové skupiny, který ovlivňuje kyselou hydrolýzu.....	55
Obrázek 64 Reakční schéma vzniku alkaliceulózy.....	56
Obrázek 65 Oxidace glukózy za vzniku kyseliny aldonové, aldurónové a aldarové.....	57
Obrázek 66 Dehydratace xylózy na 2-furaldehyd (fural).....	58
Obrázek 67 Dehydratace glukózy na 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd a jeho rozklad na kyselinu levulovou a mravenčí.....	58
Obrázek 68 Různé hypotézy o termolytické degradaci celulózy	59
Obrázek 69 Vybrané produkty termické degradace celulózy	60
Obrázek 70 Předpokládaný mechanismus vzniku některých těkavých produktů při termické degradaci celulózy	71
Obrázek 71 Korelace změny pevnosti v ohybu (MOR).....	62
Obrázek 72 Korelace změny modulu pružnosti v ohybu (MOE).....	62
Obrázek 73 Kmen stromu, buněčné stěny, celulózové mikrofibrily, celulózová nanovlákna a celulózové nanokrystaly	64
Obrázek 74 Vlákna nanocelulózy.....	64

Obrázek 75 Základní stavební jednotky hemicelulóz.....	66
Obrázek 75 Procentuální zastoupení stavebních složek ve dřevě smrku a buku.....	68
Obrázek 75 Procentuální zastoupení pentózanů a hexózanů ve dřevě jehličnanů a listnáčů.....	68
Obrázek 78 Obecné schéma struktury xylanu s možnými typy vazeb.....	69
Obrázek 79 Arabino-4-O-metylglukurónoxylan z listnatého dřeva	69
Obrázek 80 Arabino-4-O-metylglukuronoxylan z jehličnatého dřeva	70
Obrázek 81 Část řetězce xylanu listnatého i jehličnatého dřeva.....	70
Obrázek 82 Struktura mananu a heteromananů.....	71
Obrázek 83 Část řetězce arabinogalaktanu z modřínu	72
Obrázek 84 Vzorce urónových kyselin.....	73
Obrázek 85 Část řetězce kyseliny polygalakturonové.....	73
Obrázek 86 Instrumentace izokratického systému HPLC.....	75
Obrázek 87 Popis chromatogramu a chromatografických charakteristik	75
Obrázek 88 HPLC-PAD chromatogram dřevních monosacharidů.....	76
Obrázek 89 Příprava vzorků pro HPLC analýzu (vlevo), kapalinový chromatograf (vpravo).....	77
Obrázek 90 Schematické znázornění biosyntézy ligninu ve dřevě.....	79
Obrázek 91 Polymerizace monolignonů (alkoholů) na základní konstituční jednotky ligninu.....	80
Obrázek 92 Ukázka lignifikace buněčné stěny	80
Obrázek 93 Základní strukturní jednotka ligninu a číslování nesymetrického aromatického jádra G-ligninu.....	81
Obrázek 94 Hlavní typy vazeb ligninu jehličnatých dřevin	82
Obrázek 95 Příklad struktury topolového dřeva navržený dle NMR analýzy	83
Obrázek 96 Konstituční model smrkového ligninu podle Freudenberga.....	84
Obrázek 97 Fragment makromolekuly listnatého ligninu (<i>Fagus sylvatica</i>).....	85
Obrázek 98 Laboratorní vybavení používané pro izolaci ligninu.....	87
Obrázek 99 Příklady reakcí ligninu za vzniku různých produktů.....	87
Obrázek 100 Reakční místa na C-9 jednotce.....	88
Obrázek 101 Hilbertovy ketony: guajacylový (G) 1 a sinapylový (S) typ 2 a jejich methylované analogy 3 a 4	88
Obrázek 102 Vznik lignosulfonanů při výrobě sulfitové buničiny	89
Obrázek 103 Štěpení C-C vazeb a vznik formaldehydu	89
Obrázek 104 Kondenzace ligninových fragmentů za vzniku difenylmethanových vazeb	90
Obrázek 105 Vznik sodných solí při delignifikaci štěpků při výrobě sulfátové buničiny.....	90
Obrázek 106 Termická degradace ligninu za tvorby fenolů při rychlém ohřevu nebo za vzniku uhlí při pomalém ohřevu	91
Obrázek 107 Příklady monomerních fenolových sloučenin vzniklých tepelným rozkladem ligninu	91
Obrázek 108 Difenylmethanový (DMP) typ strukturní jednotky ligninu	92
Obrázek 109 Produkty oxidace ligninu nitrobenzenem.....	93
Obrázek 110 Chromofory v ligninu a jejich přibližná absorpční maxima	94
Obrázek 111 Vznik radikálů při fotodegradaci ligninu.....	94
Obrázek 112 Vznik <i>o</i> - a <i>p</i> - chinonů při fotodegradaci ligninu	95
Obrázek 113 Van Krevelenův diagram pro různé suroviny a jejich složky.....	96
Obrázek 114 Konverze ligninu na BTX chemikálie.....	98
Obrázek 115 Příklady zpracování BTX chemikálií	98
Obrázek 116 Příklady derivátů fenolu.....	99
Obrázek 117 Sloučeniny vznikající selektivní depolymerací.....	99
Obrázek 118 Model vzájemných vazeb mezi celulózu, hemicelulózami a ligninem.....	101
Obrázek 119 Různé typy lignin-polysacharidových vazeb	102
Obrázek 120 Možnosti zpracování dřeva různými technologiemi	103
Obrázek 121 Aglomerované materiály	104
Obrázek 122 Moderní dřevostavba bez oken – prvky fasády z průhledného dřeva na kapli v Nanjing Wanjing Garden v Číně.....	105

Obrázek 123	Formule 1 skid plate – dřevolaminát ze zhuštěného dřeva.....	105
Obrázek 124	Schéma pyrolýzního procesu dřeva.....	106
Obrázek 125	Fasáda z opalovaného dřeva.....	107
Obrázek 126	Schéma čištění vody pomocí filtru z aktivního uhlí.....	108
Obrázek 127	Izolovaný lignin ze dřeva.....	109
Obrázek 128	Možnosti využití nanocelulózy v automobilovém průmyslu.....	110
Obrázek 129	Oblasti použití mikrokrystalické celulózy.....	111
Obrázek 130	Zjednodušené schéma procesu výroby buničiny a papíru.....	112
Obrázek 131	SEM snímky netkané textilie z viskózy.....	113
Obrázek 132	Tencel™ pro výrobu dámských šatů.....	113
Obrázek 133	Výrobky z celuloidu.....	114
Obrázek 134	Rovnice hydrolýzy (sacharifikace) při výrobě bioetanolu.....	115
Obrázek 135	Rovnice fermentace při výrobě bioetanolu.....	115
Obrázek 136	Schéma výroby bioetanolu 2. generace konsolidovaným biologickým procesem (CBP).....	115
Obrázek 137	Produkty zpracování vedlejších složek dřeva.....	116

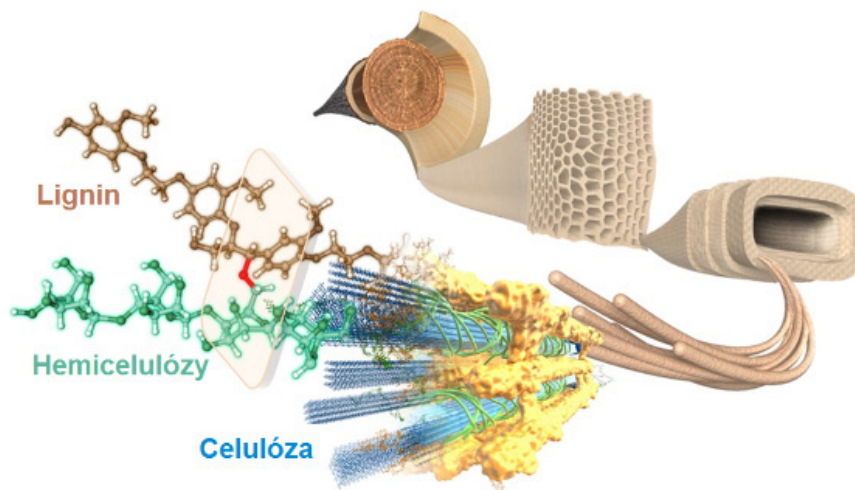
SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	Elementární složení dřeva, kůry a listů (%) (Blažej et al. 1975).....	8
Tabulka 2	Rozdělení terpenů podle počtu isoprenových jednotek.....	14
Tabulka 3	Typy nanocelulózy (Bacakova a kol. 2019).....	63
Tabulka 4	Množství sacharidů v jehličnatém a listnaté dřevě (%) (Kačík, Solár 2000).....	67
Tabulka 5	Některé způsoby konverze ligninu na chemikálie (Holladay et al. 2007).....	82
Tabulka 6	Některé způsoby konverze ligninu na chemikálie (Holladay et al. 2007).....	97

1 DŘEVO JAKO PŘÍRODNÍ KOMPOZIT

1.1 ELEMENTÁRNÍ A CHEMICKÉ SLOŽENÍ DŘEVA

Z chemického hlediska je dřevo nejlépe charakterizované jako trojrozměrný biopolymerní kompozit složený ze vzájemně propojených sítí celulózy, hemicelulóz a ligninu s menším množstvím extraktivních organických a anorganických látek (obrázek 1). Chemické složení dřeva je variabilní podle druhu dřeviny, jejího genetického původu, věku, lokalizace v horizontálním i vertikálním směru kmene, ročního období, lokality, zdravotního stavu a též podle místa odběru vzorku (jádro, běl, jarní a letní dřevo, větve, kořeny, kůra apod.).



Obrázek 1 Dřevo jako přírodní biokompozit (Nishimura et al. 2018)

Hlavní chemickou látkou v živém stromě je sice voda, ale v suché dřevní hmotě jsou všechny buněčné stěny tvořeny především z polysacharidů (55–78 %) a ligninu (15–35 %). Dřevo se skládá zejména ze tří prvků – uhlíku (cca 50 %), kyslíku (cca 44 %) a vodíku (cca 6 %), a to bez ohledu na druh dřeviny. Výhodou tohoto elementárního složení dřeva z hlediska jeho využití jako biopaliva je, že neobsahuje síru a samotné dřevo ani dusík a při jeho hoření tedy nevznikají nežádoucí oxidy síry a dusíku. Kůra a listy mají mírně odlišné složení, přičemž listy obsahují i určité množství dusíku (viz tabulka 1).

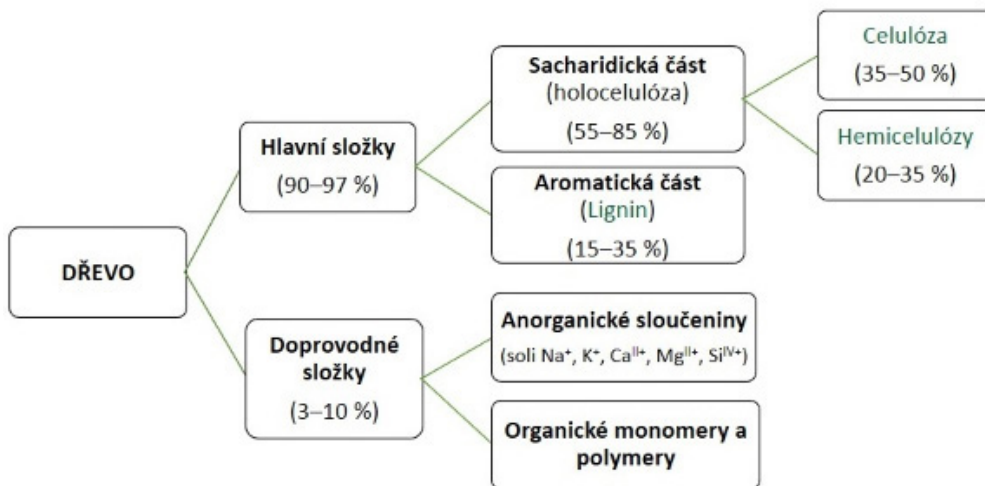
Tabulka 1 Elementární složení dřeva, kůry a listů (%) (Blažej et al. 1975)

PRVEK	DŘEVO	KŮRA	LISTY
Uhlík (C)	49,5	54	46–47
Kyslík (O)	44,2	39,9	7,0–7,3
Vodík (H)	6,3	6,1	40–41
Dusík (N)	0	0	< 2

Kromě toho se ve dřevě nachází i stopová množství anorganických látek, jejichž zastoupení (kvalitativní i kvantitativní) závisí na druhu dřeviny i na lokalitě růstu (typ a kvalita půdy, vody a ovzduší apod.).

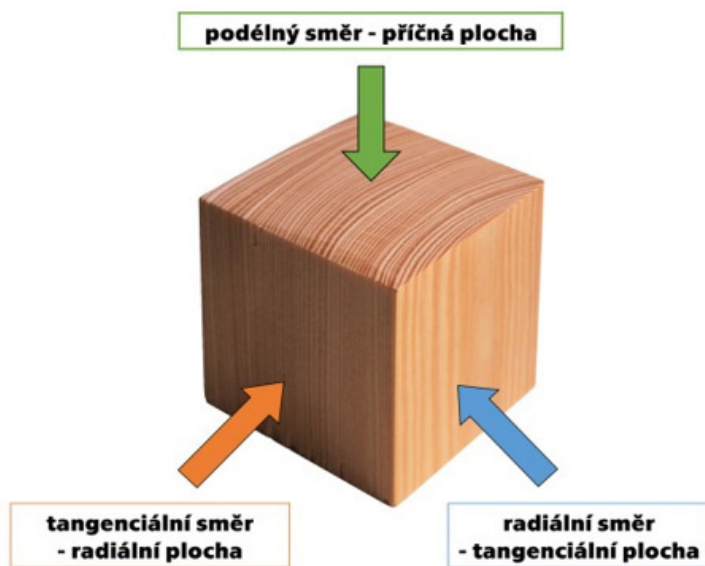
Chemické složení dřeva je rozdílné mezi jehličnatými a listnatými dřevinami. Všeobecně jehličnaté dřeviny obsahují více celulózy a ligninu a méně pentosanů (C5 cukry) v porovnání s listnatými dřevinami.

Rozsahy množství jednotlivých hlavních složek jsou variabilní a v různých zdrojích se mohou lišit v závislosti nejen na druhu dřeviny, lokalitě růstu apod., ale i na metodě stanovení jednotlivých složek. Zjednodušeně je možné říci, že dřevo obsahuje přibližně 50 % celulózy, 20 % ligninu, 25 % hemicelulóz a 5 % extraktivních látek (obrázek 2).



Obrázek 2 Chemické složení dřeva

Dřevo je anizotropní materiál a má odlišnou strukturu a vlastnosti v anatomických směrech. Vlastnosti dřeva je možné posuzovat ve třech základních směrech – podélném, tangenciálním a radiálním a v některých případech i v odvozených směrech, které jsou kombinací základních. Podélný směr (P) je rovnoběžný s podélnou osou kmene a je kolmý na plochu příčného řezu. Radiální směr (R) je paralelní se směrem dřeňových paprsků a kolmý na plochu tangenciálního řezu. Tangenciální směr (T) je ve směru tečny k letokruhům a je kolmý k ploše radiálního řezu (obrázek 3).

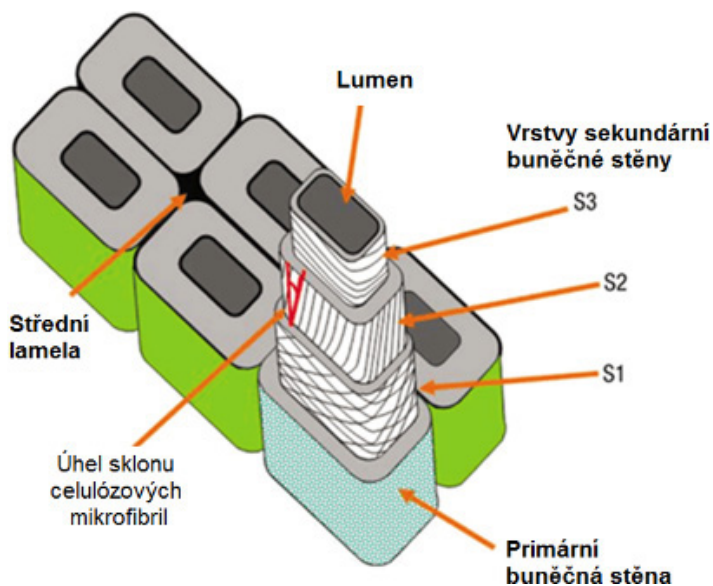


Obrázek 3 Orientace základních směrů a ploch (řezů) na vzorku dřeva
(Böhm, Zeidler 2021)

Při chemickém zpracování dřeva a jeho analýze je důležitou vlastností dřeva především anizotropie z hlediska rychlosti transportních procesů a orientace nadmolekulových seskupení dřevních polymerů.

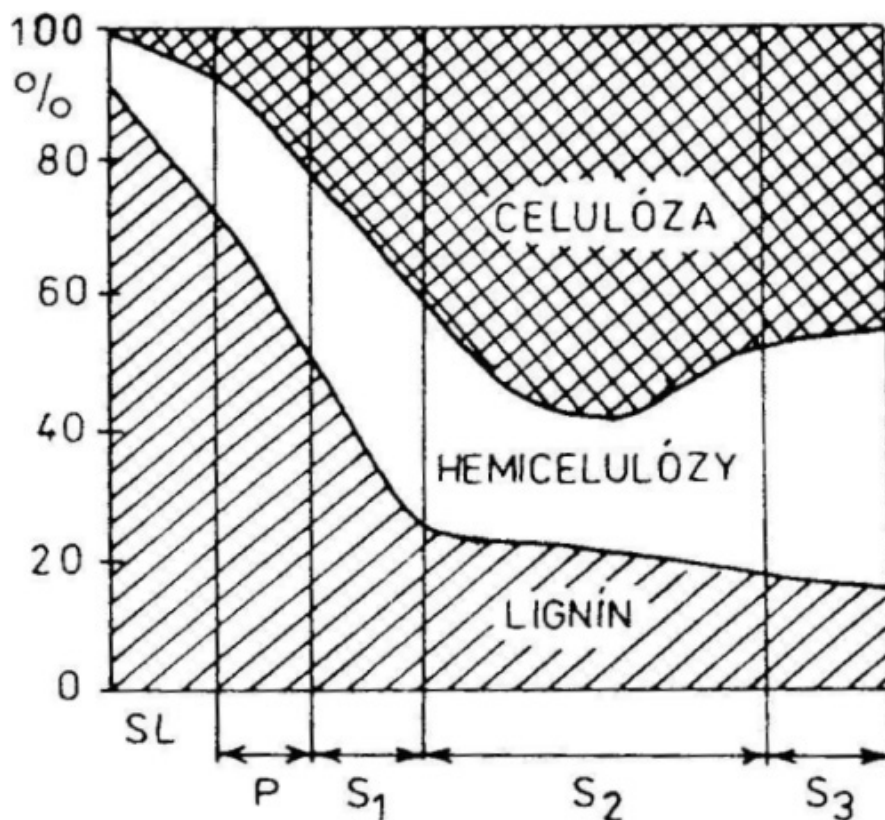
Strukturu dřeva je možné posuzovat i na geometrické (makroskopické) úrovni – ta je významná hlavně při odběru materiálu na přípravu reprezentativního vzorku pro analytické operace a stejně tak pro měření fyzikálních vlastností dřeva.

Další úroveň při zkoumání dřevní hmoty je mikroskopická úroveň, která má morfologickou a anatomicou hladinu. Na morfologické hladině lze izolovat a zkoumat jednotlivé elementy – buňky v mikroanalytickém měřítku. Na anatomické hladině sledujeme strukturu jednotlivých stěn a vrstev buněčné blány (obrázek 4). Z hlediska chemie dřeva pak distribuci a strukturu základních biopolymerů. Obsah ligninu, heteropolysacharidů a celulózy v elementech buněčných stěn není uniformní a mění se se vzdáleností od lumenu. U celulózy je možné pozorovat i změnu úhlu sklonu mikrofibril v buněčných stěnách vzhledem k podélné ose buňky.



Obrázek 4 Vrstvy buněčné stěny dřeva
(Katz et al. 2007)

Buňky v pletivech jsou propojené úzkou vrstvou – střední lamelou, které má tloušťku několik desetin μm . Střední lamela je tvořena především ligninem a neobsahuje téměř žádnou celulózu. Primární stěna (P) se svou strukturou a složením odlišuje od střední lamely. Celulóza, která se zde nachází, má pravděpodobně nižší polymerizační stupeň než celulóza sekundární stěny. Sekundární buněčná stěna je tvořena třemi vrstvami (S1, S2, S3), které se odlišují ve vzájemné orientaci fibril. Vrstva S1 hraničí s primární stěnou a obsahuje ještě poměrně vysoký obsah ligninu. Fibrily jsou v této vrstvě orientované tak, že s podélnou osou buňky svírají úhel přibližně $45-80^\circ$. Vrstva S2 tvoří největší podíl sekundární stěny. Fibrily v této vrstvě tvoří hustou strukturu a jsou orientované téměř rovnoběžně s podélnou osou buňky (úhel $5-20^\circ$). Vrstva S3 se vyznačuje vyšším podílem amorfnní celulózy a jehličnatým dřevinám často dřevnatí. Je charakteristická větším úhlem mezi orientací fibril a podélnou osou buňky. Z chemického hlediska se na stavbě buněčné stěny podílejí tři základní biopolymery: celulóza, hemicelulózy a lignin. Zastoupení těchto látek v jednotlivých vrstvách buněčné stěny dřeva se mění (obrázek 5). Střední lamela (SL) obsahuje $> 70\%$ ligninu a asi 15% hemicelulóz, primární stěna (P) má podobné složení jako SL, sekundární stěna (S) má rozdílné složení ve svých vrstvách – S1 (tvoří $6-8\%$ sekundární stěny) a má podobné chemické složení P, S2 (tvoří $89-90\%$ sekundární stěny) obsahuje především celulózu, menší množství ligninu a hemicelulóz a S3 (tvoří $4-5\%$ sekundární stěny) je složena především z celulózy a hemicelulóz.

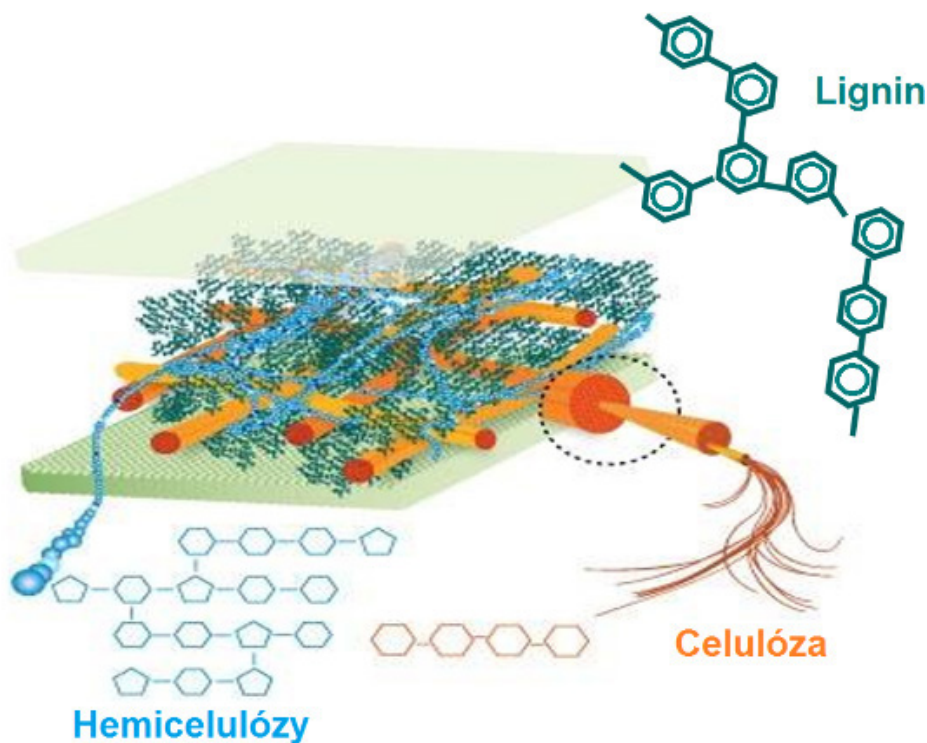


Obrázek 5 Zastoupení základních složek dřeva v buněčné stěně
(Blažej et al. 1975)

Strukturu dřeva a jeho složek dále posuzujeme i na submikroskopické úrovni, která má dvě hladiny – nadmolekulovou a molekulovou. Molekulová hladina je předmětem zkoumání molekulové stavby dřevních polymerů, obsahu stavebních jednotek, jejich funkčních skupin a vazeb v základních složkách dřevní hmoty a mezi nimi.

U celulózy, jako nejdůležitějšího dřevního polymeru, uvažujeme i o nadmolekulové struktuře (obrázek 6). Lineární, navzájem paralelně orientované makromolekuly celulózy vytvářejí v buněčných stěnách nadmolekulové agregáty s vysoce uspořádanými krystalickými a neuspořádanými víceméně jen směrově orientovanými amorfními oblastmi. Příčinou tvorby krystalického podílu celulózy při biosyntéze je elektrostatické silové působení mezi polárními hydroxylovými skupinami sousedních makromolekul (intermolekulové vodíkové vazby) a interakce van der Waalsova typu mezi makromolekulami. Obsah krystalického podílu v nativní celulóze je variabilní a dosahuje až 70 %.

Nadmolekulová struktura nativních heteropolysacharidů (hemicelulóz) a ligninu je na rozdíl od celulózy většinou amorfní. Pravděpodobnou příčinou jsou jednak sterické překážky (větvení) a heterogenita stavebních monosacharidových jednotek základního řetězce u některých hemicelulóz. U ligninu kromě sterických překážek chybí i dostatek polárních skupin schopných tvořit intermolekulové vodíkové vazby.



Obrázek 6 Schématické znázornění nadmolekulové struktury dřeva
(Rakotovelo 2016)

Dřevo obsahuje i menší množství extraktivních (akcesorických) látek. Jejich obsah a složení je variabilní podle druhu a věku dřeviny i podle ročního období, klimatických podmínek a místa odběru vzorku (kmen, běl, jádro, kůra, kořeny, vegetativní orgány apod.). Pokud není cílem analýzy právě zkoumání extraktivních látek, omezujeme se v analytické chemii dřeva pouze na stanovení jejich obsahu. Extraktivní látky rozdělujeme podle chemických vlastností a struktury, v praxi však častěji podle rozpustnosti v rozpouštědlech různé polarity. Pro většinu analytických operací se musí použít vyextrahované piliny. Důvodem je možné zkreslení výsledků ve smyslu kladné odchylky stanovení (tzn. stanovení extraktivních látek ve vzorku spolu se stanovenou složkou). Přítomnost extraktivních látek ve dřevě může mít negativní vliv i na výsledky kvalitativní analýzy, např. při stanovení funkčních skupin v ligninu a heteropolysacharidech.

Při izolaci, stanovení a analýze látek nacházejících se ve dřevě se používá poměrně velký počet různých metod. Každá z nich má své výhody, ale i nedostatky. Informace, které poskytují, mají různou vypovídající hodnotu a při zpřesňování složení a struktury jednotlivých složek dřeva, případně při popisu jejich změn během technologických procesů, je nejvhodnější využít komplexní přístup. To znamená, že je potřeba použít všechny metody, které umožní vytvořit závěry (z chemického hlediska) o složení, vazbách a struktuře sledovaných sloučenin. Aplikace jen jedné metody nemusí vždy vést k jednoznačným, anebo správným závěrům. Spolu s klasickými analytickými metodami (gravimetrie, volumetrie apod.) se v analytické chemii dřeva používají i fyzikální a fyzikálně-chemické analytické metody, které poskytují množství informací o chemickém složení a struktuře látek nacházejících se ve dřevě.

2 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY

Pojmem extraktivní (akcesorické, doprovodné, vedlejší) látky se označuje velká skupina různých chemických sloučenin, které mohou být ze dřeva extrahované polárními nebo nepolárními rozpouštědly. V chemii dřeva se obvykle pod pojmem extraktivní látky rozumí takové sloučeniny, které lze extrahovat organickými rozpouštědly. Vodorozpustné sacharidy a anorganické látky však také patří mezi extraktivní látky.

Obsah a složení extraktivních látek ve dřevě je variabilní podle druhu a věku dřeviny, podle stanoviště, doby těžby a zejména místa odběru vzorku (kořeny, jádro, běl, kůra, větve ap.). Obsah a složení extraktivních látek se mění i podle převládajícího druhu buněk, např. v parenchymatických buňkách se vyskytují tuky a některé glukany, zatímco v buňkách epitelu se nacházejí ve větším množství pryskyřičné kyseliny. Extraktivní látky mají ve dřevě určitou funkci, např. třísloviny, ostatní polyfenoly, terpeny, stilbeny, některé glykosidy, vosky a tuky zvyšují odolnost dřeva vůči biotickému poškození, ať už svou potenciální toxicitou nebo hydrofobností. Jiné, např. sacharidy, cukerné alkoholy, rozpustné nízkomolekulární frakce polysacharidů, proteiny, vitamíny a soli organických kyselin jsou buď metabolity, nebo zásobními látkami a stabilitu dřeva vůči biotickým vlivům mohou snižovat, neboť mají vlastnosti substrátu. Ovlivňují i další vlastnosti dřeva, např. barevnost, výhřevnost ap.

Sloučeniny extrahovatelné organickými rozpouštědly představují poměrně malé množství dřeva, zejména v dřevinách mírného pásma (tropické dřeviny je obsahují více), ale v některých částech stromu se jich nachází mnohem více než v samotném dřevě (např. v kořenech, místech poškození, ale i v jádrovém dřevě některých dřevin).

Před analýzou je třeba extraktivní látky ze dřeva odstranit extrakcí. Jejich přítomnost ve stanovené složce nebo reakce s činidlem a složkami dřeva může způsobit kladnou odchylku stanovení.

Vedlejší látky rozdělujeme do skupin buď podle chemické povahy a struktury nebo podle polarit a tím dominantní rozpustnosti v rozpouštědlech určité polarit. Je možné i rozdělení extraktivních látek podle schopnosti destilovat s vodní párou (terpeny). V analytické chemii dřeva se upřednostňuje rozdělení podle rozpustnosti.

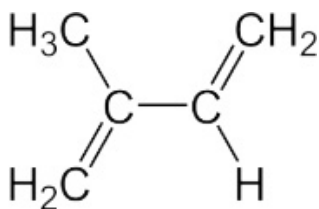
Podle rozpustnosti je rozdělujeme na tři základní skupiny:

- látky rozpustné ve studené a horké vodě,
- v organických rozpouštědlech,
- destilující s vodní párou.

Při destilaci s vodní párou jsou ze dřeva extrahovány kyselé i neutrální podíly. Ke kyselé frakci patří těkavé acyklické a cyklické kyseliny, k neutrální frakci patří těkavé éterické oleje, těkavé uhlovodíky, aldehydy a alkoholy. Tyto sloučeniny jsou charakteristické pro jehličnaté dřeviny. Při extrakci éterem se extrahují složky pryskyřice a mastných frakcí, zejména vyšší terpenoidy, pryskyřičné kyseliny, nasycené a nenasycené mastné kyseliny a alkoholy, steroly, netěkavé uhlovodíky a jejich deriváty. Tyto sloučeniny se více vyskytují v jehličnatých dřevinách. Při extrakci ethanolem se extrahují zejména třísloviny, barviva a část glykosidů. Horká voda extrahuje minerální sloučeniny, rozpustné sacharidické složky včetně monosacharidů, oligosacharidů, polysacharidů, alkoholových sacharidů, cyklitolů, ap. Uvedené skupiny však nemají přesné rozhraní a některé sloučeniny se obvykle nacházejí v menších množstvích v dalších frakcích. Proto se na další kvalitativní a kvantitativní analýzy používají vybrané fyzikálně-chemické analytické metody, např. chromatografické a spektrální.

2.1 TERPENY

Terpeny se vyskytují ve všech formách živé hmoty, mnohé jsou příjemně vonící látky, jiné obsahují rozsáhlý systém jednoduchých a dvojných vazeb, a proto jsou barevné. Některé jsou důležité pro proces vidění. Terpeny a terpenoidy jsou sekundární metabolity přírodního charakteru a jsou to sloučeniny, které tvoří část frakce zvané pryskyřice. Jejich obsah v listnatých dřevinách je menší než v jehličnanech. Terpeny představují velmi rozsáhlou a různorodou skupinu uhlovodíků, kterou primárně produkují zejména zelené rostliny, nejčastěji jehličnany. Terpeny jsou hlavní součástí pryskyřice, jakož i terpentýnu, který se z ní získává, a podle kterého dostaly i své pojmenování. Biosyntetizované jsou ze 4 molekul 2-methyl-1,3-butadienu, resp. isoprenu (obrázek 7) za vzniku lineárních nebo cyklických sloučenin.



Obrázek 7 Isopren

Terpeny a jejich deriváty představují velkou skupinu látek, které jsou rozšířené v rostlinné i živočišné říši, přičemž jich bylo izolovaných a identifikovaných již více než 4 000. Patří mezi ně různé látky, které se obvykle vyznačují charakteristickou vůní (pinen, limonen, santalen, ap.).

Množství a složení terpenů závisí na věku stromu, věku jehličí a jejich lokalizaci v koruně stromu. Podle počtu isoprenových jednotek se terpeny rozdělují na monoterpeny, seskviterpeny, diterpeny, triterpeny a polyterpeny (tabulka 2). Monoterpeny jsou acyklické, monocyklické nebo bicyklické C-10 isoprenoidy. Mají význam při regulaci růstu, reprodukčním cyklu, obranných mechanismech a přenosu signálů různých organismů.

Tabulka 2 Rozdělení terpenů podle počtu isoprenových jednotek

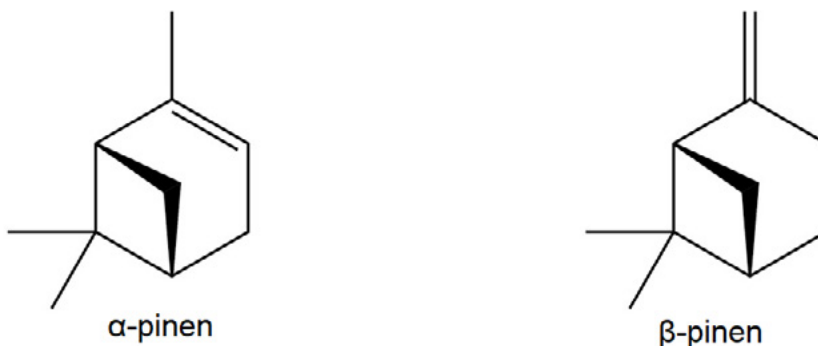
Název skupiny terpenů	Počet isoprenových jednotek	Počet uhlíkových atomů v molekule	Dominantní výskyt
Monoterpeny	2	10	jehličnaté dřeviny
Seskviterpeny	3	15	listnaté dřeviny
Diterpeny	4	20	pryskyřičné kyseliny
Triterpeny	6	30	různé rostliny
Tetraterpeny	8	40	barviva
Polyterpeny	> 8	> 40	listy

Z chemického hlediska mohou být terpeny: uhlovodíky nebo jejich kyslíkaté deriváty, např. alkoholy, aldehydy, ketony a karboxylové kyseliny. Podle struktury mohou být terpeny acyklické nebo cyklické s jedním nebo i s více alicyklickými kruhy. Jsou podstatnou složkou rostlinných silic (éterických olejů) a pryskyřic. Silice jsou voňavé těkavé látky nacházející se v květech, listech, plodech ap. Jejich funkce je různá. Mohou inhibovat klíčení semen a růst rostlin a uplatňovat se tak v boji proti nežádoucí konkurenci. Některé silice inhibují in vitro růst bakterií a hub. Rostliny s obsahem silic jsou terapeuticky zajímavé jako léčivé rostliny, např. máta, heřmánek, eukalyptus. Silice však chrání své producenty před požitáním různými živočichy, a naopak přitahují hmyz při opylování. Pryskyřice jsou pevné, obvykle lepkavé látky, které jsou ve vodě nerozpustné. Vznikají jako oxidační produkty silic, které se tvoří např. na místech s porušenou kůrou jehličnatých stromů. Terpeny jsou zejména obsaženy v rostlinách, nacházejí se také v květech, listech, plodech a v dalších orgánech rostlin. Slouží k odpuzování býložravců. Silice patří také mezi terpeny, jsou těkavé, s nízkou teplotou varu, mají intenzivní příjemnou vůni. Obecně řečeno jsou to hydrofobní látky. Silice splňují ochrannou funkci stromu před bakteriální či plísňovou infekcí a při poranění rostliny vytékají na povrch, kde na vzduchu oxidují a mění se na pryskyřice. Terpeny nezářka slouží jako atraktanty pro dřevokazný hmyz. V průběhu dlouhodobého používání dřevěných konstrukcí se uvolňují do prostředí a jejich množství ve dřevě klesají. Tato skutečnost je jednou z příčin lepší odolnosti starších dřevěných konstrukcí vůči některým druhům hmyzích škůdců, např. tesaříkovi krovovému (*Hylotrupes bajulus*).

2.1.1 MONOTERPENY

Jsou to alifatické mono-, di- a tricyklické struktury vzniklé ze dvou C₅-jednotek. Vyskytují se převážně v rostlinách a jsou to těkavé kapaliny tvořící součást těkavých olejů a balzámů. Mohou se vyskytovat i jako tuhé látky, např. kantaridin, toxický produkt brouků, tzv. španělských mušek. Jeho použití jako afrodiziaka vedlo i k úmrtím. O biologických funkcích monoterpenů ještě není dostatek poznatků, některé (citrál) jsou těkavé aktivní složky čichových feromonů. Používají se ve farmacii, v potravinářském a kosmetickém průmyslu a při výrobě nátěrových hmot (terpentýnový olej).

Z této skupiny látek je nejrozšířenější limonen, který se nachází zejména v citrusových plodech. Monoterpeny jsou z chemického hlediska uhlovodíky: myrcen, limonen, α -pinen, β -pinen (obrázek 8), kamfen aj., alkoholy: terpeny, mentol, geraniol aj. a oxysloučeniny: kafr, karvon, borneol aj.



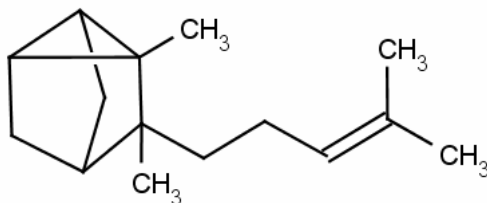
Obrázek 8 α -pinen a β -pinen

α -pinen, také známý jako 2,6,6-trimethylbicyklo[3.1.1]hept-2-en, je organická sloučenina patřící do skupiny monoterpenů, které se nacházejí v mnoha druzích rostlin. α -pinen je jedním ze dvou isomerů pinenu, druhým je β -pinen. Je to průhledná, slabě mastná látka se silnou, dřevitou až pryskyřičnou vůní. α -pinen je hlavní složkou terpentýnu a nachází se také v borovicových jehlicích, vavřínu, tymiánu, saturejce, rozmarýnu, eukalyptu či mátě. Je široce využíván v parfumerii a aromaterapii pro svou svěží vůni. Při zahřívání produkuje charakteristický "pryskyřičný" zápach, který lze identifikovat v mnoha čisticích prostředcích. V potravinářství se α -pinen používá jako přírodní aroma, v průmyslu jako biologické rozpouštědlo a jako přísada do dvoutaktních motorových olejů, kde pomáhá stabilizovat palivo. Stejně jako ostatní monoterpeny, má vlastnosti, které jsou užitečné pro farmaceutický a zdravotnický průmysl. Může působit jako anti-inflamatorní, bronchodilatační a mukolytický přípravek při léčbě respiračních obtíží. Poslední, ale neméně důležité, je jeho využití v biologii jako feromon pro některé druhy hmyzu. Zajímavostí je také to, že se může α -pinen využít při výrobě velmi nebezpečné syntetické marihuany.

2.1.2 SESKVITERPENY

Seskviterpeny jsou tvořeny třemi izoprenoidními jednotkami C₅. Vznikají slučováním geranyl-difosfátu s izopentenyl-difosfátem za vzniku patnácti-uhlíkatého farnesyl-difosfátu (FPP). Stejně jako monoterpeny mohou být acyklické, cyklické nebo bicyklické. Nejčastěji se jedná o štiplavé oleje a tuhé látky, které se získávají z rostlin. Nedávný výzkum v oblasti vývoje přírodních léčiv vedl k identifikaci několika různých seskviterpenů, které mají protizánětlivé, antiparazitické a antikarcinogenní účinky. Některé seskviterpeny jsou naproti tomu toxické a mohou způsobit jiné nežádoucí účinky. Z tohoto důvodu se stále provádí podrobný výzkum, který je velmi důležitý pro hodnocení jejich účinnosti a bezpečnost používání.

Patří sem např. fytohormony, feromony (farnesol – složka vonných látek květů konvalinky a lípy), antibiotika, alkaloidy, voňavé látky – např. santalen (obrázek 9) a cedren.



Obrázek 9 Santalen

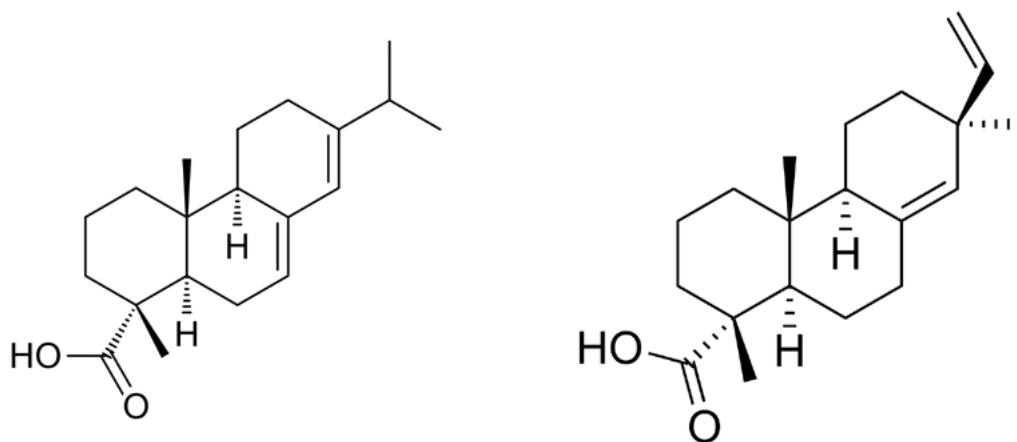
Farnesol se získává ve formě bezbarvé kapaliny z rostlinných olejů. Pro svou charakteristickou jemnou vůni se používá v parfumerii. V přírodě se nachází v lipové, akátové, jasmínové, pomerančové nebo konvalinkové silici. Je součástí vitamínu K.

Santalen se destiluje ze dřeva stromu *Santalum austrocaledonicum*, nativního stromu z Nové Kaledonie, nebo také ze stromů z oblasti Mysore v Indii, *Santalum album*. Je ovšem alarmujícím faktem, že santal zaznamenává ohrožení a vážný úbytek kvůli nadměrné těžbě a špatnému hospodaření. V Austrálii a Nové Kaledonii se santalovníky kácely obdobně, ale existuje několik málo míst, kde se pěstují s využitím udržitelných postupů. Santalen je využíván jako ingredience pro přírodní parfémy a jeho vůně má hluboce uklidňující účinky. Santalový olej prokázal protizánětlivé, analgetické a antimikrobiální vlastnosti. Používá se lokálně k léčbě plísňových a bakteriálních kožních infekcí. Poskytne úlevu při léčbě zánětů souvisejících s bolestmi kloubů a svalů jako revmatismus, ischias, lumbago a při neuralgiích. Olej ze santalového dřeva zjemňuje a regeneruje pokožku, podporuje léčbu infekcí na urogenitální úrovni (cystitida, prostatitida). Působí jako skvělý lymfatický a žilní dekongestant, je tedy vhodný pro podporu léčby křečových žil, hemoroidů. Vůně má mírný sedativní účinek a přispívá k úlevě od úzkosti, poruch spánku a podporuje relaxaci a pocit pohody.

Cedr viržinský, nazývaný také jako červený cedr nebo jalovec viržinský je strom vysoký až 30 metrů, rozšířený ve středních a východních oblastech USA a jihovýchodní Kanadě. Je stromem průkopníkem, jedním z prvních stromů, které znovu osídluje vyčištěnou, erodovanou nebo jinak poškozenou zemi. Mezi průkopnickými druhy žije neobvykle dlouho a má potenciál žít více než 850 let. Éterický olej z jalovce na bázi cedrenu vylepšuje všechny ostatní éterické oleje, které se používají ve směsi na péči o pokožku. Pokožku tonizuje a působí hloubkově jako stimulant krevního a lymfatického systému. Tradičně se používá na křečové žíly, hemoroidy, edémy dolních končetin a mnohé další potíže. Pomáhá při celulitidě a obezitě. Zároveň má odpuzující účinek na hmyz, proto se používá jako účinná složka v přírodních repelentech.

2.1.3 DITERPENY

Mezi nejznámější diterpeny patří fytol, alifatický alkohol tvořící esterovou složku chlorofylu a vitamín A. Strukturu diterpenů mají i fytohormony gibereliny. Mezi diterpenoidy patří také pryskyřičné kyseliny, které jsou hlavní složkou smůly jehličnatých dřevin a rozdělují se na kyseliny abietového a pimarového typu (obrázek 10). Zařazují se mezi lipofilní extraktivní látky a při výrobě buničin a papíru způsobují tzv. pryskyřičné problémy.



Obrázek 10 Kyselina abietová (vlevo) a kyselina pimarová (vpravo)

Fytol je hydrogenovaný diterpenalkohol, který se nejčastěji používá jako prekurzor pro výrobu syntetických forem vitamínu E a fylochinonu. Studuje se i jeho možný protizánětlivý a antioxidační účinek. Vyskytuje se v zelených rostlinách jako součást chlorofylu – plní tedy významnou roli v rostlinném metabolismu. Poprvé byl získán procesem hydrolýzy (rozklad vodou). Dnes se získává při separaci chlorofylu z vojtěšky. V komerčním použití má podobu bezbarvé až žluté viskózní kapaliny s jemnou květinovou vůní. Proto se také používá jako vonná složka do parfémů, éterických olejů a kosmetických produktů (krémů, šamponů). Mimo jiné má v kosmetických přípravcích funkci maskovacího a změkčujícího činidla. Při vysokých koncentracích, které ovšem nejsou v kosmetických produktech obsaženy, může mít dráždivý a senzibilizující účinek. Jeho obsah lze také nalézt i v některých potravinářských výrobcích, konkrétně v čajích. Fytol je toxický pro vodní organismy.

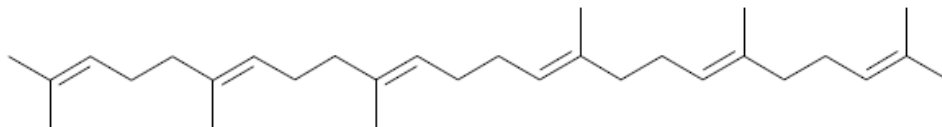
Kyselina abietová je karboxylová kyselina, která se svou strukturou řadí mezi diterpenoidní pryskyřice, vyskytující se např. v jedli bělokoré (*Abies alba*). Kyselina abietová je hlavní složkou kalafuny, která získala svůj název po starořeckém ionském městě Kolophon, jenž proslulo jejím vývozem. Kalafuna má žluté až hnědé zbarvení, je amorfní, sklovitě lesklá a křehká. Usazuje se při destilaci terpentýnu, což je pevná látka získávající se z různých druhů borovic. Používá se při výrobě laků a plastických hmot nebo při pájení elektrických spojů. Dále má také uplatnění v hudebním odvětví, kde se nanáší na smyčce a zvyšuje třecí odpor.

2.1.4 TRITERPENY

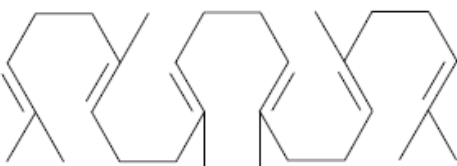
Triterpeny jsou tvořeny šesti základními stavebními jednotkami C₅, celkově obsahují 30 atomů uhlíku. Jejich molekuly mohou být alifatické, tricyklické, tetracyklické nebo pentacyklické. Vznikají reduktivní dimerací jednotek C₁₅, tedy dvou molekul farnesyl-difosfátu, na skvalen (obrázek 11), který je výchozí látkou pro vznik triterpenu lanosterolu, prekurzoru triterpenů a steroidů. Triterpeny se vyskytují ve vyšších rostlinách ve formě alkoholů, aldehydů, ketonů nebo kyselin a můžeme je nalézt také v mořských organismech a plísniích. Obvykle se jedná o tuhé látky, které se v přírodě vyskytují volné nebo vázané v podobě esterů nebo glykosidů.

V současnosti se skvalen v široké míře využívá v různých oblastech souvisejících s ochranou lidského zdraví, jako je potravinářství, medicína, farmaceutický průmysl a kosmetika.

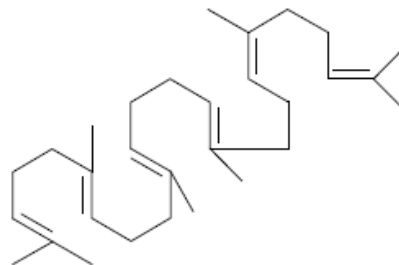
A



B



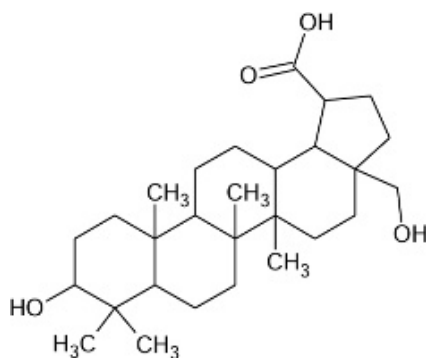
C



Obrázek 11 Struktura skvalenu

Vysvětlivky: A – lineární vzorec molekuly skvalenu, B – svinutá konformace molekuly skvalenu,
C – konformace simulující strukturu molekuly sterolu
(Garaiová, Hapala 2018)

Významný pentacyklický triterpen je betulin (obrázek 12). Z chemického hlediska se jedná o alkohol, který je v přírodě zastoupen v poměrně velkém množství. Nachází se zejména v kůře bříz (*Betula sp.*), odkud je odvozen také jeho název. Betulin byl jeden z prvních triterpenů, který byl získán čistou chemickou sublimací, psal se rok 1788. Poté se získával extrakcí vnějších vrstev březové kůry ethanolem. Právě betulin způsobuje bílou barvu březové kůry a její další výjimečné vlastnosti, například ty, že březové dřevo nikdy neplesnivý ani nehnije. Tento pentacyklický triterpen se dále nachází např. v plodech jalovce obecného a u některých druhů hub. Využívá se v kosmetice a ve farmaceutickém průmyslu pro své protizánětlivé a hojivé účinky a také pro schopnost snižovat bolest. Extrakt z břízy bělokoré se používá např. ve vlasové kosmetice, kde dodává vlasům jemnost a lesk a zároveň je účinný při problémech s vypadáváním vlasů nebo lupy.



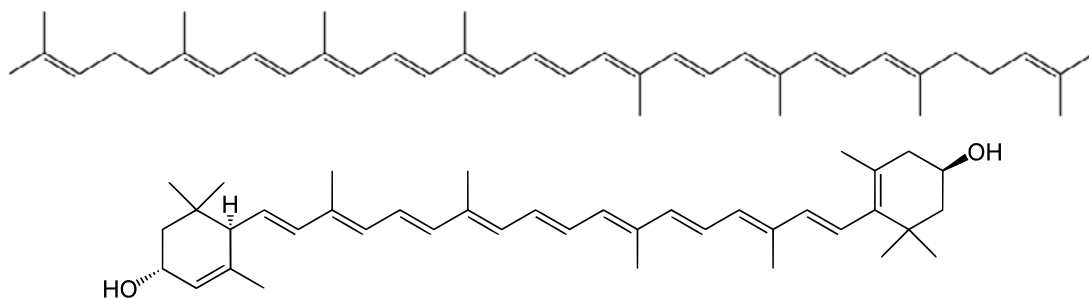
Obrázek 12 Betulin

2.15 TETRATERPENY

Tetraterpeny jsou tvořeny osmi základními izoprenoidními jednotkami C₅, celkově tedy obsahují čtyřicet atomů uhlíku. Velmi charakteristická je pro ně konjugace velkého množství dvojných vazeb, díky kterým může docházet k absorpci fotonů v oblasti viditelného spektra. Z tohoto důvodu jsou sloučeniny tetraterpenů barevné. Jejich molekuly mohou být alifatické nebo cyklické spojené dlouhým řetězcem konjugovaných vazeb. Mnohem typičtější jsou však složité cyklické systémy. V průběhu jejich biosyntézy dochází k hydrogenaci.

Molekuly tvořené pouze uhlovodíky se nazývají karoteny. Mezi jejich nejznámější zástupce patří lykopen, karoten a fytoen. Karotenoidy jsou nejčastěji oxidačními produkty karotenů. Mezi nejznámější 41 karotenoidů patří xanthofyly, které se vyznačují přítomností jedné, dvou nebo více hydroxylových skupin a etherovými, aldehydovými, ketonovými nebo karboxylovými substituenty. Karoteny i karotenoidy jsou tvořeny nenasycenými řetězci, na jejichž konce jsou připojeny cyklické nebo acyklické devítičlenné jednotky.

Karotenoidy jsou žluté až červené látky. Jejich zabarvení způsobuje systém konjugovaných dvojných vazeb. Celá molekula obsahuje 11 nebo více konjugovaných dvojných vazeb, přičemž podle zákona barevnosti karotenoidy s větším počtem konjugovaných dvojných vazeb mají absorpční maxima posunutá směrem k vyšším vlnovým délkám (batochromní neboli červený posun ve spektru). Barva karotenoidů však nezávisí jen na struktuře jejich molekuly, ale také na rozpouštědle. Je známo několik stovek přírodních karotenoidů, které jsou rozšířené v rostlinné i živočišné říši. Velmi známá je funkce β -karotenu jako provitaminu A. V rostlinách se vyskytují jako pigmenty účastnící se na metabolických procesech (fotosyntéza, příp. ochranná funkce) – tzv. primární karotenoidy, ale nacházejí se i jako tzv. sekundární karotenoidy v květech, plodech a stárnoucích orgánech. Primární karotenoidy v chloroplastech, podobně jako chlorofyly, jsou vázány na bílkoviny; jsou součástí fotosystémů, zejména fotosystému II. Mezi nejdůležitější karotenoidy v zelených částech fotosyntetizujících orgánů vyšších rostlin a většiny zelených řas patří β -karoten (obrázek 13 nahoře), violaxantin, lutein, zeaxantin a neoxantin. Lykopen se nachází zejména ve zralých plodech rajčat, lutein (obrázek 13 dole) – starší název xantofylu – je velmi rozšířený v rostlinné říši. Tvoří největší podíl žlutých pigmentů v asimilačních orgánech rostlin a způsobuje také žlutou barvu listů na podzim.



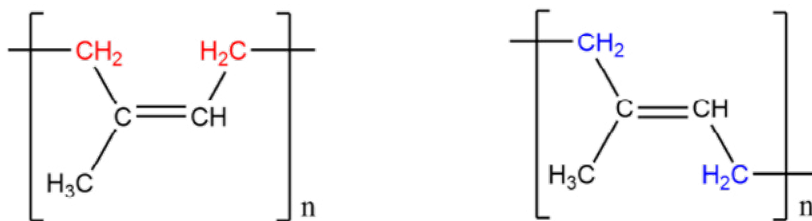
Obrázek 13 β -karoten (nahore), lutein (dole)

β -karoten je nejrozšířenější formou karotenu a v přírodě se obvykle nachází společně s α -karotenem a γ -karotenem. Poprvé byl izolován v 19. století. Jeho molekulu tvoří dva β -iononové kruhy, které jsou spojeny čtyřmi izoprenovými jednotkami. V relativně velkém množství je obsažen v zelenině a ovoci, ale také ve vaječném žloutku nebo v hovězích játrech. Pro lidský organismus má β -karoten dvě důležité funkce: je prekurzorem vitaminu A a působí jako antioxidant.

Lykopen se řadí mezi tetraterpeny s alifatickým řetězcem. Jedná se o červené barvivo, což je na první pohled zřejmé z potravin, ve kterých se nachází. Lykopen můžeme najít v rajčatové šťávě, šípících, vodním melounu nebo třeba v červených grapefruitech. Tato tetraterpenická sloučenina je prekurzorem všech karotenů, které vznikají působením cykláz. Podle typu cyklázy vznikají jednotlivé karoteny. Řadí se mezi významné antioxidanty, což jsou látky, jejichž molekuly omezují působení volných kyslíkových radikálů a tím chrání lidský organismus před oxidačním stresem. Ve farmacii se lykopen získává ze speciálně šlechtěných rajčat, ve kterých se tato látka vyskytuje ve větším množství.

2.1.6 POLYTERPENY

Polyterpeny jsou makromolekulární látky tvořené velkým počtem základních stavebních jednotek C₅. Vznikají polymerací několika tisíců izoprenových jednotek. V celkovém součtu mohou jejich makromolekuly obsahovat až 20 000 jednotek C₅. Významnými zástupci, se kterými se můžeme setkat v přírodě, jsou kaučuk a gutaperča (obrázek 14). Jedná se o alifatické nenasycené uhlovodíky, lišící se od sebe prostorovým uspořádáním.



Obrázek 14 Latex – cis-izomer (vlevo), gutaperča – trans-izomer (vpravo)

Přírodní kaučuk je z chemického hlediska cis-1,4-izopren. Vyskytuje se u některých rostlin v podobě koloidního roztoku, kterému se říká latex. Hospodářský význam pro těžbu kaučuku má tropický strom kaučukovník brazilský (*Hevea brasiliensis*) z čeledi pryšcovité (*Euphorbiaceae*). Latex se tvoří ve speciálních buňkách zvaných mléčnice, které se nacházejí v kůře stromu. Získává se poraněním - nařezáním kůry stromu, odkud vytéká do připravené nádoby (obrázek 15). Po určité době (cca několika hodinách) latex v nádobkách samovolně tuhne. Následně se konzervuje pomocí amoniaku, aby bylo možné s ním nadále pracovat. V dnešní době se kaučukovník pěstuje zejména v Jižní Americe a v jihovýchodní Asii.

Složení přírodního latexu není stálé, je ovlivněno druhem a věkem stromu, počasím, ročním obdobím atd. Zhruba 60 % objemu latexu tvoří voda, samotný polyterpen tvoří průměrně okolo 35 %, zbylá procenta zastupují jiné látky, jako jsou bílkoviny, pryskyřice, popel a cukry.



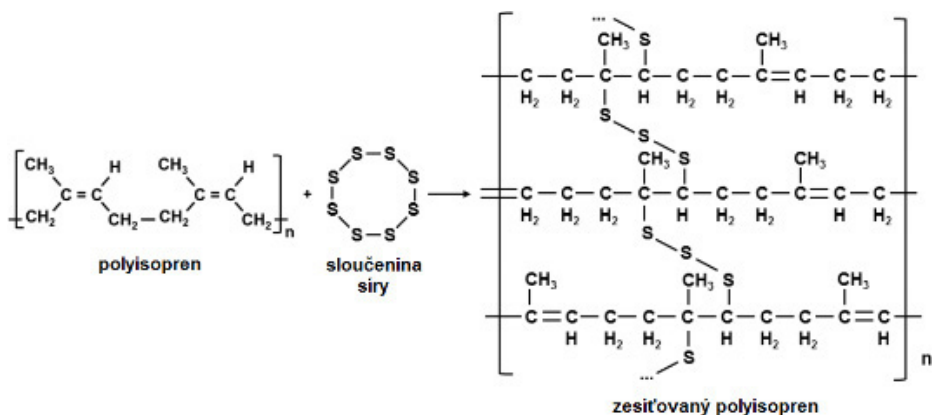
Obrázek 15 Latex vytékající ze stromu kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*) (Onoji et al. 2021)

Přírodní kaučuk je původem z Jižní Ameriky, kde je znám již několik století. Jako první ho využívali Indiáni, kteří si z něho vyráběli míče ke svým rituálním hrám. V Evropě je tato exotická látka známa od konce 15. století. Jako první jej do Evropy přivezl Kryštof Kolumbus v roce 1496 ze své druhé plavby k břehům Nového světa. Větší využití měl kaučuk v Evropě až v polovině 18. století pro výrobu nepromokavých lodních plachet a pytlů k přepravě dopisů a balíků. Dále se přírodní kaučuk po rozpuštění v terpentýnu využíval jako lepidlo a koncem 18. století k impregnaci textilií. Přírodní kaučuk měl však jisté nedostatky – v teplých letních dnech byl měkký a lepil a v zimě byl naopak tvrdý a křehlý. V polovině 19. století byla objevena nezávisle na sobě vulkanizace, tzv. síťování, kaučuku Američanem Charlesem Goodyearem a Britem Thomasem Hancockem, která tyto nedostatky odstranila. Tito vědci zjistili, že zahříváním kaučuku společně se sírou vzniká produkt zcela odlišných vlastností, kterému dnes říkáme pryž. Největší

využití kaučuku přišlo s vynálezem pneumatik v roce 1888. Přírodního kaučuku rychle ubývalo, což zapříčinilo výrobu kaučuku syntetického.

Vulkanizace kaučuku neboli síťování, je chemická reakce, při které může docházet ke vzniku elastomeru neboli pryže (obrázek 16). Nejvíce běžná je vulkanizace pomocí síry, která probíhá při teplotách 140–160 °C. Mezi lineárními makromolekulami kaučuku tvoří atomy síry příčné vazby. Podle množství přidané síry vzniká: běžná vulkanizovaná pryž (2–3 % síry), polotvrdá pryž (10–20 % síry) a tvrdá pryž, nazývaná ebonit (více než 20 % síry). Kromě kaučuku a síry (vulkanizačního činidla) obsahuje pryž také stabilizátory, plastifikátory popřípadě barviva. Charakteristickou vlastností pryže je pružnost.

Vulkanizovaný přírodní kaučuk má velké využití: vyrábí se z něj více namáhané pneumatiky, dopravní a přepravní pásy nebo třeba izolační materiály, těsnění, hadice či rukavice. V současnosti je také známo mnoho druhů syntetických kaučuků. Mezi syntetické kaučuky pro všeobecné použití patří izoprenový kaučuk (IR), butadienstyrenový kaučuk (SBR), butadienový kaučuk (BR), ethylenpropylenový kaučuk (EPM, EPDM) a butylkaučuk (IIR). Dále existují olejovzdorné kaučuky, jako jsou chloroprenový kaučuk (CR), butadienakrylonitrilový kaučuk (NBR), akrylátový kaučuk (ACM) nebo polysulfidový kaučuk (OT). Mezi teplovzdorné kaučuky pak řadíme silikonové kaučuky (MQ, MVQ, MPVQ, MPQ) a fluoruhlíkové kaučuky (FPM, FKM, FFKM, CFM).



Obrázek 16 Reakce vulkanizace kaučuku
(Andriyanti et al. 2010)

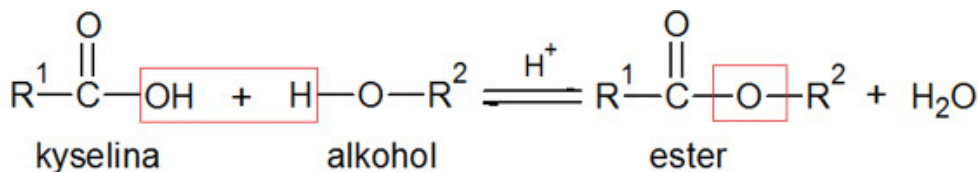
Gutaperča je z chemického hlediska trans-1,4-polyizopren. Její název je odvozen od perčovníku pravého (*Palaquium gutta*), tedy stromu, ze kterého se získává. Někdy se tomuto stromu také říká strom gutaperčový. Perčovník roste v jihovýchodní Asii, v Malajsi. Stejně jako u kaučukovníku pronikají listy, dřevem i kůrou mléčnice, ze kterých po poranění vytéká mléčná šťáva. Tato mléčná šťáva – latex vytéká do připravených nádobek, ve kterých záhy tuhne. Ztuhlá hmota se následně zpracovává (čistí, hněte, válcuje), aby se zbavila vzniklých pórů a nečistot. Na rozdíl od kaučuku se dá gutaperča krájet nožem, ale není pružná. Dříve se používala k výrobě golfových míčků a izolantů v elektrotechnice. V současné době se její využití přesunulo do lékařství, zejména do zubního lékařství, kde se používá jako výplň zubních kanálků.

2.2 LIPIDY A IZOPRENOIDY

Lipidy jsou látky rostlinného nebo živočišného původu. Nacházejí se a uplatňují při stavbě buněčných struktur a membrán. Plní funkci tepelné izolace organismu a jsou zdrojem energie, přestože se z energetického hlediska považují za méně důležité než sacharidy (i když uvolňují přibližně dvojnásobek energie ve srovnání se sacharidy). Ve vodě jsou pro své hydrofobní vlastnosti nerozpustné; rozpouštějí se v nepolárních organických rozpouštědlech (éter, petroléter). V organismu jsou schopny vytvářet prostředí, ve kterém se mohou rozpouštět biologicky důležité nepolární látky (léčiva, vitaminy, ap.). Podle složení rozdělujeme lipidy na jednoduché a složené.

2.2.1 JEDNODUCHÉ LIPIDY

Z chemického hlediska patří do této skupiny látek estery mastných kyselin s různými alkoholy. Ve své molekule, kromě kyseliny a alkoholu, už neobsahují další složky. Vedlejším produktem esterifikace (obrázek 17) je voda.



Obrázek 17 Reakce esterifikace

Z mastných kyselin jsou zastoupeny zejména karboxylové kyseliny se sudým počtem atomů uhlíku a s nerozvětveným řetězcem (kyselina palmitová, stearová, olejová, linolová). V lipidech se vyskytují nasycené a nenasycené mastné kyseliny. Nasycené mastné kyseliny vyskytující se v živých organismech jsou zastoupeny některými alkanovými kyselinami, které se vyskytují **zejména v tucích** (obrázek 18). Jsou to hlavně:

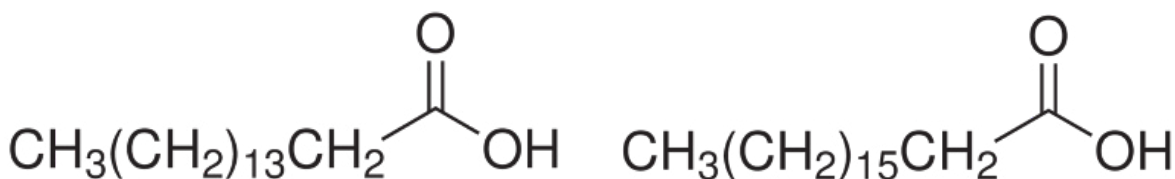
- kyselina palmitová $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
- kyselina stearová $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

Ve voscích se nacházejí jiné alkanové kyseliny, např.:

- kyselina myristová $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
- kyselina kaprónová $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
- kyselina laurová $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$

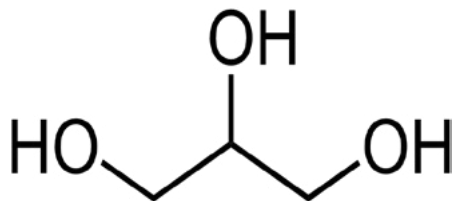
Nenasycené mastné kyseliny se nacházejí především v olejích, např.:

- kyselina olejová $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
- kyselina linolová $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
- kyselina linolenová $\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

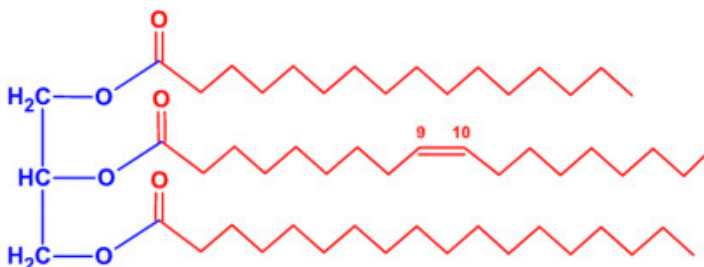
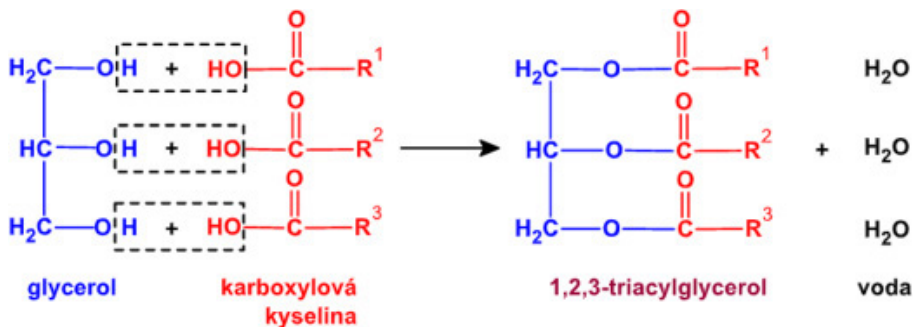


Obrázek 18 Kyselina palmitová (vlevo), kyselina stearová (vpravo)

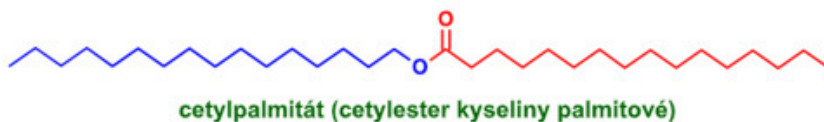
Trojsytný alkohol glycerol, tj. propan-1,2,3-triol, (obrázek 19) s mastnými kyselinami vytváří tuky a oleje (obrázek 20). Vyšší jednosytné nebo dvojsytné alkoholy (cetylalkohol – C16, cerylalkohol – C26, myricylalkohol – C30) tvoří s mastnými kyselinami vosky (obrázek 21).



Obrázek 19 Glycerol (propan-1,2,3-triol)



Obrázek 20 Reakce glycerolu s mastnými kyselinami za vzniku triacylglycerolu (esterifikace)
(www.studiumbiochemie.cz)



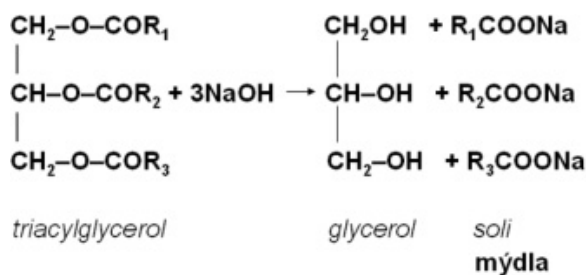
Obrázek 21 Reakce vyššího alkoholu s vyšší mastnou kyselinou za vzniku vosku (esterifikace)
(www.studiumbiochemie.cz)

Lipidy, které obsahují nasycené mastné kyseliny, jsou za běžných podmínek tuhé (tuky). Pokud obsahují větší počet nenasycených kyselin, jsou kapalné (oleje). Čisté tuky jsou bezbarvé, bez chuti a zápachu.

Mohou vznikat i z olejů procesem ztužování tuků. Jde o katalytickou hydrogenaci (reakce probíhá pod tlakem, působením vodíku na nenasycené dvojné vazby, za přítomnosti práškového niklu jako katalyzátoru). Ztužené tuky mají ve srovnání s oleji některé výhodnější vlastnosti.

Negativní vlastností tuků (i olejů) je jejich žluknutí v teplém a vlhkém prostředí vlivem působení mikroorganismů, např. *Penicilium glaucum* nebo *Aspergillus niger*. Probíhá zde oxidace mastných kyselin vzdušným kyslíkem za současného štěpení uhlíkových řetězců. Výsledkem tohoto procesu jsou nežádoucí produkty, zejména aldehydy, ketony a nižší mastné kyseliny (např. kyselina máselná), které negativně mění jak zdravotní působení, tak i chuťový projev a vůni potravin obsahujících nenasycené mastné kyseliny. Následkem je částečné nebo úplné znehodnocení potravin. Chemickou podstatou žluknutí je adice molekuly O_2 vzdušného kyslíku na dvojnou vazbu mastné kyseliny za vzniku peroxidu, s následným štěpením uhlíkového řetězce za vzniku dvou koncových aldehydových skupin. Tekuté oleje s vysokým podílem nenasycených mastných kyselin jsou k oxidaci náchylnější než tuhé tuky. Oxidaci podporuje působení ultrafialového záření a může být také urychlena vhodnými enzymy. Naopak potlačují ji tzv. antioxidanty.

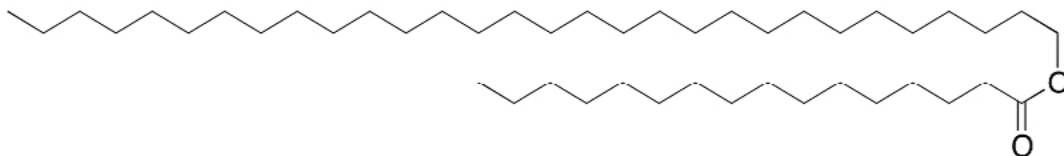
Velký význam nabyla alkalická hydrolýza tuků. Reakce se označuje jako zmydlení nebo saponifikace (obrázek 22). Jedná se o alkalicky katalyzovanou hydrolýzu esterů za vzniku příslušného alkoholu a alkalické soli mastné kyseliny (vyšší karboxylové kyseliny). Alkalické soli vyšších mastných kyselin ztrácejí krystalickou schopnost, jejich roztoky nabývají koloidní charakter. Soli alkalických kovů a vyšších mastných kyselin nazýváme mýdla. Vyrábějí se zahříváním tuků s alkalickými hydroxidy (NaOH, KOH) a z roztoku se mýdlo vyloučí vysolením. V případě použití KOH (hydroxidu draselného), vznikne tekuté mýdlo, v případě použití NaOH (hydroxidu sodného) pak tuhé mýdlo, tzn. sodná sůl mastných kyselin. Mýdla snižují povrchové napětí vody a díky tomu umí odmastit nádobí i pokožku, odstranit nečistoty z prádla atd.



Obrázek 22 Reakce zmydlení

Mezi významné reakce jednoduchých lipidů lze zařadit i polymeraci (vysychání) olejů. Jedná se o oxidaci nenasycených mastných kyselin, které mají více dvojných vazeb (např. kyselina linolová, kyselina linoleová – lněný, sojový, bavlníkový nebo makový olej). Když je olej rozetřen na povrchu předmětu do tenké vrstvy, reaguje se vzdušným kyslíkem. V důsledku polymerace přitom dochází k vytvoření pevného povlaku (filmu). Toho se využívá např. při výrobě laků (fermeží) a barviv.

Vosky jsou ve vodě nerozpustné tuhé estery, které vylučují živočichové i rostliny. V živočišných voscích převládají alkoholy se 14 až 16 uhlíkovými atomy, v rostlinných s delšími řetězci (C26 až C30). Vosky mají ochrannou funkci. Tvoří hydrofobní nepromokavou vrstvu na vnějších částech rostlin, listů a plodech, zabraňují ztrátám vody, nadměrnému smáčení povrchu a chrání i před napadením mikroorganismy. Živočichové vylučují vosky na kůži a srsti a včely je používají na výstavbu pláství. Některé přírodní vosky se ve značném rozsahu uplatňují v průmyslu: včelí vosk (obrázek 23), vorvaní vosk – vorvaňovina, lanolin – vosk ovčí vlny. Používají se zejména při výrobě svíček, krémů a mýdel.

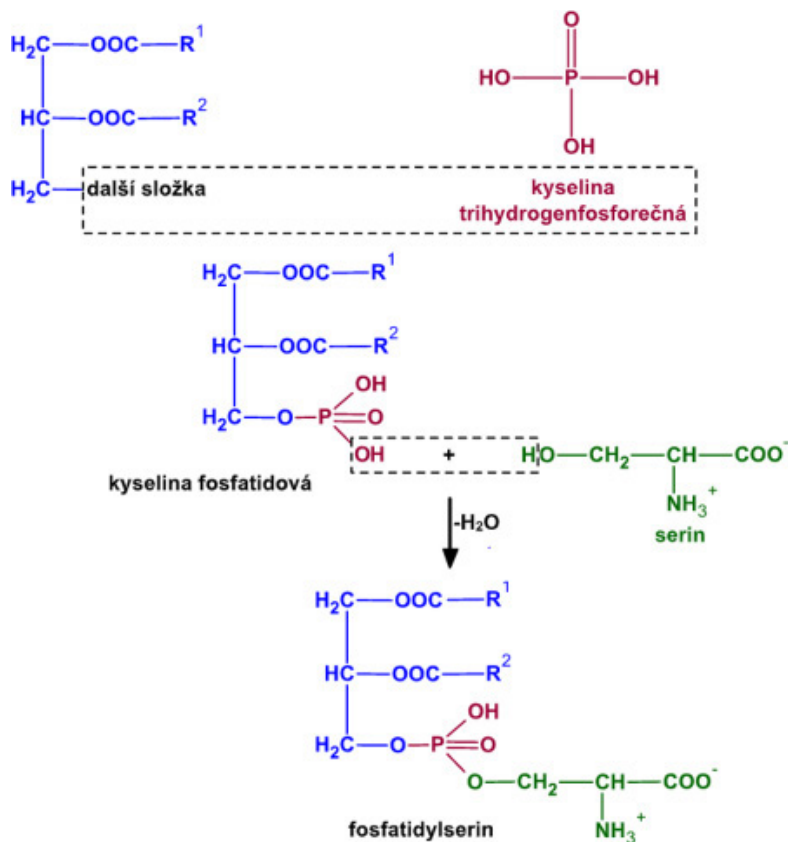


Obrázek 23 Včelí vosk

2.2.2 SLOŽENÉ LIPIDY

Složené lipidy dělíme na glykoacylglyceroly, fosfoacylglyceroly, sfingomyeliny, cerebrosidy a gangliosidy. Fosfoacylglyceroly a sfingomyeliny jsou někdy díky přítomnosti fosfátu též označovány jako fosfolipidy. Sfingomyeliny, cerebrosidy a gangliosidy jsou někdy díky přítomnosti sfingosinu označovány jako sfingolipidy. Cerebrosidy a gangliosidy jsou někdy díky přítomnosti cukrů označovány jako glykolipidy.

Nejdůležitější skupinu složených lipidů tvoří fosfolipidy. Jsou základní součástí buněčných membrán. Přírodní membránové fosfolipidy obsahují glycerol, který je v poloze 1 a 2 esterifikovaný vyššími karboxylovými kyselinami a v poloze 3 fosfátem. Tato sloučenina se nazývá kyselina fosfatidová (obrázek 24). Sfingofosfoaminolipidy obsahují namísto glycerolu dvojsytný aminoalkohol sfingosin (C18). Karboxylová kyselina je navázána přes aminoskupinu a na primární alkoholové skupině je druhá zásaditá složka navázána prostřednictvím kyseliny fosforečné. V sfingomyelinu je to cholin. Nacházejí se v myelinové pochvě nervových buněk. Nejjednodušší sfingoglykolipidy jsou cerebrosidy, které obsahují namísto kyseliny fosforečné na třetím uhlíku glycerolu navázaný sacharid, velmi často galaktosu. Vyskytují se v mozkové tkáni, jsou nejčastější složkou membrán mozkových buněk.



Obrázek 24 Vznik kyseliny fosfatidové a fosfatidylserinu
(www.studiumbiochemie.cz)

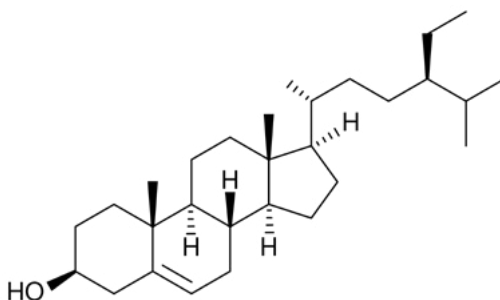
2.2.3 IZOPRENOIDY

Velmi rozsáhlá a pestrá skupina přírodních látek, jejíž zástupci se nacházejí téměř v každé buňce, vzniká z „aktivního izoprénu“, izopentenyldifosfátu. Označujeme ji proto společným názvem izoprenoidy (starší název – terpenoidy). Název těchto látek pochází od isoprenu (2-methyl-1,3-dienu). Dnes je známo více než 5 000 přírodních izoprenoidů, které se rozdělují podle počtu C5-stavebních jednotek na mono- až polyterpeny. Za zvláštní skupinu je považována velmi početná a pestrá skupina triterpenů, odvoditelná od tetracyckého uhlovodíku, steranu, nazývaná steroidy.

2.2.4 STEROLY A STEROIDY

Steroidy mají společnou základní strukturu – cyklopentanoperhydrofenantrenový kruh. Na tomto skeletu se mohou vyskytovat dvojné vazby a různé substituenty – alkoholové skupiny, ketoskupiny, alkyly a případně i krátké řetězce uhlovodíků. V přírodě jsou rozšířené v rostlinné i v živočišné říši. Mezi steroidy patří regulátory životních procesů, nezbytné součásti buněčných membrán, emulgátory v procesu trávení a obranné látky některých živočichů. V této skupině látek se nacházejí steroidní feromony, nesmírně toxické látky, ale i cenná léčiva.

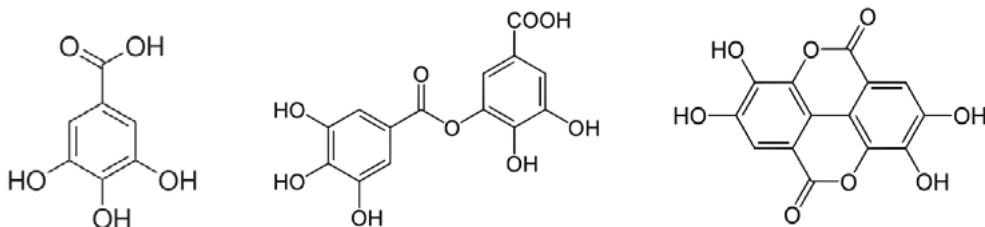
Steroly a jejich deriváty se obvykle rozdělují na zoosteroly, nacházející se v živočišných organismech (např. cholesterol), fytosteroly – rostlinné hormony (např. ergosterol, sitosterol, stigmasterol), žlučové kyseliny, steroidní hormony (např. testosteron), steroidní alkaloidy (např. solanidin) a sapogeniny. Hlavní složkou sterolů v borovicích, smrcích a modřínů je β -sitosterol (obrázek 25), který se vyskytuje i v některých druzích listnatého dřeva.



Obrázek 25 β -sitosterol

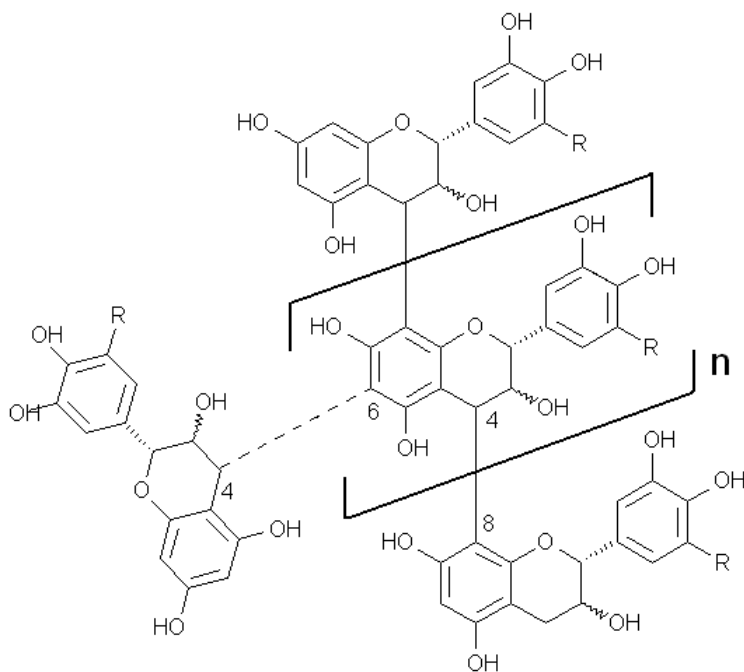
2.3 TŘÍSLOVINY

Třísloviny (taniny) tvoří skupinu polyhydroxyaromatických sloučenin odvozených od kyseliny gallové, kde je aktivní složkou právě kyselina gallová, digallová, resp. elagová (obrázek 26). Tyto sloučeniny jsou v dřevní hmotě, kůře, plodech a semenech vázány esterovou vazbou se sacharidy. Hydrolyzují v kyselém i v zásaditém prostředí.



Obrázek 26 Kyselina gallová (vlevo), kyselina digallová (uprostřed), kyselina elagová (vpravo)

Druhá skupina sestává z derivátů z rozličných polyfenolů odvozených od flavan-3-olů, resp. flavan-3,4-diolů, flavonů, chalkonů a stilbenů obsahujících dvě a více fenolických hydroxylových skupin. Stavební jednotky jsou navzájem vázány C-C, resp. C-O-C éterickými vazbami, takže nepodléhají kyselé ani zásadité hydrolyze. V přírodě se vyskytují ve formě di- až oktamerů a řadí se mezi kondenzované třísloviny (obrázek 27).



Obrázek 27 Kondenzované taniny

Taniny (trísloviny) jsou z chemického hlediska fenolické látky od jednoduchých fenolů až po kondenzované flavonoidy. Rozdělují se na:

- hydrolyzovatelné taniny,
- nehydrolyzovatelné (kondenzované).

Mezi hydrolyzovatelné taniny patří estery kyseliny gallové nebo její dimery s monosacharidy (zejména glukózou), mezi nehydrolyzovatelné taniny (flobafény) patří struktury, které se skládají ze 4 – 8 flavonoidních jednotek.

Většina extraktivních látek z tzv. barevných dřevin, např. červené dřevo (*Pterocarpus*, *Baphia*, *Haematoxylon brasiletto*), modré dřevo (*Haematoxylon campechianum*), žluté dřevo (*Chlorophora tinctoria*), jsou flavonoidy a příbuzné sloučeniny.

Taniny mají trpkou chuť a jsou díky svým vlastnostem využívány v široké škále různých odvětví – např. jako přípravky na léčení průjmů, hemoroidů, na zastavení krvácení, při výrobě piva, vína, překližek apod.

Historicky byly taniny nejvíce využívány při výrobě železo-gallových inkoustů a v procesu činění kůží, kdy byly surové kůže společně s třískami určitých dřevin máčeny ve vodě. Při tomto procesu byly taniny vyluhovány z dřevěných třísek a impregnovány do surových kůží. Při tomto procesu dochází k navázání taninů na proteinové zbytky na surové kůže a činí je nerozpustnými a rozměrově více stálými. Tyto zbytkové produkty jsou následně více odolné mechanickému zatížení a odolávají biologické degradaci.

Druhé největší průmyslové uplatnění taninů v současnosti je ve dřevozpracujícím průmyslu. Taniny jsou používány jako adheziva, zejména u aglomerovaných a vrstvených materiálů. V těchto lepidlech je použito součinnosti taninů a formaldehydu. Při smíchání dojde k reakci, kdy formaldehyd reaguje s taniny a způsobuje jejich polymerizaci skrze methylenové vazby a reaktivní pozice na flavonoidových molekulách. Pevnost lepidel ovlivňuje zejména čistota použitého extraktiva a podíl taninů v něm obsažených. Extrakt z tvrdých dřev může obsahovat až 80% podíl taninů, zatím co u borovice dosahuje pouhých 60 %. Zbýlá část je tvořena cukry a hydrokoloidovými gumami s vysokou molekulovou hmotností, které se nijak nepodílejí na tvorbě vazeb s formaldehydem. Další problém je velikost molekul taninů – velké rozměry molekul zapříčiňují, že reaktivní části obou látek jsou příliš daleko od sebe a nedojde tak k vytvoření methylenového mostu. Tato nízká reaktivita způsobuje snížení pevnostních vlastností lepidla.

Také se experimentuje s přidáváním taninů do protipožárních a izolačních pěn, které jsou z 95 % založeny na přírodních odbouratelných materiálech a mají mechanické a fyzikální vlastnosti srovnatelné s uměle vytvořenými fenolformaldehydovými pěny. Jejich potenciál se skrývá zejména v úplné nehořlavosti pěny. Zároveň byly použity dva odlišné přístupy, jak vytvořit izolační pěnu, která by měla podobné vlastnosti jako syntetická polyuretanová pěna. První přístup má za úkol modifikovat taniny pomocí benzoylu nebo oxypropylu, aby se tak taniny staly více náchylnými k reakci s polymerickými izokyanáty. Druhý přístup je založen na reakci taninu s aldehydy. Tato reakce je využívána při výrobě tříslovinových lepidel pro plošné dřevěné materiály. Na základě této reakce vznikají tvrdé fenolickopolyuretanové pěny v závislosti na reaktivitě taninů a polymerického isokyanátu. Dalším z důvodů, proč se v současnosti experimentuje s taniny, je jejich zdravotní nezávadnost oproti výše zmíněnému fenolu a formaldehydu.

V současné době taniny nacházejí uplatnění jako přírodními přípravky pro zvýšení trvanlivosti dřeva vůči napadení biotickými činiteli. V případě napadení dřeva dřevokaznými houbami je zde uplatněna vlastnost taninů srážet proteiny. Houby používají k rozkladu buněčné stěny právě enzymy vylučované ze špiček hyf. V tomto případě taniny fungují jako inhibitor těchto enzymů a zamezují tak poškození dřeva. Další vlastností je schopnost taninů vázat se na různé kovy. To otvírá možnost součinnosti taninů například s borem nebo mědí a navzájem tak snížit jejich vyluhovatelnost ze dřeva.

2.4 IZOLACE A STANOVENÍ EXTRAKTIVNÍCH LÁTEK

Úprava vzorků před chemickou analýzou

Vzorky dřeva určené pro extrakci, resp. obecně chemickou analýzu, je zapotřebí nejprve dezintegrovat (rozemlít), např. pomocí nožového mlýnu, a následně přesítovat přes normovanou sadu sít na vibračním loži (obrázek 28). Postupuje se podle normy Tappi T 257 cm-02 (2012). Po přesítování a oddělení vhodné frakce pro analýzu, tj. 0,5–1,0 mm, jsou vzorky naváženy a sušeny v sušárně 4 hodiny při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti z důvodu stanovení jejich sušiny dle normy Tappi T210 cm-03 (2003). Pro každý vzorek analyzovaného dřeva nebo ligno-celulóзовého materiálu je doporučeno ideálně provést alespoň 4 opakovaná stanovení obsahu sušiny, ale i kvantitativního a kvalitativního obsahu jednotlivých stavebních složek. Výsledkem je pak průměrná hodnota ze všech stanovení včetně uvedení směrodatných odchylek. V průběhu analýz je zapotřebí všechny vzorky pečlivě označovat.



Obrázek 28 Laboratorní zařízení potřebná k úpravě vzorků dřeva pro chemické analýzy – nožový mlýn (vlevo), síťový třídící (vpravo)

(<https://cz.vwr.com>, <https://www.p-lab.cz>)

Stanovení obsahu organických extraktivních látek

Extraktivní látky se mohou stanovovat pomocí nepolárních rozpouštědel, jako je ether, petroether, benzen či toluen. Tato rozpouštědla slouží převážně k odstranění tuků, mastných kyselin a jejich esterů, pryskyřic, pryskyřičných kyselin či vosků a sterolů. Kromě nepolárních rozpouštědel se používá vody (polárního rozpouštědla), ať už horké nebo studené, do které přechází převážně soli a sacharidy. Mezi další polární rozpouštědla dále patří např. ethanol, který vzorek zbavuje tříslovin, glukosidů či barviv. Polární rozpouštědla dobře vnikají do buněčných prostor, způsobují částečné zbotnění buněčné stěny. Rozpouští mastné a pryskyřičné kyseliny (vosky a pryskyřice), v menší míře rozpouští tuky, ale také část sacharidických látek, tříslovin a lignin o nízkém polymeračním stupni.

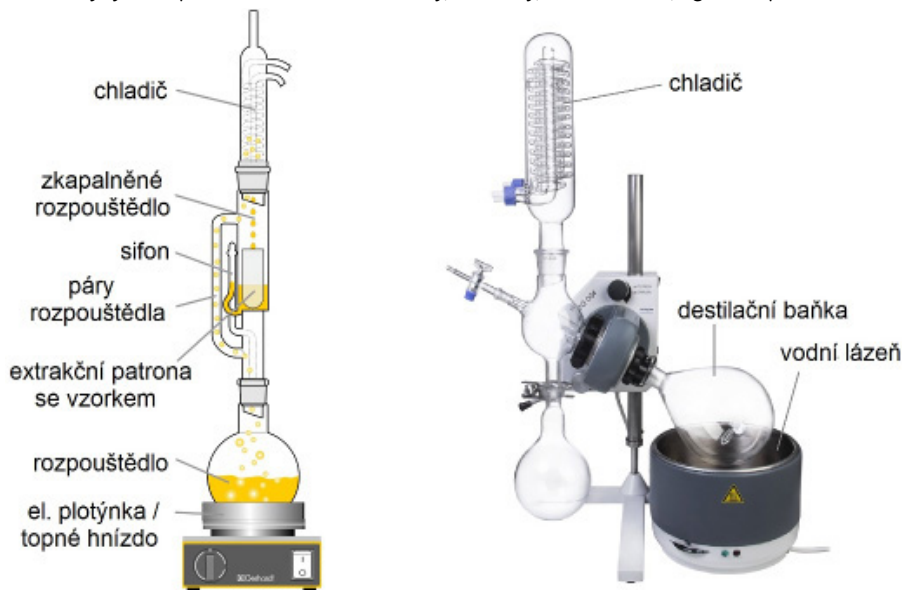
Za velmi účinnou polární extrakční směs lze považovat ethanol-toluen, jejíž výhodou je navíc její nekarcinogenita, jelikož neobsahuje benzen. Použité chemikálie jsou ethanol (C_2H_6O) a toluen (C_7H_8). Stanovení probíhá podle normy ASTM D1107-96 (2013).

Před stanovením extraktivních látek pomocí ethanolu a toluenu jsou nejprve zváženy prázdné frity a baňky s přesností na 4 desetinná místa. Hmotnost dezintegrovaného vzorku dřeva při dávkování do extrakční frity nebo celulózové patry činí 8–10 g vzduchosuchých pilin frakce 0,5–1,0 mm. Do vysušené a zvážené varné baňky se přidá 200 ml toluen-ethanolové směsi (ze zásobní lahve s obsahem 1000 ml ethanolu + 427 ml toluenu). Extrakce probíhá v Soxhletově aparatuře (obrázek 29 - vlevo) s otevřeným přívodem vody do chladiče a takovým příkonem topného hnízda, aby docházelo k varu rozpouštědla za atmosférického tlaku a za 1 hodinu bylo dosaženo 4 extrakčních cyklů. Celková doba extrakce je 8 hodin. Po ukončení extrakce je extrakt oddestilován na rotační vakuové odparce (obrázek 29 - vpravo) při teplotě 60 °C. Baňka s extraktem se suší v horkovzdušné laboratorní sušárně přibližně 1 hodinu při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Množství extraktivních látek je dopočítáno podle vzorce:

$$X_{e(e-t)} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \times 100 [\%],$$

kde Δm je rozdíl hmotnosti varné baňky s extraktivou (g) a hmotnosti prázdné baňky (g), $m_{a.s.}$ je navážka absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro extrakci (g).

Vyextrahované piliny dřeva z extrakční frity nebo celulózové patry ze Soxhletovy aparatury se po vysušení používají na další analýzy – např. stanovení holocelulózy, celulózy, hemicelulóz, ligninu apod.



Obrázek 29 Laboratorní zařízení pro stanovení extraktivních látek ve dřevě – Soxhletova aparatura (vlevo), vakuová odparka (vpravo)

(www.gerhardt.de, www.verkon.cz)

Stanovení anorganického podílu ve dřevě

Metoda stanovení popela je založena na úplném zpopelnění vzorku. Popel je určen v souladu s normou Tappi T 211 om-02 (2007).

Před samotnou analýzou je nejprve potřeba vyžít keramické kelímky po dobu 1 hodiny v muflové peci (obrázek 30) při teplotě 525 °C a stanovit jejich hmotnost s přesností na 4 desetinná místa. Následně se do kelímků naváží vzduchosuché dezintegrované a extrahované vzorky dřeva o velikosti částic 0,5–1,0 mm v množství ca. 1 g ($\pm 0,0001$ g). Vzorek je v první fázi spálen nad kahanem v digestoři a poté žhán v muflové peci při 525 °C po dobu 4 hodin, resp. po dobu do dosažení konstantní hmotnosti. Po ochlazení na laboratorní teplotu v exsikátoru je možné vážením stanovit množství vzniklého popela podle vzorce:

$$X_p = \frac{m_p}{m_{a.s.}} \times 100[\%],$$

kde m_p množství popela po vychladnutí v exsikátoru (g), $m_{a.s.}$ je navážka absolutně suchého vzorku extrahovaného dřeva (g).

Popel může být následně dále analyzován, např. s využitím prvkové analýzy.



Obrázek 30 Muflová pec a keramické žhací kelímky
(www.thermofisher.cz)

3 POLYSACHARIDICKÉ SLOŽKY DŘEVA

3.1 SACHARIDY

Sacharidy jsou přírodní sloučeniny s mimořádným významem. Slouží jako základní stavební materiál především v rostlinné říši, jako zdroj energie (v rostlinách i v živočiších) a mohou se uplatnit i jako látky se specifickými fyziologickými účinky. Vznikají v zelených rostlinách v procesu, který se nazývá fotosyntéza. Sacharidy se rozdělují na:

- **monosacharidy** (patří sem polyhydroxyaldehydy, polyhydroxyketony a polyhydroxyuhlovodíky) – hydrolýzou se nerozloží na jednodušší sacharidy,
- **disacharidy** – vznikají spojením dvou monosacharidů,
- **oligosacharidy** – vznikají spojením dvou až deseti monosacharidů (rozlišujeme di-, tri-, tetra-, pentasacharidy atd.),
- **polysacharidy** – jsou složeny z více než deseti monosacharidů a jejich relativní molekulová hmotnost může dosahovat velké hodnoty ($> 10^6$).

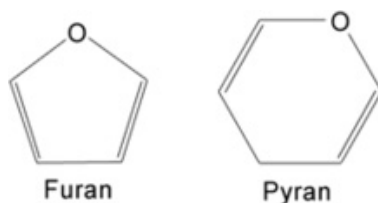
Sacharidy jsou přítomny prakticky v každé buňce. V některých rostlinných orgánech může být jejich koncentrace v sušině i 85–90 %. V buňkách živočichů a mikrobů jsou však sacharidy přítomny v mnohem menších množstvích, průměrně je to asi 3 % jejich suché hmoty. V živé přírodě plní sacharidy důležité úkoly, např.:

- a) jsou jedním z hlavních zdrojů energie organotrofních organismů (tzv. buněčné palivo),
- b) jsou zdrojem uhlíku pro syntézu buněčných složek,
- c) tvoří hlavní rezervní formu chemické energie (škrob, glykogen, inulin),
- d) některé polysacharidy jsou strukturními složkami buněk, tkání a pletiv (celulóza, chitin),
- e) jsou součástí některých nízkomolekulárních biologicky aktivních složek buněk (nukleotidy, kofaktory).

V biosféře se vyskytuje několik set různých sacharidů, a to ve formě monosacharidů a jejich derivátů, oligosacharidů, polysacharidů (především) a heteroglykosidů.

3.1.1 MONOSACHARIDY

Monosacharidy jsou pěti- nebo šestičlankové heterocyklické sloučeniny s jedním kyslíkovým atomem v cyklu. Jejich molekuly obsahují nejčastěji 5 nebo 6 uhlíkových atomů a podle toho je dělíme na pentózy a hexózy. Pentózy nebo také furanózy jsou odvozené od furanu, hexózy nebo také pyranózy jsou odvozené od pyranu (obrázek 31). Existují i monosacharidy s menším (tetrózy) nebo větším (heptózy, októzy, nonózy) počtem uhlíkových atomů v molekule, ale ty jsou méně běžné (některé z nich se vyskytují např. jako meziprodukty v pentózovém cyklu). V molekulách monosacharidů se vždy vyskytuje několik hydroxylových skupin. Podle charakteristické skupiny monosacharidy rozdělujeme na aldózy (obsahují aldehydickou skupinu) a ketózy (obsahují ketonovou skupinu). Sacharidy, které mají v molekule jen hydroxylové skupiny, nazýváme alkoholické sacharidy (např. xylitol).

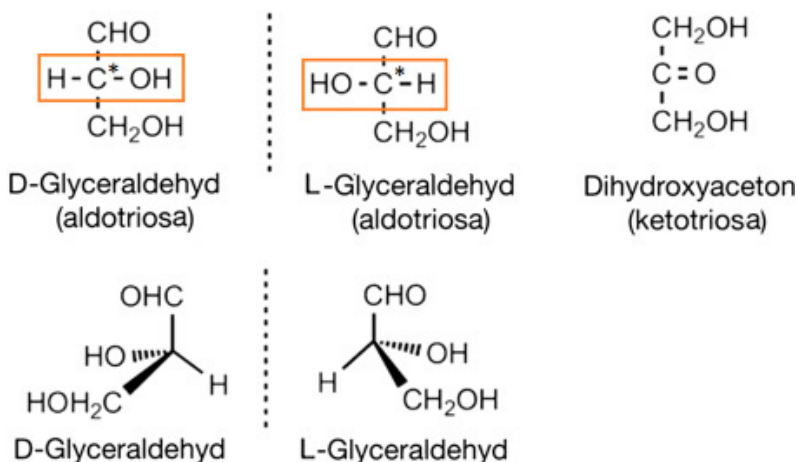


Obrázek 31 Furan a pyran

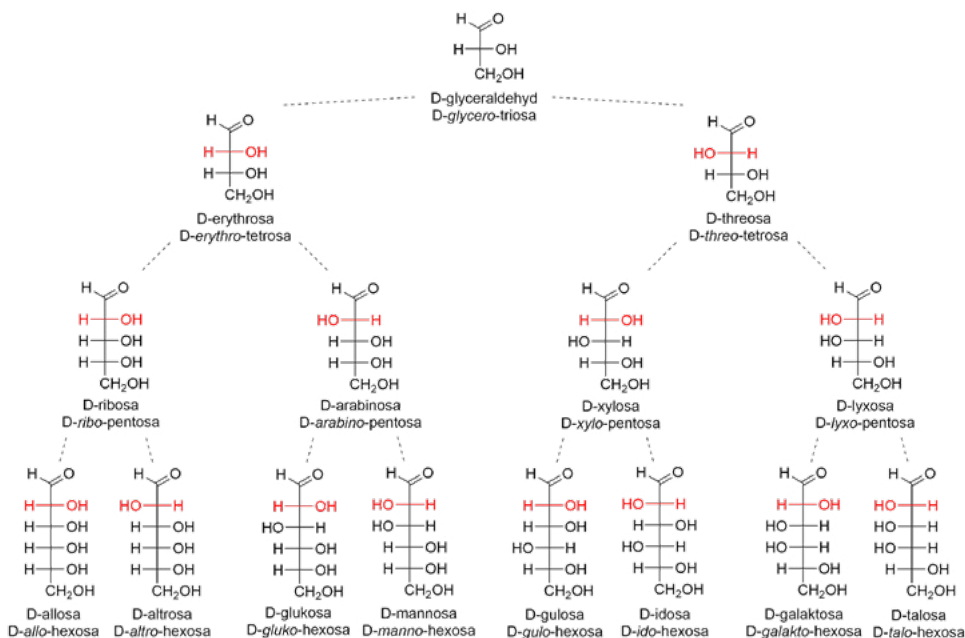
Mezi monosacharidy se někdy zařazuje i glycerinaldehyd (obrázek 32), od kterého se teoreticky dají odvodit všechny ostatní monosacharidy (obrázek 33). Není to však monosacharid v pravém slova smyslu, protože nemůže vytvářet cyklické struktury. Slouží však k odvození konfigurace sacharidů. Má jeden asymetrický uhlík, proto se může vyskytovat ve formě pravotočivé nebo levotočivé. Od těchto dvou základních aldehydů odvozujeme dvě genetické řady sacharidů: D- a L- řada. Do D- řady patří monosacharidy, které mají na posledním chirálním uhlíku takové

uspořádání jako D-glyceraldehyd, kdy hydroxylová skupina je vpravo, do L- řady zase monosacharidy, které mají na posledním asymetrickém uhlíku konfiguraci jako L-glyceraldehyd, kdy hydroxylová skupina je vlevo. Všechny monosacharidy, s výjimkou dihydroxyacetonu, obsahují ve své molekule jeden nebo více asymetrických – chirálních uhlíků (označení C*), což dělá tyto látky opticky aktivními, tedy otáčejí rovinu polarizovaného světla doleva (označujeme znaménkem -) nebo doprava (označujeme znaménkem +). Ekvimolární směs levotočivého a pravotočivého antipodu (1:1) je opticky inaktivní a nazývá se racemát (racemická směs).

Na asymetrickém uhlíku je z jedné strany vázán atom vodíku H-C*, z druhé strany hydroxylová skupina C*-OH, přičemž mohou existovat 2 stereoizomery: pokud je -OH skupina na posledním chirálním uhlíku vpravo, označujeme tento stereoizomer jako D- řada (lat. dexter = pravý), -OH skupina na levé straně určuje L-řada (lat. leavus = levý).

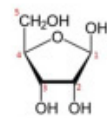
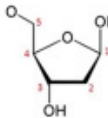
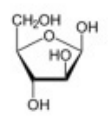
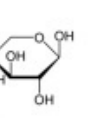
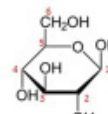
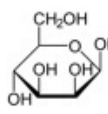
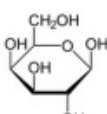
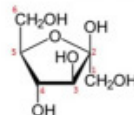


Obrázek 32 D-glyceraldehyd, L-glyceraldehyd, dihydroxyaceton



Obrázek 33 Odvozování monosacharidů od glyceraldehydu, konkrétně D- řada. Pozn.: L-řada se odvozuje analogicky. (<https://cs.wikipedia.org>)

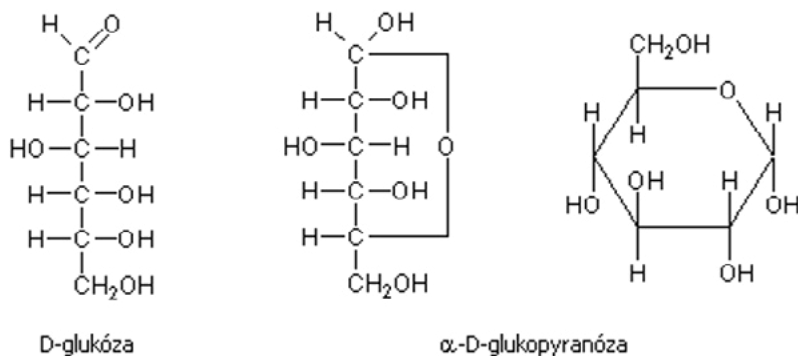
Mezi nejvýznamnější monosacharidy v přírodě patří aldopentózy: D-ribóza a 2-deoxy-D-ribóza, arabinóza, xylóza; aldohexózy: D-glukóza, D-manóza, D-galaktóza a ketózy, z nichž se nejčastěji vyskytuje D-fruktóza (obrázek 34). Pentózy jsou monosacharidy, které mají v molekule 5 atomů uhlíku. V organismech se pentózy vyskytují v nukleotidech (spolu s kyselinou fosforečnou a dusíkatou bází) i v některých koenzymech.

Aldopentózy:	Ribóza				
	Deoxyribóza				
	Arabinóza				
	Xylóza	β -D-ribofuranóza	2-deoxy- β -D-ribofuranóza	β -D-arabinofuranóza	β -D-xylofuranóza
Aldohexózy:	Glukóza				
	Manóza				
	Galaktóza				
		β -D-glukopyranóza	β -D-manopyranóza	β -D-galaktopyranóza	
Ketopentóza:	Fruktóza				
		β -D-fruktofuranóza			

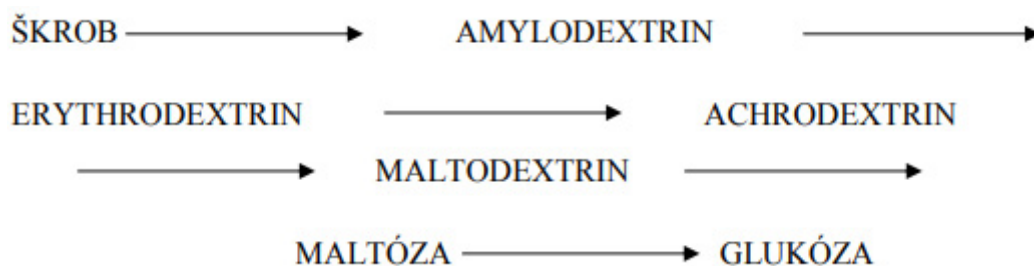
Obrázek 34 Přehled nejvýznamnějších monosacharidů

Z pentóz je významná zejména ribóza a deoxyribóza – obě patří mezi aldopentózy. Ribóza se vyskytuje v ribonukleotidech, v ribonukleové kyselině, v koenzymech (např. ATP, NAD) a některých vitamínech. Deoxyribóza se nachází v deoxyribonukleotidech a v deoxyribonukleové kyselině. DNA v jádrech tvoří základ genetické informace.

Nejrozšířenějším přírodním monosacharidem je D-glukóza (dextróza, hroznový cukr, škrobový cukr) na obrázku 35. Nachází se ve volné formě v sladkých plodech, v medu, ale i v krvi živočichů a v patologických případech v jejich moči. Glukóza se vyrábí kyselou nebo enzymatickou (dnes převážně) hydrolýzou škrobu. Je méně sladká než sacharóza. Při metabolickém štěpení glukóza poskytuje značné množství energie. Glukóza je také součástí většiny důležitých složených sacharidů, z nichž se získává hydrolýzou např. škrobu (obrázek 36) nebo glykogenu.

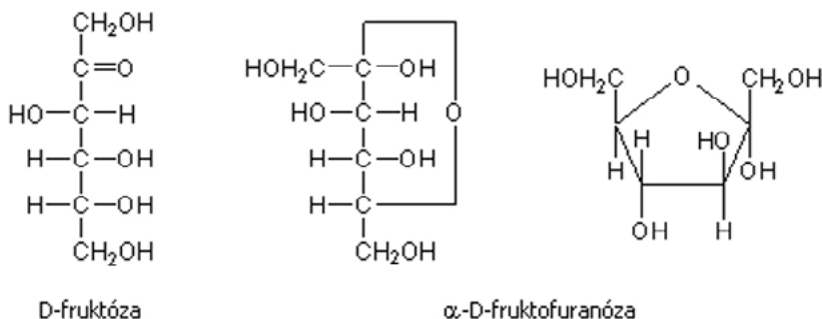


Obrázek 35 D-glukóza, α -D-glukopyranóza



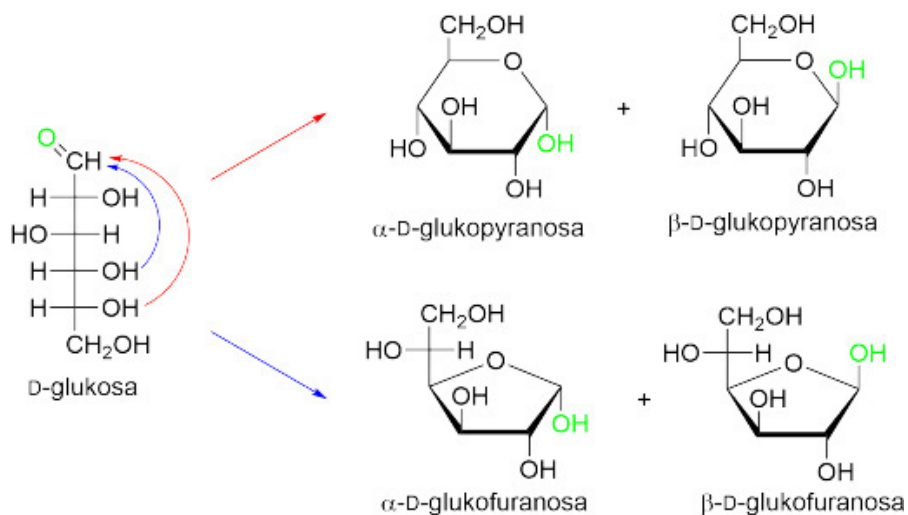
Obrázek 36 Schematické znázornění výroby glukózy enzymatickou hydrolyzou škrobu

Druhým nejrozšířenějším monosacharidem je D-fruktóza (ovocný cukr, levulóza) na obrázku 37. Ve volné formě je přítomna v některém ovoci a v medu. Je sladší než sacharóza.

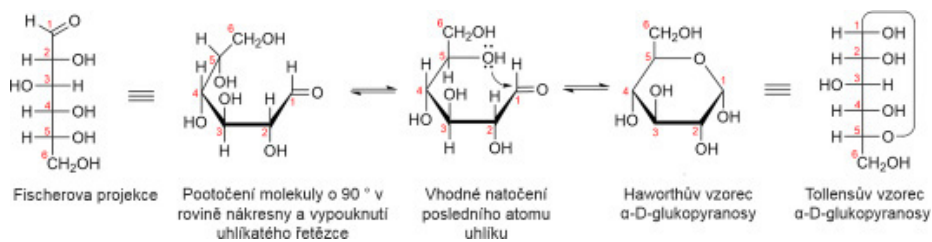


Obrázek 37 D-fruktóza, α-D-fruktofuranóza

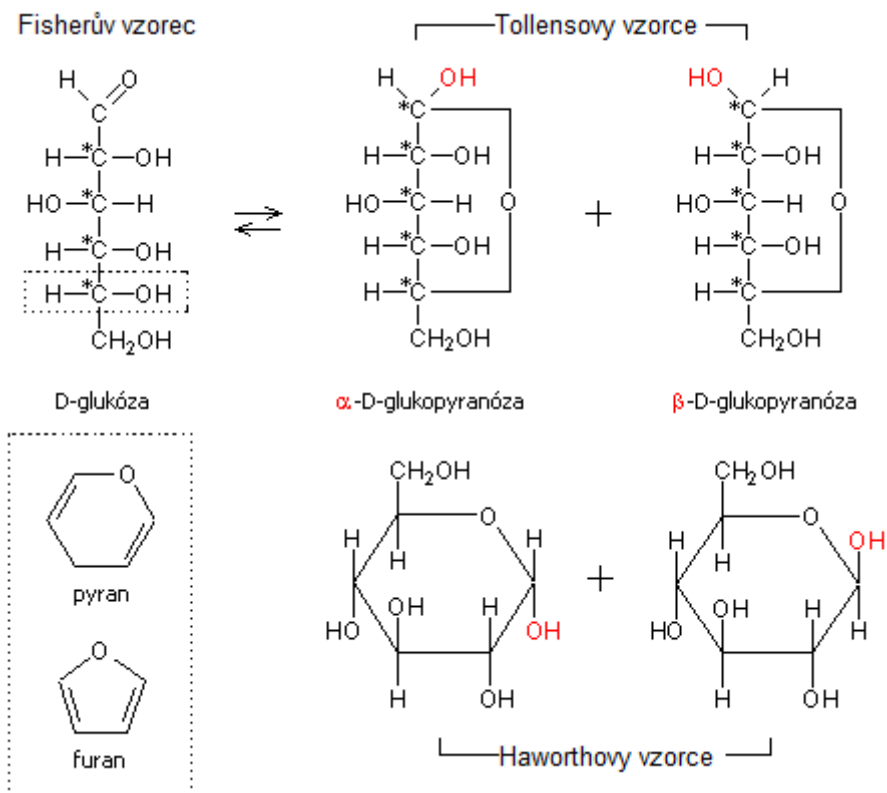
Lineární vzorce však nejsou v souladu s reaktivitou sacharidů – aldózy např. nedávají všechny charakteristické reakce aldehydů (nereagují s hydrogensířičitanem, s alkoholy nedávají acetaly, nereagují se Schiffovým činidlem). Tuto změněnou reaktivitu aldehydové skupiny lze vysvětlit tím, že sacharidy vytvářejí cyklické formy (obrázek 38), přičemž vzniká pětičlenný (furanózový – název pochází od tetrahydrofuranu) nebo šestičlenný (pyranózový – název pochází od tetrahydropyránu) kruh. Při této cyklizaci (obrázek 39) reaguje karbonylová skupina s hydroxylovou skupinou na čtvrtém nebo pátém atomu uhlíku téže molekuly pentózy nebo hexózy. Podobně jako při reakci alkoholů s aldehydy vznikají v prvním stupni poloacetaly. V této tzv. poloacetálové formě se na uhlíku C1 vytvoří nové asymetrické centrum, takže např. D-glukóza se může vyskytovat ve dvou konfiguracích: jako α-D-glukóza a jako β-D-glukóza. Takové vyjádření cyklických struktur monosacharidů navrhl Tollens, a proto se tyto vzorce nazývají Tollensovy, na rozdíl od lineárních struktur, které se nazývají Fischerovy vzorce. Náznorněji se však dají znázornit cyklické struktury monosacharidů tzv. Haworthovými vzorci. Při přepisu Tollensových vzorců na Haworthovy platí pravidlo, že pod rovinu cyklu se dostávají atomy vodíku a -OH skupiny, které se nacházejí v Tollensových vzorcích napravo a pod rovinu ty, které se nacházejí nalevo. Proto má α-D-glukóza hydroxylovou skupinu na uhlíku C1 pod rovinou kruhu. Schopnost přechodu lineárních a cyklických forem sacharidů v roztoku označujeme pojmem mutarotace. Příklady zápisu Fischerových, Tollensových a Haworthových vzorců jsou uvedeny na obrázku 40.



Obrázek 38 Tvorba cyklických forem D-glukosy
(<https://cs.wikipedia.org>)

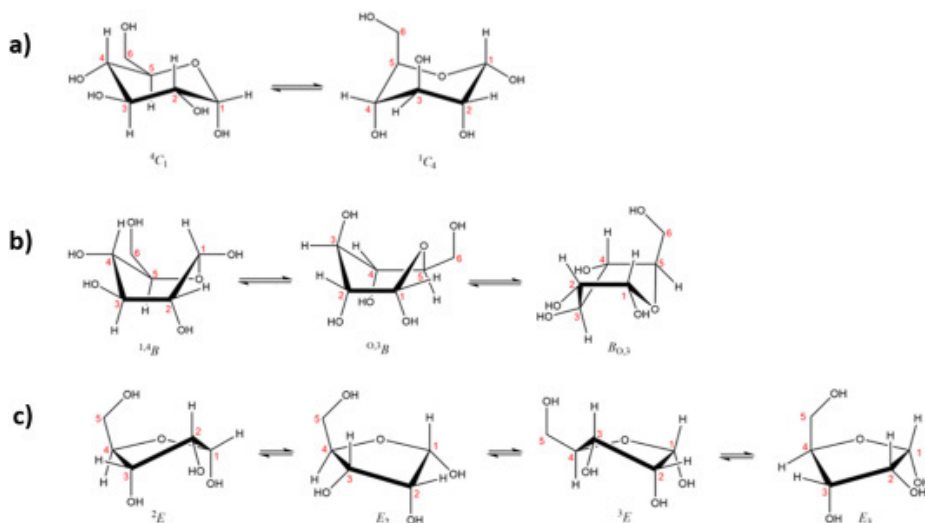


Obrázek 39 Postup přepisu lineární formy D-glukosy do cyklické podoby
(<https://cs.wikipedia.org>)



Obrázek 40 Fisherův vzorec, Tollensovy vzorce, Haworthovy vzorce D-glukosy

Vznikající cykly monosacharidů pak existují v různých konformacích (obrázek 41). V případě šestičlenných cyklů (pyranóz) existuje konformace židličková a vaničková. Nejstálější je židličková, která má substituenty v ekvatoriální poloze (obrázek 42), s nejmenší energií. V případě pětičlenných cyklů (furanóz) je nejčastější a nejstabilnější obálková konformace.



Obrázek 41 Konformace pyranóz a) židlička b) vanička a furanóz c) obálka (<https://cs.wikipedia.org>)



Obrázek 42 Židličková konformace pyranózy s vyznačením axiálních a ekvatoriálních pozic

Existuje velký počet reakcí monosacharidů. Pro vznik polymerů mají největší význam reakce hydroxylových skupin (-OH). V molekule monosacharidu se nacházejí tři druhy hydroxylových skupin – poloacetátová, primární alkoholová a sekundární alkoholová. Poloacetátový hydroxyl je podstatně reaktivnější než ostatní hydroxylové skupiny. Mezi nejvýznamnější reakce hydroxylových skupin patří esterifikace. Biologicky nejvýznamnější jsou estery s kyselinou fosforečnou, které vznikají při metabolismu sacharidů. V molekule glukózy se esterifikuje poloacetátový hydroxyl (na prvním uhlíku) a primární hydroxyl (na posledním atomu uhlíku). Produkty esterifikace jsou α - nebo β -D-glukóza-1-fosfát a α - nebo β -D-glukóza-6-fosfát.

Poloacetátová hydroxylová skupina může reagovat s další hydroxylovou skupinou jiné molekuly za odštěpení molekuly vody (kondenzační reakce). Takovou acetalovou vazbu nazýváme glykosidová vazba a produkty reakce se nazývají glykosidy. Pokud se ve vazbě nachází kyslíkový můstek, jde o O-glykosid (např. disacharidy), s aminosloučeninou vzniká N-glykosid (např. nukleotidy).

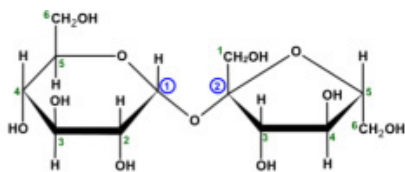
3.1.2 DISACHARIDY A OLIGOSACHARIDY

Glykosidovou vazbu mezi poloacetátovou hydroxylovou skupinou jedné molekuly monosacharidu a jednou hydroxylovou skupinou druhé molekuly stejného nebo jiného monosacharidu mají disacharidy, oligosacharidy a polysacharidy.

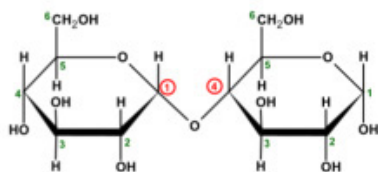
Disacharidy obsahují dva zbytky molekul monosacharidů vázaných glykosidovou vazbou. Podle toho, zda se jedna poloacetátová hydroxylová skupina zachová, anebo ne, rozdělujeme disacharidy na redukující a neredukující (obrázek 43). Redukující jsou všechny monosacharidy a také některé disacharidy a další oligosacharidy i polysacharidy, pokud mají poloacetátový hydroxyl. Neredukující oligo- a polysacharidy nemají poloacetal a tak se nemohou přeměnit na necyklickou formu s aldehydovou/ketonovou skupinou; zůstávají tedy v cyklické podobě. Mnoho disacharidů, jako celobióza, laktóza a maltóza, jsou redukující, protože jedna ze dvou jednotek může otevřít řetězec a vytvořit necyklickou aldehydovou formu. Sacharóza je neredukující disacharid, protože jsou v ní vazbou spojeni oba anomerní uhlíky, takže se žádný z cyklů nemůže otevřít.

Disacharidy

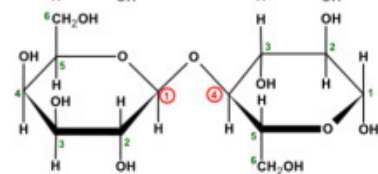
sacharosa
(neredukující)



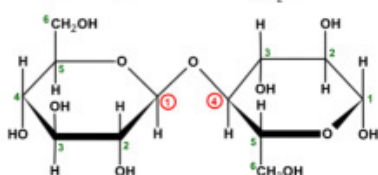
maltosa
(redukující)



laktosa
(redukující)

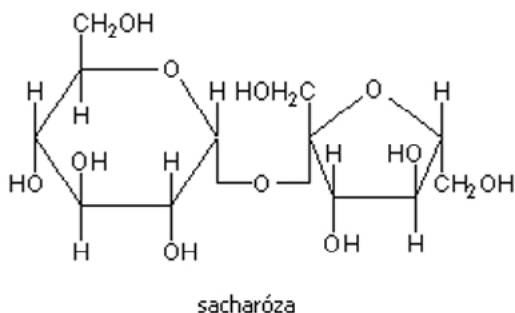


cellobiosa
(redukující)



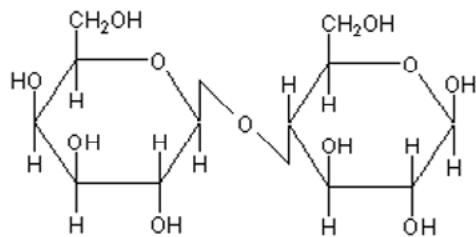
Obrázek 43 Příklad redukujících a neredukujících disacharidů
(www.studiumbiochemie.cz)

Sacharóza (řepný cukr, třtinový cukr) vzniká glykosidovou vazbou mezi molekulami α -D-glukopyranosy a β -D-fruktofuranózy (obrázek 44). Na vazbě se účastní poloacetálové hydroxylové skupiny obou molekul. Proto sacharóza nemá volnou poloacetálovou hydroxylovou skupiny a nemá tedy ani redukční účinky – je neredukující disacharid. Sacharóza se ve vysoké koncentraci nachází v cukrové řepě a v cukrové třtině (odtud pochází její názvy). Používá se v potravinářství jako nejrozšířenější sladidlo a jako výchozí surovina pro různé biotechnologie. Zahříváním taje, později ztrácí vodu a za vyšších teplot (asi 160 – 200 °C) se mění na hnědý komplex degradačních produktů – karamel, který se používá k barvení některých potravinářských výrobků.



Obrázek 44 Sacharóza

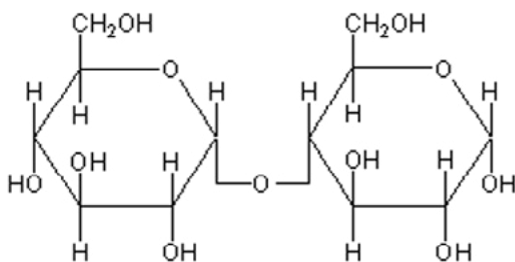
Laktóza (mléčný cukr) se skládá z β -galaktopyranosy a α -D-glukopyranosy (obrázek 45), hydrolyzou se tedy štěpí na glukózu a galaktózu. Glykosidová vazba vzniká reakcí poloacetálového hydroxylu galaktózy a hydroxylové skupiny na čtvrtém atomu uhlíku glukózy. Molekula laktózy má tedy jeden volný poloacetálový hydroxyl a v důsledku toho má redukční účinky – je redukující disacharid. Laktóza se nachází v mléce savců (cca 5 % v kravském a 6 % v mateřském mléce) a představuje hlavní zdroj uhlíku a energie pro mláďata.



laktóza

Obrázek 45 Laktóza

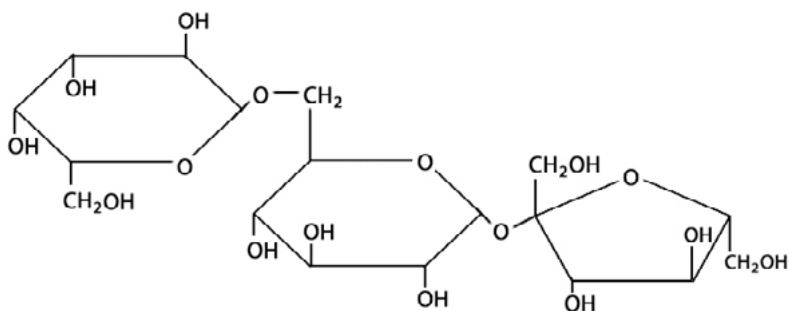
Maltóza (sladový cukr) se uvolňuje ze škrobu při klíčení ječmene (slad) a spolu s is maltózou při trávení škrobu a glykogenu. Její molekula sestává ze dvou molekul α-D-glukózy spojených α-(1 → 4)-glykosidovou vazbou (obrázek 46).



maltóza

Obrázek 46 Maltóza

Nejrozšířenější z trisacharidů je neredukující rafinóza, složená z D-galaktózy, D-glukózy a D-fruktózy (obrázek 47). Nachází se v semenech bavlníku (až 8 %) a v malém množství v cukrové řepě a hromadí se při výrobě sacharózy v melase.



Obrázek 47 Rafinóza

3.1.3 POLYSACHARIDY

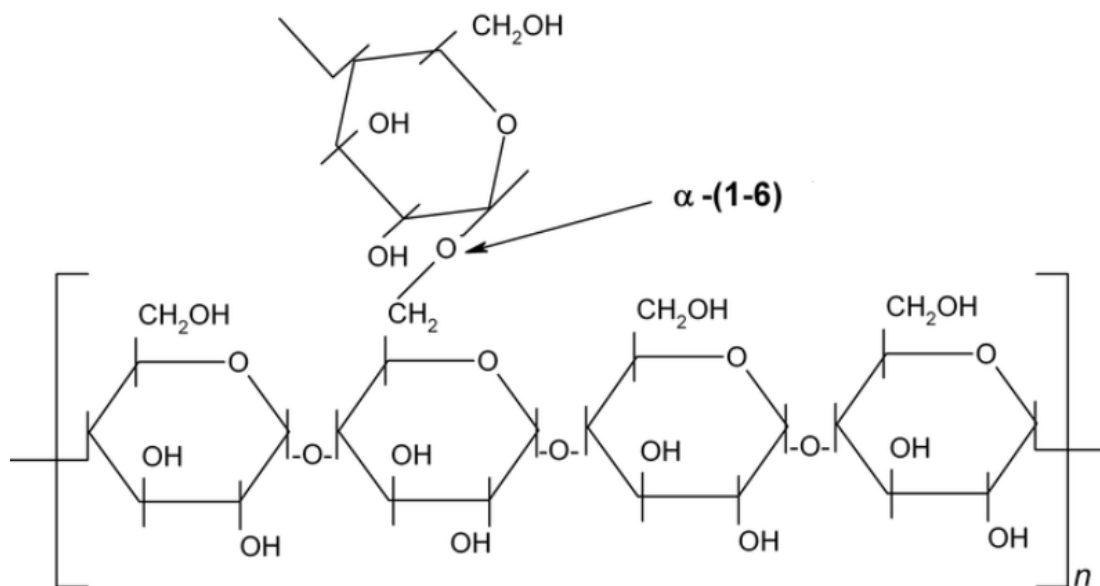
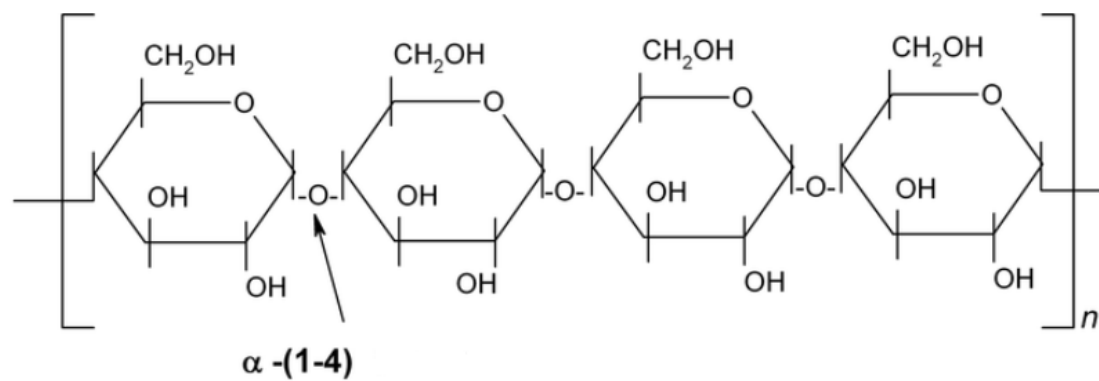
Polysacharidy vznikají spojením více než deseti, nejčastěji však několika set až tisíc monosacharidových jednotek za současného odštěpení vody. Spojené monosacharidové jednotky mohou být stejné, tehdy se jedná o homopolysacharidy, nebo různé (obvykle však jen dva druhy monosacharidů) a tehdy jde o heteropolysacharidy. Kyselou nebo enzymatickou hydrolyzou polysacharidů vznikají oligosacharidy až monosacharidy. Vysoká relativní molekulová hmotnost polysacharidů se projevuje změnou některých vlastností ve srovnání s mono- nebo disacharidy. Polysacharidy se obvykle nerozpouštějí ve vodě, případně v ní jen bobtnají a jsou bez chuti. V přírodě se vyskytují buď ve volné formě, nebo vázané na lipidy, peptidy a bílkoviny. Prostorová struktura (konformace) polysacharidů je určována nejen konformací jednotlivých stavebních jednotek (např. pětičlankových a šestičlankových cyklů – obálka, židlička, vanička...), ale také jejich vzájemnou prostorovou orientací, která je podmíněna volnou otáčivostí kolem glykosidových vazeb. Nejčastěji se polysacharidy vyskytují ve tvaru řetězce (např. celulóza) nebo vytvářejí helix (např. amyulóza). Důležitým stabilizujícím faktorem jednotlivých struktur jsou intra- i intermolekulové vodíkové vazby. Polysacharidy mají v přírodě velmi důležité funkce – slouží jako zásobní (škrob, glykogen) i stavební látky (celulóza, hemicelulózy).

Zásobní polysacharidy

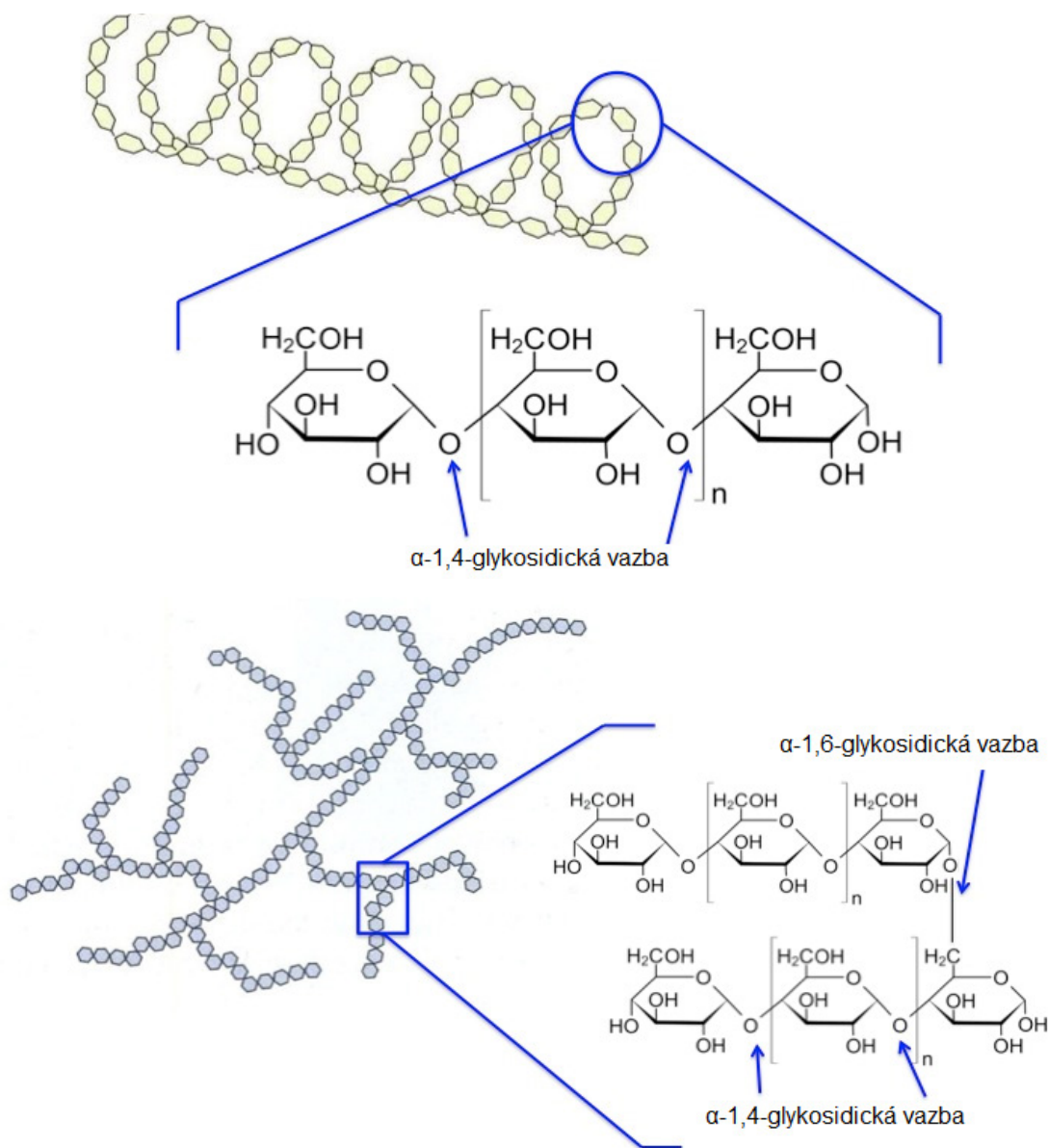
V živých organismech tvoří tyto látky rezervu chemické energie, kterou je možné uvolnit jejich odbouráním. Nacházejí se ve všech typech organismů: v hlízách rostlin (škrob, inulin), v mikroorganismech (manan, dextran), v játrech a svalích živočichů (glykogen) apod. Mezi fyziologicky, technologicky a ekonomicky nejvýznamnější polysacharidy patří škroby. V přírodě se vyskytují v rostlinách ve formě zrněk (granulí), které jsou uloženy v cytoplazmě buněk semen, kořenů, hlíz a listů. Nejsou jednotnou látkou, ale směsí dvou polysacharidů: amylózy (asi 20 %) a amylopektinu (asi 80 %). Vzájemný poměr obou polysacharidů však může u škrobů z různých druhů rostlin značně kolísat.

Amylóza je ve vodě rozpustná. Základ její struktury tvoří α -D-glukopyranosy, jejíž molekuly se vážou α -(1→4)-glykosidovou vazbou (obrázek 48 nahoře). Vytváří lineární homopolysacharidový řetězec, který se stáčí do šroubovice (obrázek 49 nahoře). Takové uspořádání umožňuje tvorbu intenzivního modrého zbarvení při reakci s jódem. Molekuly jódu se dostávají do vnitřních dutin závitnice, čímž se změní jejich schopnost absorbovat světlo a roztok škrobu se zbarví modře. Tento jev se využívá např. při jodometrii na vizuální indikaci ekvivalentního bodu. Relativní molekulová hmotnost amylózy se pohybuje v širokém rozmezí (40 000 až 150 000).

Amylopektin má ve své struktuře kromě α -(1→4)-glykosidových vazeb i vazby α -(1→6)-glykosidové, tj. vazby mezi poloacetálovým hydroxylem a primární hydroxylovou skupinou na šestém atomu další molekuly D-glukózy (obrázek 48 dole). Amylopektin má proto rozvětvenou strukturu a k větvení dochází vytvářením vazeb 1→6 průměrně asi po 20 až 30 glukózových jednotkách (obrázek 49 dole). Ve vodě se nerozpouští a jeho relativní molekulová hmotnost je asi 50 000.



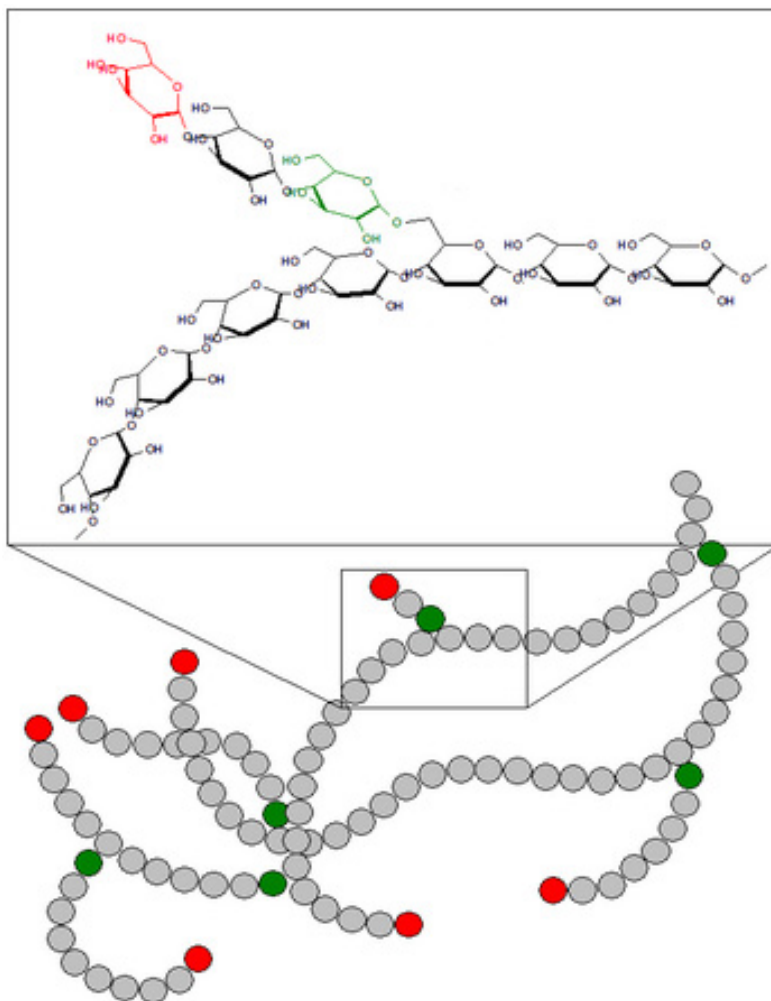
Obrázek 48 Různé typy vazeb v amyloze (nahore) a v amylopektinu (dole)



Obrázek 49 Různé struktury amylózy (nahore) a amylopektinu (dole)
(www.e-education.psu.edu)

Parciální hydrolýzou (pomocí kyselin nebo enzymů) se škrob štěpí na polysacharidy s nižší molekulovou hmotností – dextriny (používají se jako technická lepidla). Další hydrolýzou vzniká disacharid maltóza a výsledný produkt hydrolýzy je monosacharid D-glukóza.

Typickým zásobním polysacharidem živočichů je glykogen (obrázek 50). Je uložen ve formě granulí v cytoplasmě některých buněk vyšších živočichů; např. lidské jaterní buňky obsahují 18 až 20 % glykogenu v sušině, svalové buňky asi 0,5 až 1 %. Glykogen má podobnou strukturu jako amylopektin, ale má častější větvení – k větvení dochází průměrně po 12 glukózových jednotkách. Izolovaný glykogen je směsí polysacharidů stejného typu ale s různým stupněm polymerizace.



Obrázek 50 Glykogen
(www.wikiskripta.eu)

Stavební polysacharidy

Některé polysacharidy vyztužují a zpevňují pletiva rostlin a tkáně některých živočichů a buněčné stěny mnoha mikroorganismů – dodávají jim pevnost a elasticitu. Podstatnou část buněčných stěn rostlin a některých bakterií a hlavní součást podpůrných tkání rostlin tvoří celulóza, dalšími stavebními polysacharidy v rostlinách jsou hemice-lulózy. Tyto stavební polysacharidy budou popsány v dalších kapitolách (Celulóza a Hemice-lulózy).

3.2 HOLOCELULÓZA

Pojem „holocelulóza“ poprvé použili Ritter a Kurth v roce 1933 na označení produktu získaného ze dřeva po odstranění ligninu. První práce v oblasti delignifikaci dřeva za účelem získání polysacharidového podílu jsou známé od roku 1921, kdy Schmidt a Graumann působili na jemně rozemleté dřevo oxidem chloričitým, sířičitanem sodným a pyridinem. Tato metoda byla ještě velmi nedokonalá, postupně však byla modifikována a byly vypracovány další postupy, umožňující dokonalejší izolaci holocelulózy.

3.2.1 CHEMICKÉ SLOŽENÍ HOLOCELULÓZY

Holocelulóza obsahuje celulózu a hemicelulózy, které by po delignifikaci měly zůstat nezměněny ve srovnání se stavem, v jakém se nacházejí ve dřevě. Ideální delignifikace by tedy měla úplně odstranit lignin bez působení na polysacharidy, ale dosud není známa metoda, která by úspěšně splnila tyto požadavky. Izolovaná holocelulóza se posuzuje podle tří důležitých kritérií:

- minimální množství zbytkového ligninu,
- minimální ztráta polysacharidů, zejména hemicelulóz,
- minimální oxidační a hydrolytické degradace celulózy.

Kromě celulózy a hemicelulóz se nacházejí v holocelulóze i polyurónové kyseliny. Ty se chemicky liší od hemicelulóz, které se izolovaly alkalickými hydroxidy. Obsahují karboxylové a acetylové skupiny, v menší míře i methoxylové skupiny. Holocelulóza se často používá ke zjištění celkového polysacharidového podílu v lignocelulózových materiálech. Při její izolaci a stanovení je však třeba brát v úvahu, že podle podmínek stanovení může výsledný produkt obsahovat kromě samotných sacharidů i zbytkový lignin, který je pak třeba v izolované holocelulóze stanovit zvlášť. Navzdory tomuto nedostatku poskytuje holocelulóza cenné informace o množství sacharidů v dřevní surovině a lze ji použít i na další strukturní analýzy.

3.2.2 IZOLACE A STANOVENÍ HOLOCELULÓZY

Na laboratorní přípravu holocelulózy se používají nejčastěji tři druhy metod:

- delignifikace chloritanem sodným v prostředí kyseliny octové,
- chlorace zahrnující střídavou extrakci horkými alkoholovými roztoky organických zásad,
- delignifikace kyselinou peroxyoctovou.

Chloritanové metody stanovení holocelulózy jsou v současnosti nejpoužívanější, protože poskytují srovnatelné výsledky. Při šetrných podmínkách je degradace sacharidů nepatrná a množství zbytkového ligninu poměrně nízké a práce s chloritanem sodným je jednoduchá.

Při chloritanové metodě izolace holocelulózy bylo zjištěno, že množství α -celulózy výrazně závisí na stupni delignifikace. Na výtěžky hemicelulóz však podmínky delignifikace působí jen v malé míře. Účinnými složkami při delignifikaci jsou oxid chloričitý, chlor a chlorečnan. Standardní metoda stanovení používá extrahované dřevo a chloritan sodný v prostředí kyseliny octové (pH = 4) při teplotě 80 °C po dobu 3–5 hodin. Obecně je třeba jehličnaté dřeviny delignifikovat o 1 hodinu déle než listnaté, aby bylo dosaženo srovnatelně nízkého obsahu ligninu v holocelulóze.

Chloritanová metoda stanovení holocelulózy, díky které lze získat holocelulózu bez větších ztrát polysacharidů, je nazývána metodou stanovení podle Wise.

Stanovení holocelulózy podle Wise (1946)

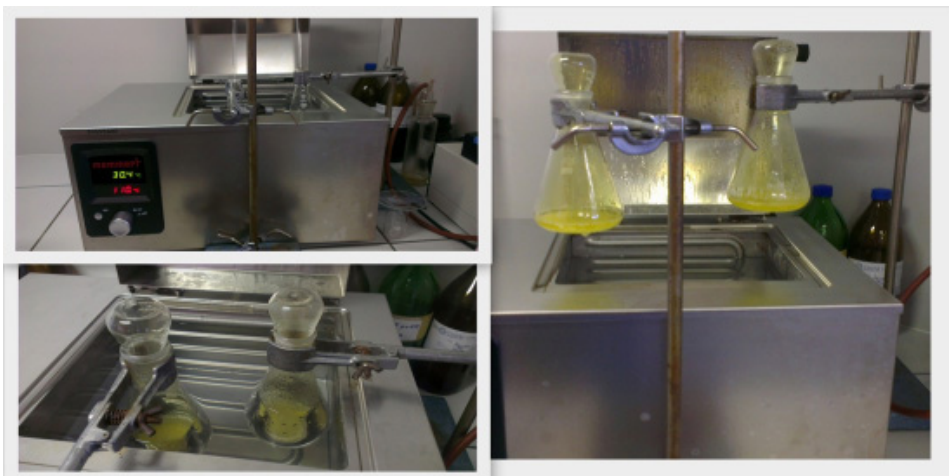
Do 250 ml Erlenmayerovy baňky je navážen ca 1 g (s přesností na 4 desetinná místa) analyzovaného vzorku dezintegrovaného extrahovaného vzduchosuchého dřeva o velikosti částic 0,5–1,0 mm. Následně je do baňky přidáno 32 ml vody, 2 kapky 99% kyseliny octové (přidává se 5 ml pipetou) a 0,3 g chloritanu sodného (naváží se na lodičce). Delignifikaci (obrázek 51) je třeba provádět v digestoři s odtahem vzduchu, neboť dochází k vývoji oxidu chloričitého. Jeho šíření do okolí je navíc zabráněno tak, že se do závitů 250 ml Erlenmayerovy baňky vloží natěsno baňka o nižším objemu (25 ml), která během reakce zajišťuje jeho jímání. Erlenmayerova baňka s analyzovaným vzorkem je ponořena do vodní lázně s teplotou udržovanou pomocí termostatu na 80 °C. Obsah baňky je zahříván při reakční teplotě po dobu 1 hodiny s tím, že každých ca. 10 minut dochází k promíchávání. Po 1 hodině zahřívání jsou k reakční směsi opět přidány 2 kapky 99% kyseliny octové a 0,3 g chloritanu sodného a směs se zahřívá další hodinu. Kyselina octová se musí přidávat jako první, aby bylo v roztoku stále kyselé prostředí. Tento cyklus se po hodině vaření zopakuje ještě jednou. Celková doba delignifikace tedy činí 3 hodiny v případě listnatých dřevin a 4 hodiny pro jehličnaté dřeviny. Na konci celého procesu chlorace je baňka přenesena do ledové lázně a obsah baňky je ochlazen na teplotu pod 10 °C. Do baňky lze také přidat pár kostek ledu z destilované vody, aby byl odstraněn přebytečný chlór. Holocelulóza je poté filtrována přes předem zváženu a vysušenou skleněnou fritu S3 a promyta ledovou destilovanou vodou v množství 300–400 ml. Následně je fritu se vzorkem sušena v elektrické laboratorní sušárně při teplotě 105 °C po dobu 3 hodin do konstantní hmotnosti. Procentuální zastoupení holocelulózy ve vzorku je dopočítáno podle rovnice:

$$X_{hol(W)} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \times 100 [\%],$$

kde Δm je rozdíl hmotnosti frity s promytým vysušeným koláčem vzorku (g) a hmotnosti prázdné frity (g), $m_{a.s.}$ je navážka absolutně suchého vzorku dřeva (g). Hmotnost stanovené holocelulózy je dále korigována na obsah ligninu v holocelulóze.

Z bezpečnostního hlediska při tomto postupu třeba upozornit na dvě věci:

1. Chloritan sodný je explozivní v přítomnosti organických látek, a proto nesmí přijít do styku s takovými materiály, jako jsou např. papír a guma.
2. Oxid chloričitý, uvolňující se při reakci, je toxický plyn, který působí již po 30 až 45 sekundách v koncentraci $3 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ proto se celý delignifikační postup i filtrování provádí v digestoři.



Obrázek 51 Delignifikace dřeva při stanovení holocelulózy

Další metoda je založena na oxidaci ligninu kyselinou peroxyoctovou, která je získána reakcí anhydridu kyseliny octové s peroxidem vodíku. Holocelulóza získaná tímto způsobem obsahuje méně karboxylových skupin, ale více karbonylových skupin, než holocelulóza izolovaná chloritanovými způsoby.

Výtěžek a kvalita holocelulózy závisí především na těchto faktorech (velký vliv má zejména teplota a délka působení):

- 1) Velikost částic výchozího materiálu.
- 2) Způsob odstranění extraktivních látek.
- 3) Hodnota pH reakční směsi.
- 4) Teplota delignifikace.
- 5) Trvání reakce, resp. počet reakčních cyklů.
- 6) Koncentrace, resp. množství aktivního chlóru v delignifikačním roztoku.

Při různých experimentálních podmínkách se výtěžky holocelulózy mohou pohybovat v rozsahu od 73 % do 94 % se zbytkovým ligninem přibližně od 1 % do 15 %. Kromě ligninu, stanoveného klasickou Klasonovou metodou, se v holocelulóze nachází i lignin rozpustný v kyselině, který může dosahovat značné hodnoty (až 7 %).

3.3 CELULOZA

Pojmem celulóza se označuje přírodní makromolekulární látka složená z β -D-glukopyranózových jednotek lineárně spojených v polohách 1 $\rightarrow$ 4 β -D-glykosidovou vazbou. Celulóza je nerozpustná ve vodě, ve zředěných kyselinách a zásadách; má charakteristický rentgenogram. Název celulóza se často nesprávně používá k označení vláknitých produktů získaných delignifikací dřeva a rostlinných materiálů. Tyto produkty, vyráběné pro papírenský a chemický průmysl, se správně nazývají buničina, a kromě celulózy obsahují zejména hemicelulózy, zbytky ligninu a jiných látek.

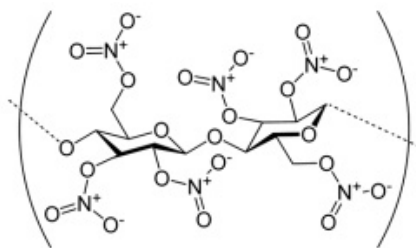
Celulóza je základní stavební složkou vyšších rostlin. Její polymerní řetězce vytvářejí elementární fibrily a mikrofibrily s definovanou krystalickou strukturou. Dosud však není dostatečně objasněn přesný mechanismus tvorby této krystalické struktury, jakož i tvorby soudržné buněčné stěny.

Význam celulózy spočívá především v tom, že je nejrozšířenější, obnovitelný a biodegradovatelný polymer se značným technickým významem. Odhaduje se, že globálně se každoročně syntetizuje a degraduje 10^{10} až 10^{11} tun celulózy. Celulóza, jako jeden z nejstarších polymerů na světě, našla své uplatnění v textilním průmyslu, potravinářství a při výrobě papíru, plastických látek a výbušnin. Zlepšuje komfort a kvalitu našeho každodenního života v takové míře, že si jen těžko můžeme představit naši existenci bez celulózy a jejích produktů.

Přestože se celulóza používala celá staletí v různých oblastech a těšila se zaslouženému technologickému i komerčnímu úspěchu, její chemické složení, struktura a morfologie byly dlouho neznámé. Teprve v roce 1933 H. Braconnot použil kyselinu dusičnou na rozpouštění rostlinných složek a vzniklému produktu dal název „xyloidin“.

Tento pokus byl začátkem nitrocelulózové chemie (obrázek 52). Nitrací byla poprvé připravena syntetická vlákna z přírodní celulózy. Uvedený výrobek, který se vyznačoval vysokou hořlavostí, představoval sice nepraktický, ale pionýrský krok v pozdějším obrovském rozvoji průmyslového využití celulózy. Systematické studium celulózové chemie začal v letech 1837 až 1842 francouzský chemik Anselme Payen. Dokázal, že v různých částech rostlin se nachází odolná vláknitá substance, která má jednotné chemické složení – polysacharid sestávající z glukózy. Tuto látku nazvala Francouzská akademie věd v roce 1939 „celulóza“.

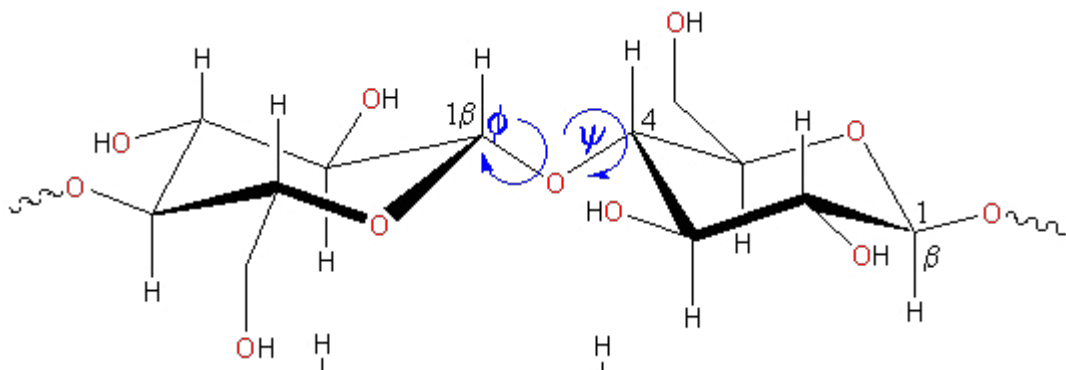
Od těch dob byl ve studiu struktury celulózy v pevném skupenství uskutečněn významný pokrok, zejména v období let 1920–1940. V současnosti jsou mnohé záležitosti již vyřešeny, některým se věnuje značná pozornost za pomoci fyzikálních a fyzikálně-chemických analytických metod, přičemž hlavní význam mají spektrální metody: infračervená spektroskopie (FTIR), Ramanova spektroskopie (RS), rentgenografie (RTG), spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR), hmotnostní spektrometrie (MS) atd.



Obrázek 52 Nitrocelulóza
(<https://cs.wikipedia.org>)

3.3.1 CHEMICKÉ SLOŽENÍ A STRUKTURA CELULÓZY

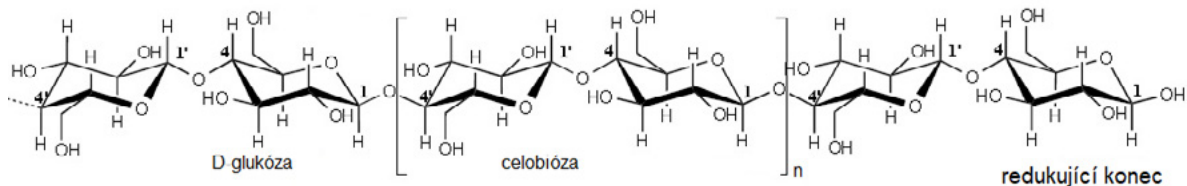
Celulóza je nejdůležitější složka dřeva – zastoupením i významem. Tvoří kostru buněčných stěn a její obsah ve dřevě je přibližně 50 %. Z chemického hlediska jde o polysacharid složený z D-anhydroglukopyranózových jednotek spojených (1→4)-β-D-glykosidovou vazbou. Konformace celulózového řetězce závisí zejména na hodnotách torzních úhlů (φ a ψ) a na uplatnění vodíkových vazeb (obrázek 53). Pro ohnutou (bent) konformaci je důležitá intramolekulová vodíková vazba, C3-OH ... O'5, jakož i intramolekulové vodíkové vazby C6-OH O'1 a C6-OH O'5.



Obrázek 53 Spojení dvou D-glukopyranózových jednotek s vyznačením torzních úhlů
(www.lsbu.ac.uk)

Základní stavební jednotkou celulózového řetězce je disacharid – celobióza, která se skládá ze dvou β-D-glukopyranózových jednotek spojených vazbou v polohách 1→4 (4-β-D-glukopyranozyl-β-D-glukopyranóza), a jejíž délka je 1,03 nm (obrázek 54).

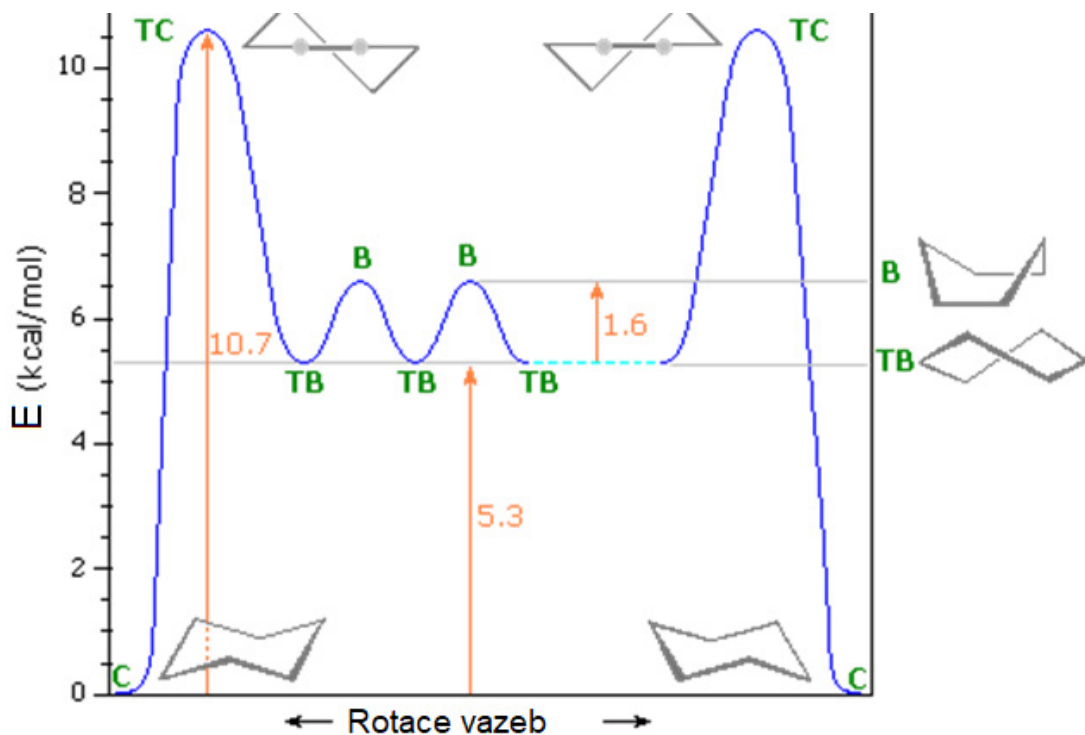
Každá glukopyranózová jednotka obsahuje jednu primární (v poloze 6) a dvě sekundární (v polohách 2 a 3) hydroxylové skupiny. Tyto dvě sekundární hydroxylové skupiny nejsou ekvivalentní, protože mají různou polohu vzhledem ke glykosidovým uhlíkovým atomům. Na koncích celulózového řetězce se nacházejí další hydroxylové skupiny - na neredukujícím konci je to sekundární hydroxylová skupina (v poloze 4) a na redukujícím konci je to reaktivní poloacetálová hydroxylová skupina (v poloze 1). Různá reaktivita jednotlivých hydroxylových skupin se využívá v analytické chemii dřeva při přípravě derivátů celulózy (případně jejich degradačních produktů) a jejich následné analýze různými metodami. Důležitá je zejména redukční schopnost poloacetálové funkční skupiny. Na rozdíl od ní hydroxylová skupina na atomu C4 na opačném konci celulózového řetězce tuto vlastnost nemá (obrázek 54).



Obrázek 54 Schematické znázornění řetězce celulózy

Při prodlužování celulóзовého řetězce jsou molekuly D-glukózy uspořádány v jedné rovině. Pro toto uspořádání existují tři důvody:

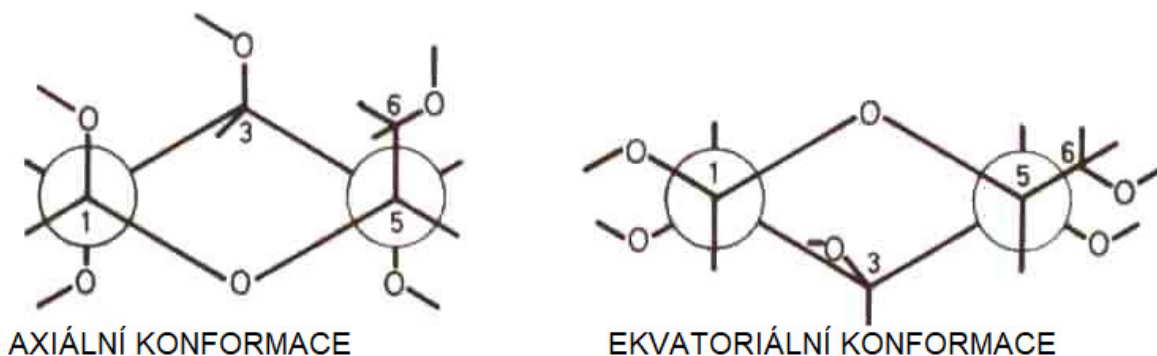
- 1) β -glykosidová vazba. Jen β -poloha hydroxylové skupiny na atomu C1 umožňuje lineární prodlužování řetězce. Hydroxylová skupina v α -poloze, resp. α -glykosidická vazba způsobuje šroubovicovou strukturu, jako je to v případě složky škrobu – amylozy.
- 2) Konformace pyranózového kruhu. Šestičlenné cykly (např. cyklohexan, pyran, pyranóza) mohou existovat v různých konformacích, jejichž extrémní případy jsou židličková a vaničková forma. Nejstabilnější forma, tj. konformace s nejnižší energií, je židličková, zatímco nejlabilnější formy jsou představovány poloviční židličkou a vaničkou (obrázek 55). Při normální teplotě se D-glukopyranózové jednotky v celulóзовém řetězci nacházejí v židličkové konformaci.



Obrázek 55 Energie jednotlivých konformací šestičlenného cyklu

Vysvětlivky: TC = twist chair, zkřížená židlička, B = boat, vanička, TB = twist boat, zkřížená vanička, C = chair, židlička (Blundell et al. 2016)

- 3) Poloha -OH skupin. Hydroxylové skupiny se mohou vyskytovat ve dvou různých polohách – v axiální, když jsou rovnoběžné s osou cyklu a v ekvatoriální, když leží v rovinách cyklu (obrázek 56). Ekvatoriální konformace má nižší energii, je tedy stabilnější. V celulóзовém řetězci se D-glukopyranózové jednotky nacházejí zejména v ekvatoriální konformaci.

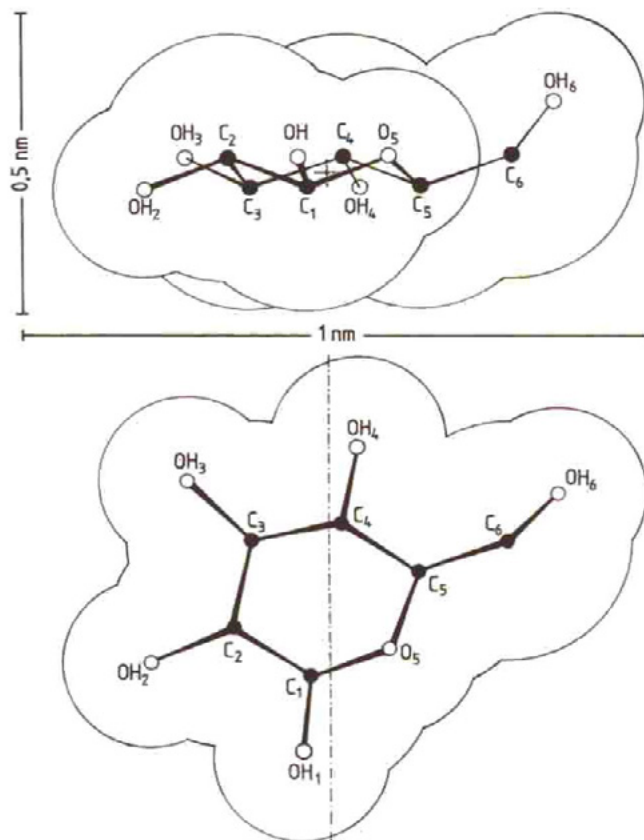


Obrázek 56 Newmanova projekce glukopyranózy v axiální a ekvatoriální konformaci (Fengel, Wegener 2003)

Celulóza jako biopolymerní látka neobsahuje řetězce jednotné délky, ale její řetězce se skládají z různého počtu glukózových jednotek v závislosti na původu vzorku, způsobu zpracování výchozího materiálu a na metodě izolace celulózy. Průměrný polymerační stupeň (PPS) se v jednotlivých vzorcích celulózy značně odlišuje. V nativní formě byl zjištěn PPS 6 000 – 14 000, v celulóze izolované ze dřeva, které bylo podrobeno některému z technologických procesů, klesá, přičemž ve většině případů se pohybuje v rozmezí 500 až 2 500.

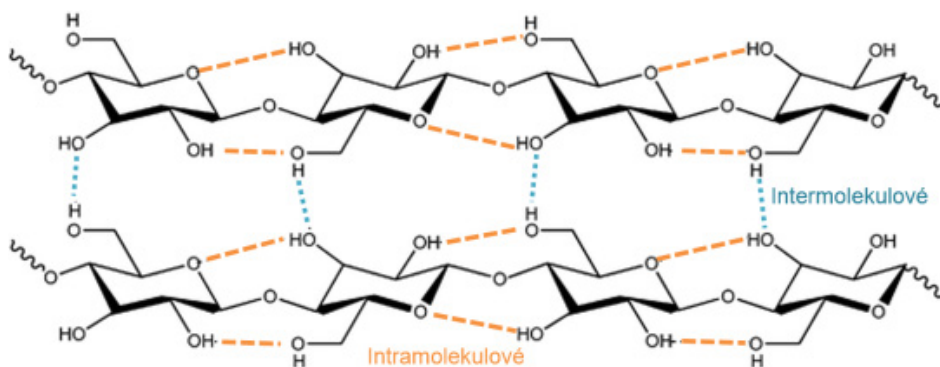
Celulóza se ve vodě a v běžných organických rozpouštědlech nerozpouští, ale pouze omezeně bobtná. Je to způsobeno hlavně silnými intermolekulovými vodíkovými vazbami, které významně přispívají k tvorbě specifické nadmolekulární struktury samotné celulózy. Existuje jen omezený počet rozpouštědel, v nichž celulóza nejprve bobtná a později s nimi tvoří viskózní roztoky. Jedním z takových rozpouštědel je roztok chloridu lithného v dimethylacetamidu. V koncentrovaných kyselinách se celulóza rozpouští za současného snížení průměrného polymeračního stupně. Tyto reakce se často využívají při různých analýzách celulózy.

Stabilizaci makromolekulárních řetězců celulózy v uspořádaném systému, tj. její nadmolekulární strukturu, zabezpečují funkční skupiny, které jsou schopné vzájemně reagovat. Kromě toho, že hydroxylové skupiny pomáhají vytvářet nadmolekulární strukturu celulózy, ovlivňují i její fyzikální a chemické vlastnosti. Hydroxylové (-OH) skupiny mají unikátní vlastnost, která má v přírodních polymerech nesporný význam. Podobně jako -NH skupiny, jsou schopny reagovat mezi sebou nebo se skupinami obsahujícími atomy O, N a S, za vzniku vodíkových vazeb. I když tyto vazby mají mnohem menší energii než kovalentní vazby, způsobují zachování nadmolekulární struktury různých přírodních polymerů, např. proteinů a nukleových kyselin. Při přiblížení se H atomu k -OH nebo -NH skupině může vzniknout vodíková vazba. Vzdálenost mezi dvěma atomy kyslíku, které jsou spojeny vodíkovou vazbou, je 275 pm namísto 350 pm, jak by teoreticky vyplývalo z hodnot při van der Waalsových interakcích (obrázek 57).



Obrázek 57 Molekula D-glukózy se zohledněním van der Waalsových poloměrů jednotlivých atomů (Fengel, Wegener 2003)

Celulóзовé hydroxylové skupiny mohou v závislosti na jejich poloze v molekule glukózy vytvářet dva druhy vodíkových vazeb (obrázek 58). V prvním případě vznikají vodíkové vazby mezi -OH skupinami sousedních glukózových jednotek přítomných v jedné makromolekule celulózy (intramolekulové vodíkové vazby). Tyto vazby způsobují menší ohebnost celulóзовého řetězce. Druhým typem vodíkových vazeb jsou vazby mezi -OH skupinami sousedních makromolekul celulózy (intermolekulové vodíkové vazby), které se podílejí na vytváření nadmolekulární struktury celulózy.



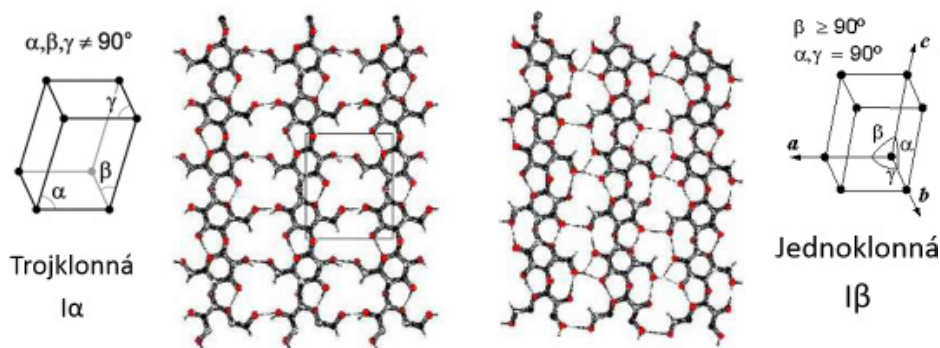
Obrázek 58 Intramolekulové a intermolekulové vodíkové vazby ve dvou sousedních řetězcích celulózy. (upraveno podle: Wang et al. 2012)

Současné uplatnění vodíkových vazeb a van der Waalsových interakcí při určitém přiblížení lineárních celulózo- vých řetězců podmiňuje vytvoření krystalické stavby celulózy. Nativní celulóza může obsahovat až 70 % uspořá- daných krystalických oblastí, zbývající část je tvořena amorfními podíly (obrázek 59). Vzájemný poměr závisí na původu a izolaci celulózy. Jedná se vždy o semikrystalický polymer. Stupeň krystalinity, druh krystalické modifikace a délka celulózo- vých řetězců ovlivňuje fyzikálně-chemické vlastnosti celulózy a její reaktivitu (např. míru botnění dřeva, chemickou odolnost, ohyb, lámavost aj.) Krystalické oblasti jsou mnohem stabilnější a většina chemických reakcí probíhá především v amorfních částech, které jsou přístupnější reakčním činidlům.



Obrázek 59 Celulózo- vé mikrofibrily tvořící krystalické a amorfni oblasti celulózy

Celulóza v nativním stavu se označuje, podle její krystalové mřížky, pojmem celulóza I. Jedná se o směs celulózy I α a I β v poměru závislém na druhu rostliny. I β je typická pro vyšší rostliny, tedy i dřevo, a její mřížka je jednoklonná (monoklinická). I α má krystalovu mřížku trojklonnou, jak je znázorněno na obrázku 60.



Obrázek 60 Trojklonná (I α) a jednoklonná (I β) krystalová mřížka celulózy I (výměna obrázku)
(upraveno podle: Fengel, Wegener 2003)

Nativní celulóza se působením tepla a některých bobtnacích činidel mění a vznikají další krystalické modifikace (II, III, IV). Celulóza II vzniká účinkem silných alkálií na celulózu I a při regeneraci celulózy z jejích derivátů. Celulóza III se tvoří při bobtnání celulózy I nebo II v kapalném amoniaku. Celulóza IV vzniká účinkem tepla na celulózu III v prostředí glycerolu apod. Část celulózo- vých řetězců zůstává v amorfním uspořádání, přičemž existuje kontinuální přechod mezi krystalickým a amorfním podílem.

3.3.2 IZOLACE A STANOVENÍ CELULÓZY

Při žádné z izolačních metod se nezíská celulóza v čistém stavu, ale jen více nebo méně znečištěný preparát. Z praktického hlediska se vlastnosti buničin hodnotí podle rozpustnosti v alkáliích různé koncentrace a z tohoto hlediska rozeznáváme α -celulózu, β -celulózu a γ -celulózu. α -Celulóza je část buničiny nerozpustná v 17,5% nebo 18% vodném roztoku hydroxidu sodného. β -Celulóza se v něm rozpustí a zpětně se vyloučí po okyselení. γ -Celulóza zůstává i po okyselení v roztoku. Z chemického hlediska je α -celulóza v podstatě celulóza ve smyslu definice, ale obsahuje také malé množství hemicelulóz. β -Celulóza se původně ve dřevě nenachází a vzniká destrukcí celulózy. Má nízký polymerační stupeň a skládá se zejména z β -D-glukopyranózových jednotek a produktů vznikajících při odbourávání celulózy. γ -Celulóza se skládá z hemicelulóz.

Metody pro izolaci, resp. stanovení celulózy, lze rozdělit na tři skupiny:

- separace hlavního podílu hemicelulóz a zbytkového ligninu z holocelulózy,
- přímá izolace celulózy ze dřeva,
- stanovení obsahu celulózy totální hydrolyzou dřeva, holocelulózy nebo α -celulózy a stanovením vzniklých sacharidů.

Do první skupiny metod izolace a stanovení celulózy patří postup, při kterém se holocelulóza extrahuje v dusíkové atmosféře dvěma různě koncentrovanými roztoky (5% a 24%) hydroxidu draselného. Po extrakci hemicelulóz se získá celulóza, která však obsahuje zbytky hemicelulóz a ligninu. Opakovaným působením, např. jinými alkalickými roztoky, se sníží množství hemicelulóz a zbytkového ligninu. Současně však dochází k poklesu polymeračního stupně a výtěžku celulózy.

Na přímé stanovení celulózy ve dřevě se používají zejména dva postupy: Kürschner-Hofferova metoda (1929) a Seifertova metoda (1956). Při prvním způsobu se izoluje celulóza kyselinou dusičnou v prostředí ethanolu. Při druhé metodě se izoluje celulóza acetylacetone, dioxanem a kyselinou chlorovodíkovou za pomoci methanolu.

Při totální hydrolyze polysacharidů a následné analýze vzniklých monosacharidů se používají různé metody na samotnou hydrolyzu a existuje velké množství způsobů identifikace a kvantifikace monosacharidů i jejich derivátů ve vzniklých hydrolyzátech. Na hydrolyzu se používají hlavně dvě metody:

- hydrolyza kyselinou sírovou při různých koncentracích,
- hydrolyza kyselinou trifluoroctovou.

Nejčastěji používanou laboratorní metodou stanovení celulózy se stala Seifertova metoda poskytující přibližně stejný obsah celulózy ve vzorcích lignocelulózových materiálů jako analytická chromatografická metoda (HPLC), která je považována za nejpřesnější stanovení. Seifertova celulóza se oproti celulóze získané metodou podle Kürschner-Hoffera vyznačuje vyšší čistotou.

Stanovení celulózy podle Seiferta (1956)

Do 50 ml baňky s plochým dnem a širokým hrdlem je naváženo ca 0,5 g vzduchosuchých extrahovaných pilin vzorku dřeva (frakce 0,5–1,0 mm) a k němu je napipetováno 3 ml acetylacetonu, 1 ml 1,4-dioxanu a 0,75 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Tato baňka je vložena do vroucí vodní lázně a na ní je nasazen zpětný chladič (obrázek 61). Od začátku varu je vzorek vařen po dobu 30 minut. Poté je baňka se vzorkem vyjmuta z vodní lázně a ponechána na vzduchu, aby vychladla. Po vychlazení je přes chladič ke vzorku přidáno 15–20 ml methanolu a obsah baňky je zfiltrován přes předem zváženu a vysušenou fritu S3. Vzorek na fritě je dále postupně promýván v pořadí: 50 ml methanolu, 50 ml horké vody, 20 ml dioxanu a 25 ml methanolu. Každý stupeň promývání je uskutečněn za atmosférického tlaku, kdy hnací silou filtrace je pouze hydrostatický tlak kapaliny nad fritou, aby byl tuhý vzorek ve styku s promývací látkou nejméně 2 minuty. Teprve potom je filtrát odsát. Promytý vzorek je sušen v laboratorní horkovzdušné sušárně při teplotě 105 °C po dobu 90 minut a zvážen. Procentuální zastoupení Seifertovy celulózy ve vzorku dřeva je vypočteno podle rovnice:

$$X_{CS} = \frac{m_{CS}}{m_{a.s.}} \times 100[\%],$$

kde m_{SC} je hmotnost získané celulózy (g) a $m_{a.s.}$ navážka absolutně suchého extrahovaného vzorku dřeva pro analýzu (g).



Obrázek 61 Aparatura pro ohřev vzorků se zpětným chlazením při izolaci celulózy

3.3.3 KONTROLA ČISTOTY A KVALITY CELULÓZY

Čistota a kvalita izolované celulózy se kontroluje metodami, které lze rozdělit do tří skupin, a které souvisejí:

- 1) se změnami, které nastávají v obsahu karbonylových nebo karboxylových skupin, nebo snížením relativní molekulové hmotnosti; uvedené změny se charakterizují následovně:
 - rozpustností v roztocích hydroxidů,
 - obsahem redukujících skupin,
 - obsahem karboxylových skupin,
 - relativní molekulovou hmotností a distribucí molekulové hmotnosti.
- 2) se složením monosacharidů, které se identifikují a stanovují po totální hydrolýze celulózy,
- 3) s přítomností nečistot v celulóze, např. extraktivních látek, popela a jiných nesacharidových složek.

Většina uvedených metod lze obecně použít pro různé produkty obsahující celulózu (bavlna, buničina apod.).

Metody pro sledování rozpustnosti celulózy v roztocích hydroxidů jsou často používány jako „testy kvality“ při hodnocení různých preparátů obsahujících celulózu. Jsou to metody empirické a bylo navrženo mnoho modifikací, které se liší druhem použitého hydroxidu a jeho koncentrací, teplotou a dalšími podmínkami. Nejčastěji se používají hydroxidy sodný a draselný a nejrozšířenější podmínky jsou:

- a) test na α -celulózu působením 17,5% roztoku NaOH při teplotě 20 °C,
- b) hydroxid sodný při koncentracích 5, 10, 18 nebo 21,5% při teplotě 20 °C,
- c) 1% roztok NaOH při teplotě 100 °C,
- d) 10% roztok KOH při teplotě 100 °C.

3.3.4 REAKCE CELULÓZY

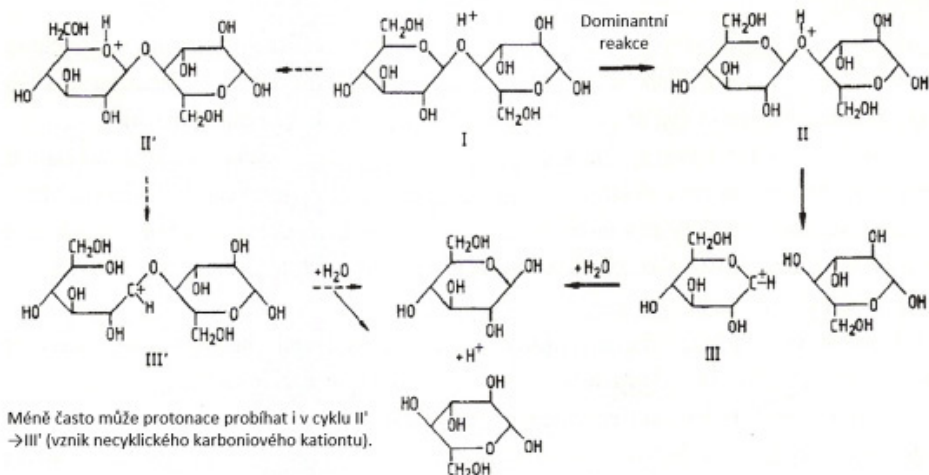
I když je celulóza chemicky stabilní sloučenina, podléhá různým typům degradace působením kyselin, alkálií, oxidačních činidel, zvýšené teploty, mechanického působení a radiace. Reakce celulózy jsou jednak žádoucí a provádějí se při výrobě užitečných produktů (například viskóza), na druhé straně některé reakce mohou znehodnocovat výrobky z lignocelulózových materiálů (například stárnutí papíru).

V kyselém prostředí a působením enzymů probíhá hydrolýza glykosidové vazby. Hydroxidy degradují celulózu úplně jiným mechanismem - koncovým odštěpováním (peeling-off) a alkalickou hydrolýzou glykosidové vazby. Kompletní oxidace celulózy končí tvorbou oxidu uhličitého a vody. Při méně drastických podmínkách vznikají oxidační produkty obsahující nové funkční skupiny - karboxylové, aldehydové či ketonové, přičemž glykosidové vazby obvykle zůstávají zachovány. Reakce při termickém působení jsou důležité při průmyslovém zpracování dřeva, například při výrobě syntetického plynu (směs oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku), který se využívá při výrobě paliv nebo různých chemikálií. U mechanické degradace nastává pokles krystalinity celulózy a zkracování jejích řetězců. Radiace urychluje poškozování celulóзовých produktů, přičemž některá barviva a jiné přísady mohou tento proces ještě více urychlovat.

Kyselá hydrolýza celulózy

Je to nejdůležitější reakce polysacharidů (celulózy i hemicelulóz). Způsobuje hydrolýzu glykosidových vazeb, přičemž vznikají oligosacharidy až monosacharidy. Při statistickém (náhodném) štěpení vazeb nastává prudký pokles délky řetězce způsobující zhoršování mechanických vlastností. Na druhé straně se totální hydrolýza využívá při výrobě monosacharidů a biopaliv (bioethanol).

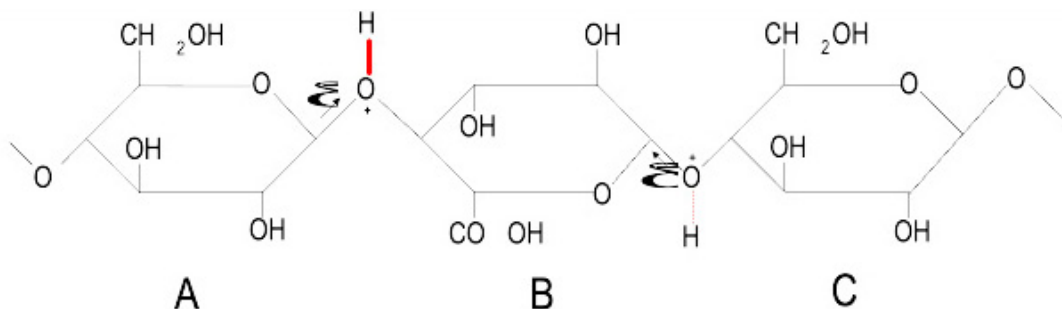
Kyselá hydrolýza probíhá ve 3 fázích: Proton (H^+) kyseliny se rychle aduje na volný elektronový pár glukozidového kyslíku, který spojuje 2 monosacharidické stavební jednotky glukózy. Následuje vznik labilní konjugované kyseliny. V posledním stupni se tato kyselina stabilizuje pomalým štěpením C-O vazby za vzniku cyklického karboniového kationtu a produktu s nižším PPS. Mechanismus kyselé hydrolýzy glykosidových vazeb je znázorněn na reakčním schématu na obrázku 62.



Obrázek 62 Mechanismus kyselé hydrolyzy glykosidových vazeb (Fengel, Wegener)

Při hydrolyze celulózy ve dřevě je třeba si uvědomit, že tato celulóza nepředstavuje ideální makromolekulu ve smyslu její definice. Některé hydroxylové skupiny mohou být oxidované, a to až na karboxylové skupiny, případně jinak substituované. V takovém případě dochází k různé stabilitě hydroxylových vazeb, například vlivem indukčního efektu. Indukční efekt, vyvolaný různými substituenty vázanými na glykosyl a aglykon, způsobuje změnu elektronové hustoty na glykosidovém uhlíku. Elektrofilní substituenty, např. karboxylové nebo karbonylové skupiny, redukuje protonaci a brzdí štěpení vazby C-O, proto mají stabilizující efekt na glykosidové vazby. Ačkoliv hydroxylové skupiny jsou nejdůležitější funkční skupiny mnohých polysacharidů (v případě ideálního řetězce celulózy jsou to jediné přítomné funkční skupiny), celulóza izolovaná ze dřeva a jiných rostlinných materiálů obsahuje větší nebo menší počet jiných funkčních skupin (zejména karboxylových), které jsou nepravidelně rozmístěny podél řetězce. V důsledku indukčních efektů mohou tyto modifikované jednotky způsobovat různou stabilitu β -(1→4)-glykosidové vazby vůči hydrolyze.

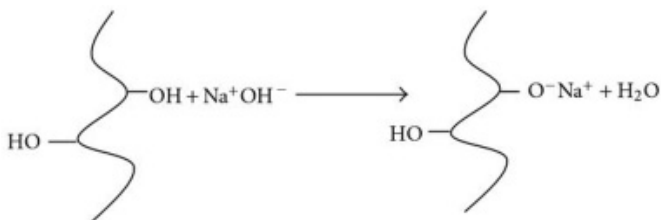
Hydrolyza těchto „slabých vazeb“ je přibližně dvakrát rychlejší než „normálních“ vazeb. Na obrázku 63 je znázorněn indukční efekt způsobený modifikovanou jednotkou (glukuronová kyselina – jednotka B). Karboxylová skupina indukuje rozdílnou elektronovou hustotu na atomech kyslíku mezi jednotkami A-B a B-C. Dílčí kladný náboj na kyslíku mezi jednotkami B a C působí negativně na katalýzu protonem (H^+) při hydrolyze. Tato vazba je v důsledku toho stabilizovaná, zatímco glykosidová vazba mezi A a B je aktivována vlivem téhož indukčního efektu, který na kyslíkovém atomu mezi A a B vyvolává opačný účinek a elektronová hustota je zde větší než u původní glykosidové vazby mezi dvěma glukopyranózovými jednotkami.



Obrázek 63 Indukční efekt karboxylové skupiny, který ovlivňuje kyselou hydrolyzu (upravené podle: Fengel, Wegener)

Alkalická hydrolýza celulózy

Při teplotách nižších než 140 °C je glykosidová vazba v celulóze poměrně stabilní vůči alkáliím. I při teplotách pod 100 °C však probíhá postupné odštěpování monomerních jednotek z konce řetězce, což vede k jeho pomalému zkracování. Při teplotách nad 140 °C nastává rychlý pokles polymeračního stupně v důsledku statistického (náhodného) štěpení glykosidových vazeb. Mezi alkalické reakce celulózy patří mercerizace vedoucí ke vzniku alkalixelulózy (obrázek 64), která je základem pro výrobu viskózních vláken. Podstatou mercerizace je zpracování vláken pomocí koncentrovaného hydroxidu sodného (18–25 %) za současného natahování. Tento proces umožňuje vláknům získat nové vlastnosti, jako jsou větší pevnost, větší lesk a větší schopnost absorpce. Zároveň se díky tomu eliminují nepravidelnosti na povrchu vláken. V textilním průmyslu je velmi oblíbený materiál mercerovaná bavlna, jejíž vlastnosti jsou mnohdy lepší než u neupravené bavlny. Tento proces byl poprvé patentován v roce 1851 anglickým chemikem Johnem Mercerem a od té doby se používá při výrobě mnoha textilních výrobků.



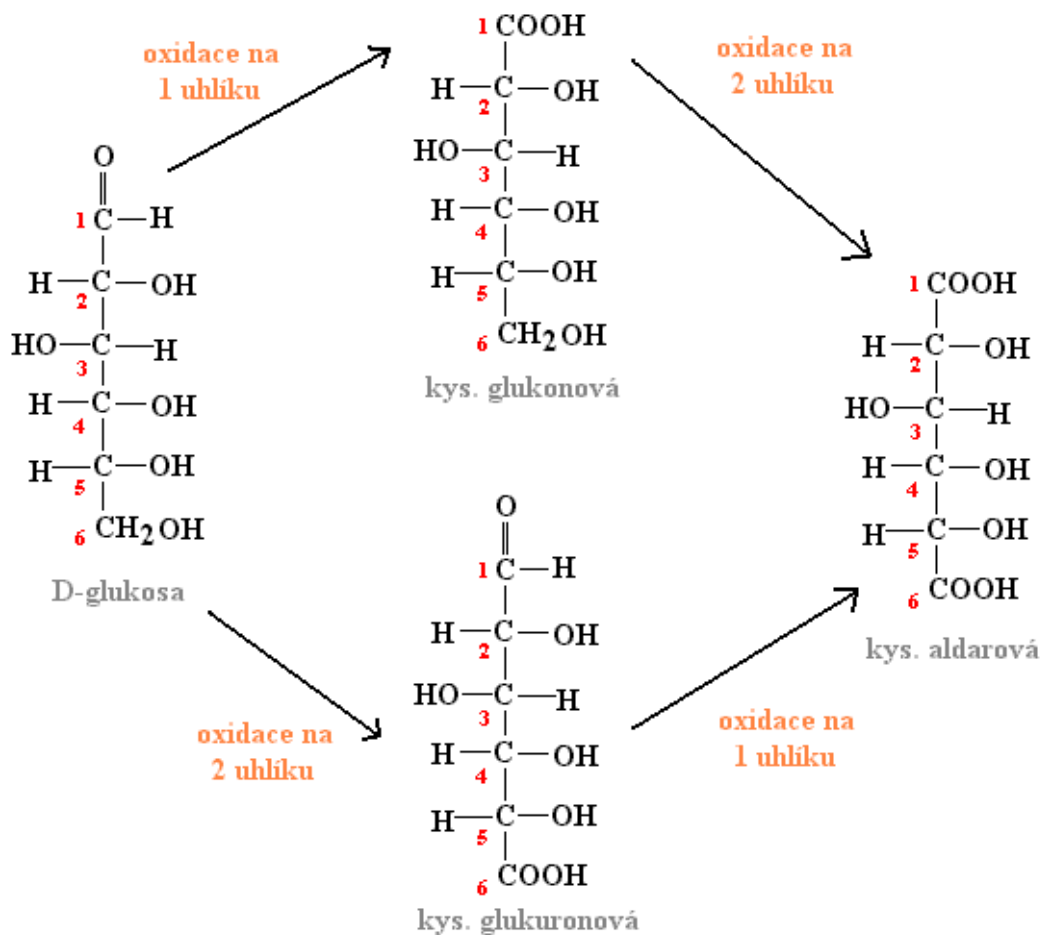
Obrázek 64 Reakční schéma vzniku alkalixelulózy

Další alkalickou reakcí celulózy je pak odlupování (neboli z angličtiny peeling off), kdy se z koncové jednotky odštěpuje sacharinová kyselina.

Oxidace sacharidů

Oxidační degradace celulózy probíhá různými způsoby, které zahrnují množství paralelních a konkurenčních reakcí. Oxidace za mírných podmínek vede ke vzniku pevných produktů, často vláknitých, které jsou nerozpustné ve vodě (oxycelulóza). Parciální oxidace celulózy má velký význam jako ochrana před jejím poškozením při průmyslovém zpracování, např. při bělení textilních vláken a při výrobě buničín. Při oxidaci reagují hydroxylové skupiny a redukující konec, přičemž vznikají různé kyseliny podle uhlíku, na kterém probíhá reakce (obrázek 65):

- Při oxidaci na C1 (karbonylová skupina) – kyselina urónová,
- Při oxidaci na C5 / C6 (primárně alkoholová skupina) – vzniká kyselina aldurónová,
- Při oxidaci na obou uhlících – vzniká kyselina aldarová.



Obrázek 65 Oxidace glukózy za vzniku kyseliny aldonové, aldurónové a aldarové
(www.mojechemie.cz)

Termická degradace celulózy

Termické působení na dřevo zahrnuje široké rozmezí teplot, od tepelné sterilizace (při teplotách 50–60 °C) až po pyrolýzu, kdy teploty dosahují hodnoty i nad 800 °C. Zvýšené teploty zlepšují některé vlastnosti dřeva (rozměrová stabilita, biologická odolnost apod.), některé reakce vedou až k tvorbě různých pevných, kapalných a plyných produktů. Průmyslové aplikace termického zpracování dřeva budou podrobněji uvedeny v dalších částech učebních textů (Chemické zpracování dřeva), proto bude pozornost v této části zaměřena na základní reakce celulózy při zvýšených teplotách. Celulóza je odolnější vůči termickému působení ve srovnání s hemicelulózami a to pravděpodobně v důsledku její krystalické struktury. Krystalinita celulózy vzrůstá v důsledku lehčího odbourání amorfního podílu, což vede ke zhoršenému přístupu pro molekuly vody a tím i k poklesu rovnovážné vlhkosti. Při zahřívání celulózy v rozsahu teplot 120 až 350 °C probíhají následující primární reakce:

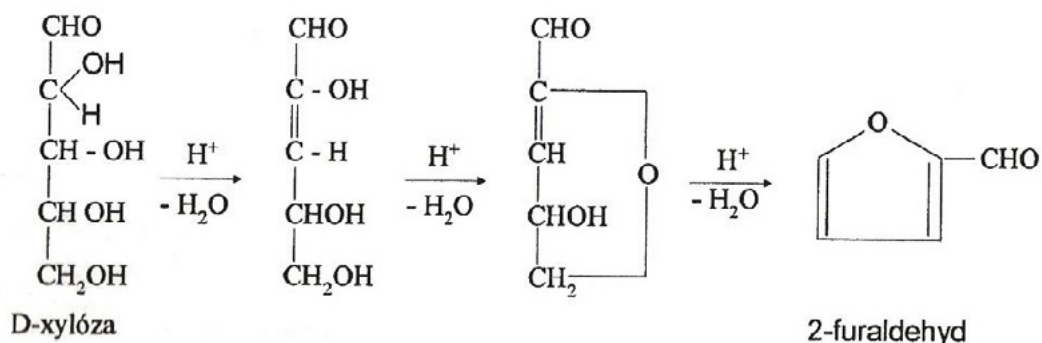
Účinkem tepla na dřevo, resp. celulózu, dochází k těmto typům chemických reakcí:

- 1) dehydratace,
- 2) depolymerizace,
- 3) statistická degradace,
- 4) termooxidace.

Uvedené reakce mají podstatný vliv na degradaci celulóзовých materiálů spojenou s poklesem molekulových hmotností a pevnostních vlastností, na aktivní degradaci celulózy a na plamenové a bezplamenné hoření.

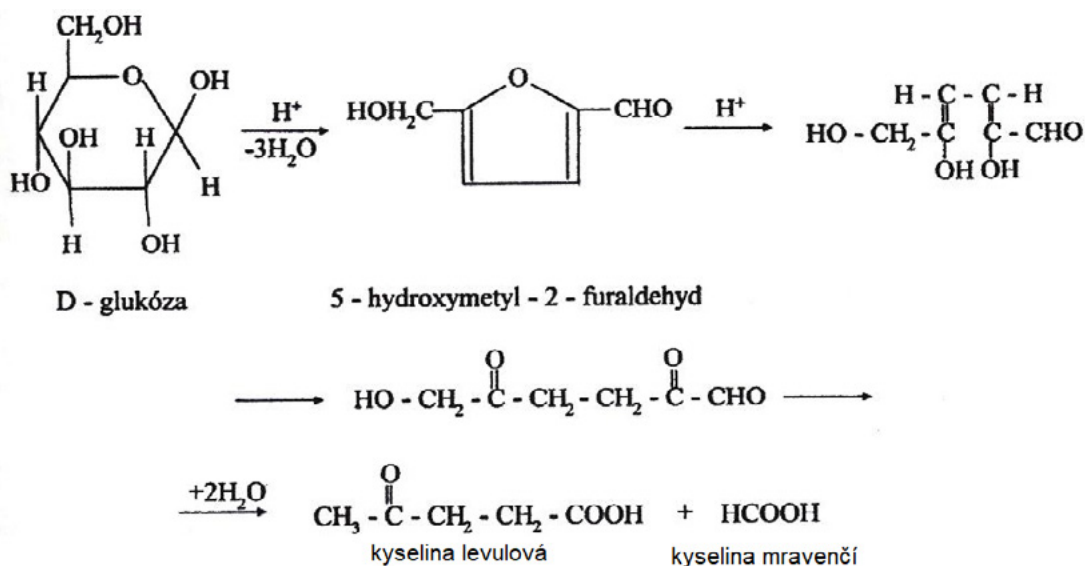
Termooxidace a dehydratace jsou kontrolovány difúzními procesy a probíhají především v amorfních podílech polysacharidů. Amorfní podíly celulózy obsahují sorbovaný kyslík, který je velmi těžko odštěpitelný a při jednotlivých technologických procesech v praxi se termooxidace v určitém rozsahu vždy uplatňuje. Obecně se předpokládá, že termooxidace probíhá statisticky radikálovým řetězovým mechanismem. Současně se pozoruje depolymerizace celulózy, která se zastaví při hodnotě průměrného polymeračního stupně 170 až 190. Statistická degradace řetězce celulózy pravděpodobně nastává působením vody za katalytického účinku protonu. Amorfní podíly celulózy obsahují i při použitých teplotách malé množství vody a organických kyselin, které se mohou tvořit odštěpením acetylových, resp. jiných kyselých skupin. Při zahřívání přírodních polysacharidů, vzorků dřeva a celulóзовých materiálů v reálných podmínkách, je možné vždy předpokládat, že se uplatní protolytický katalyzátor s hydrolytickým účinkem, přičemž podíl těchto reakcí závisí na podmínkách pro odstranění vody při zahřívání a na přítomnosti katalytických přísad (např. i na stupni acetylce). Průběh uvedených reakcí může ve značné míře ovlivnit průběh degradace celulózy při vyšších teplotách, výtěžek některých produktů a průběh procesu hoření celulóзовých materiálů.

Dehydratace nastává při zvýšené teplotě a při kyselé hydrolyze. Je nechtěnou reakcí při výrobě bioethanolu (způsobuje nižší výtěžky), na druhé straně se využívá při výrobě důležitých produktů (fural – 2-furaldehyd, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd, kyselina levulová, kyselina mravenčí apod.). Fural vzniká trojnásobnou dehydratací pentózy (obrázek 66), který se využívá k výrobě jiných chemických látek, např. furanu, tetrahydrofuranu, butadienu apod.



Obrázek 66 Dehydratace xylózy na 2-furaldehyd (fural)

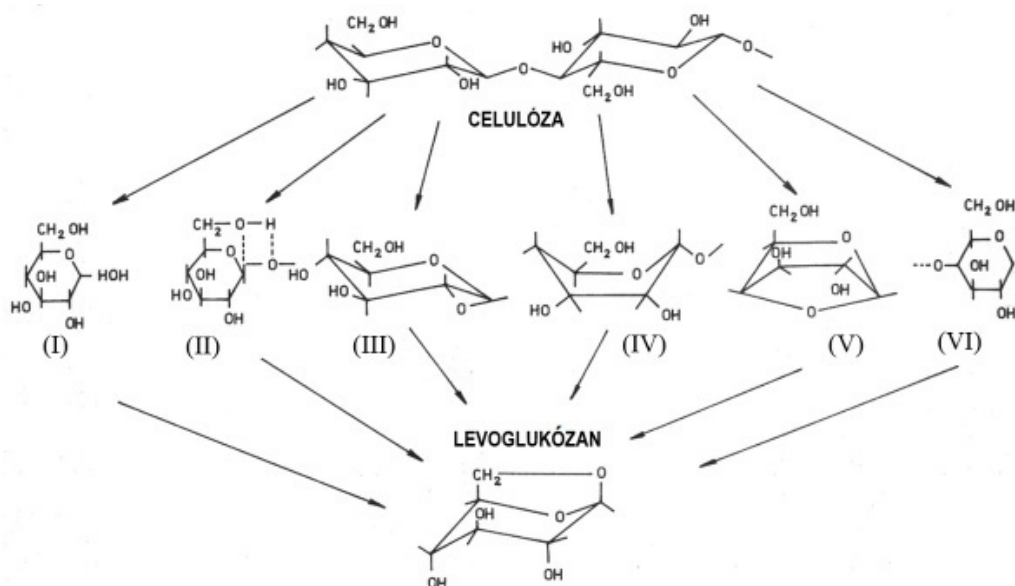
Dehydratací hexózy vzniká 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd, který se rozkládá na kyselinu levulovou a mravenčí (obrázek 67). Kyselina levulová má široké využití ve farmacii, kosmetice a při výrobě mnoha chemikálií.



Obrázek 67 Dehydratace glukózy na 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd a jeho rozklad na kyselinu levulovou a mravenčí

Termooxidační homolytické radikálové depolymerizační reakce výrazněji probíhají při teplotách nad 150 °C. V prvním stupni těchto reakcí (iniciace) se vytvářejí volné radikály (tuto fázi katalyzuje přítomný kyslík a anorganické látky), které ve druhém stupni (propagace) reagují s kyslíkem za tvorby peroxidových radikálů ($\cdot\text{OH}$). Po reorganizaci vazeb (terminace) vznikají laktony. Laktony jiné oxidované formy celulózy (např. $-\text{CH}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$) se rozkládají dekarboxylací a dekarboxylací za tvorby oxidu uhelnatého a uhlíkatého, ale také dehydratací za vzniku vody. Celulóza, i když je termicky stabilnější ve srovnání s hemicelulózou, podléhá změnám, jejichž rozsah závisí na působící teplotě.

Při teplotě nad 300 °C se makromolekula celulózy dostává do pružnějšího stavu, který umožňuje, aby se dominantní degradační reakcí celulózy stala její depolymerizace mechanismem transglykosidace za tvorby levoglukózanu. V rámci současných poznatků není možné vyloučit ani jiné mechanismy tvorby levoglukózanu (obrázek 68). Existují názory, že se tento produkt tvoří z monomerní (předem vzniklé) D-glukózy (I), resp. že vzniká transglykosidací (poloacetalová skupina reaguje s C6-hydroxylovou skupinou) (II). Zároveň se uvažuje, že 1,2-anhydrid (III), resp. 1,4-anhydrid (V) je primární produkt rozrušení $(1\rightarrow4)$ - β -D-glykosidové vazby. Velký význam se připisuje konformačním změnám meziproduktů (IV), protože levoglukózan pravděpodobně zaujímá nevýhodnou C_4^1 -formu. Nejpravděpodobnější je vznik levoglukózanu jako produktu radikálové depolymerizace polysacharidu, homolytického štěpení glykosidové vazby a stabilizace kyslíko-uhlíkových biradikálů (VI).

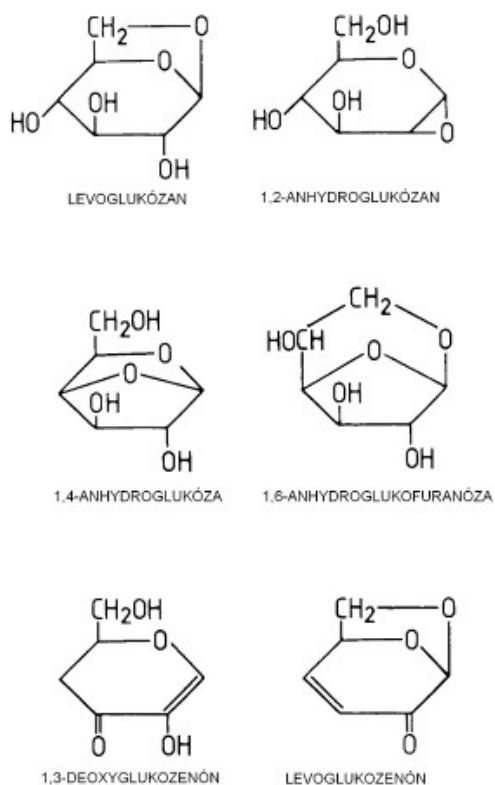


Obrázek 68 Různé hypotézy o termolytické degradaci celulózy
(Bučko et al. 1988)

Levoglukózan je hlavní a primární produkt termické degradace krystalické celulózy. Je významný jako surovina pro chemické syntézy, ale i pro objasnění procesu hoření celulóзовých materiálů. Předpokládá se, že vysoká hořlavost celulózy je způsobena tvorbou levoglukozanu. Samotný levoglukózan však nereaguje s kyslíkem (nehoří). S kyslíkem reagují až produkty jeho termického rozkladu, tj. sekundární produkty.

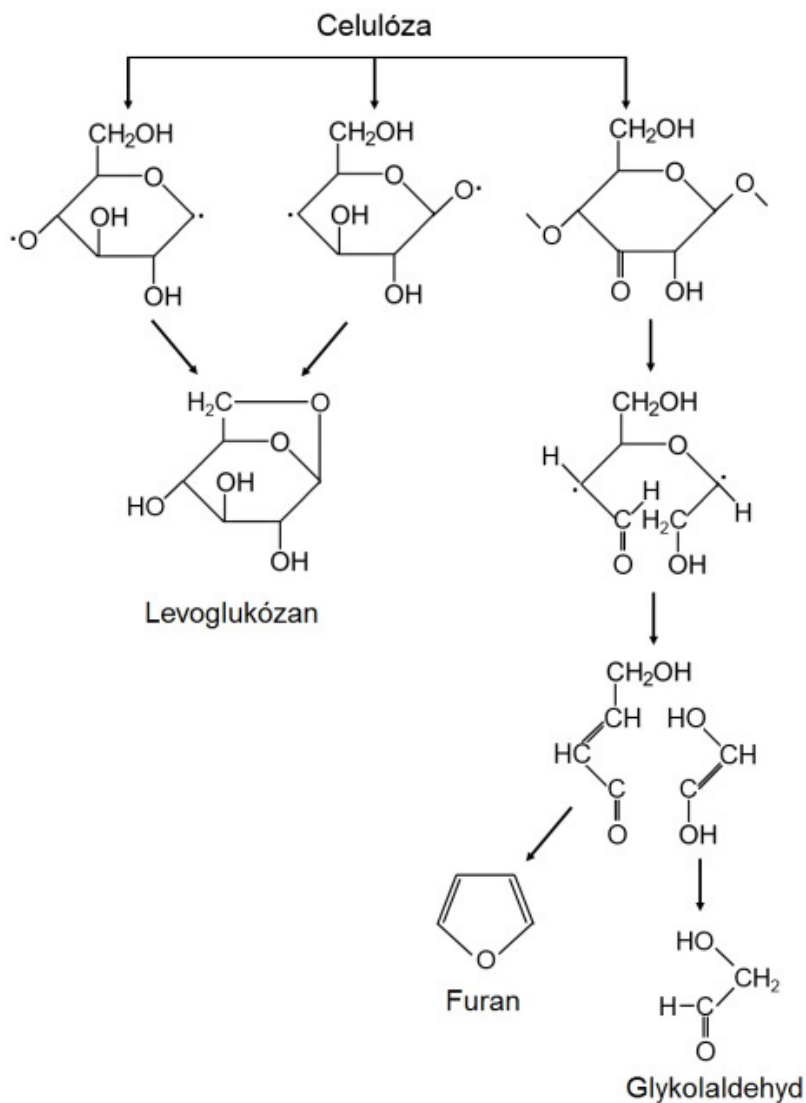
Při dalším postupném zvyšování teploty do oblasti 500 °C přednostně probíhají buď reakce, při kterých se levoglukózan přeměňuje na hořlavé plyny, CO, CO₂ a H₂O, nebo dochází k reakcím vedoucím k tvorbě dehtových látek a zuhelnatělého zbytku. Ohřívání na vzduchu způsobuje oxidaci hydroxylových skupin celulózy a dochází k vzrůstu množství karbonylových skupin, z nichž další oxidací vznikají karboxylové sloučeniny. Poměr obou reakcí závisí na teplotě. Při teplotách nad 200 °C začíná rychlá degradace celulózy a tvoří se těkavé produkty.

Nejdůležitějším produktem termolýzy celulózy je již zmiňovaný levoglukózan (1,6-anhydro-β-D-glukopyranóza), jehož pravděpodobný vznik byl uveden výše. Kromě něj vznikají i jiné degradační produkty - levoglukozenon (1,6-anhydro-3,4-dideoxyhex-3-enopyran-2-ulóza), 1,3-deoxyglukozenon, 1,2- a 1,4-anhydroglukózy, 1,6-anhydroglukofuranóza, furan a jeho deriváty (obrázek 69).



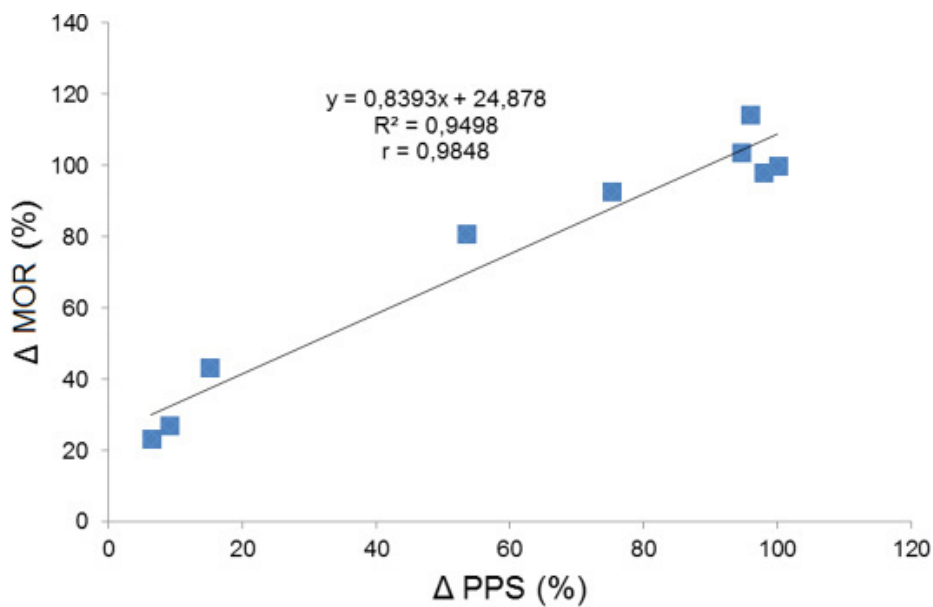
Obrázek 69 Vybrané produkty termické degradace celulózy
(upravené podle: Fengel, Wegener 2003)

Pravděpodobný mechanismus tvorby některých těkavých produktů při termické degradaci celulózy je znázorněn reakčním schématem na obrázku 70.

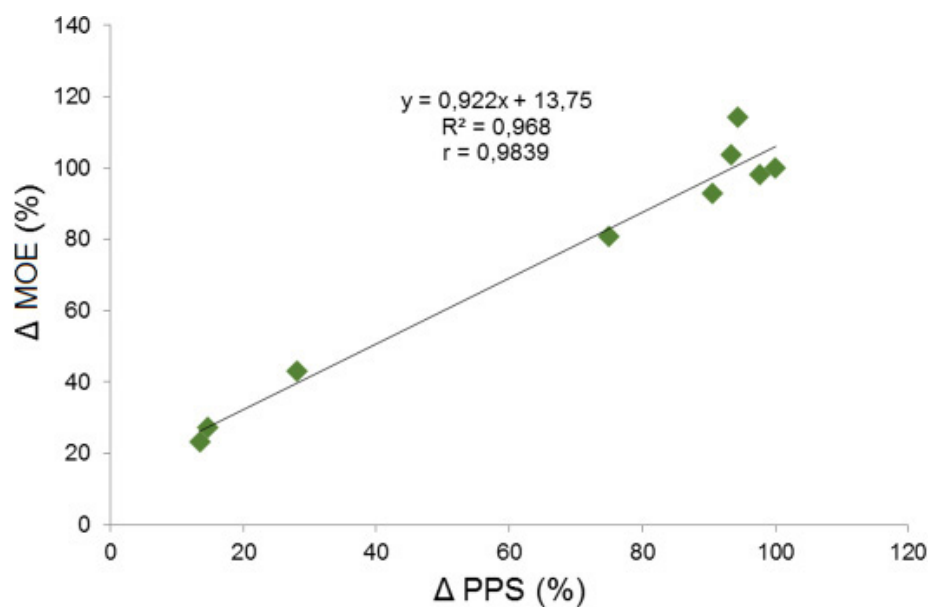


Obrázek 70 Předpokládaný mechanismus vzniku některých těkavých produktů při termické degradaci celulózy (upravené podle: Fengel, Wegener 2003)

Změny hlavních složek dřeva, zejména polysacharidů, mají významný vliv na mechanické vlastnosti dřeva. Změny pevnosti v ohybu (MOR) a modulu pružnosti v ohybu (MOE) korelují se změnami průměrného polymeračního stupně celulózy (obrázek 71, 72).



Obrázek 71 Korelace změny pevnosti v ohybu (MOR) se změnami průměrného polymeračního stupně (PPS) celulózy při termické úpravě dřeva



Obrázek 72 Korelace změny modulu pružnosti v ohybu (MOE) se změnami průměrného polymeračního stupně (PPS) celulózy při termické úpravě dřeva

3.3.5 NANOCELULÓZA

Možnosti využití celulózy se výrazně zvýšily po objevu přípravy nanocelulózy, která má pozoruhodné fyzikální, mechanické, biologické a chemické vlastnosti (velký specifický povrch, dobrá biokompatibilita, rychlá biologická rozložitelnost, nízká toxicita, výborné pevnostní vlastnosti a rozsáhlé možnosti chemické modifikace).

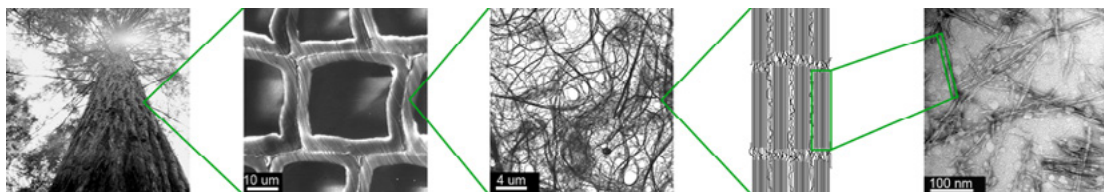
Nanocelulózu definujeme jako vláknitý materiál na bázi celulózy, který alespoň v jednom rozměru nepřesahuje velikost 100 nm. Obecně lze nanocelulózu podle způsobu výroby rozdělit do tří skupin: celulóзовé nanokrystaly (CNC), celulóзовé nanofibrily (CNF) a bakteriální celulózu (BNC). Podle struktury se nanocelulóza rozděluje na nanofibrily, nanovlákná, nanokrystaly, nanotyčinky, nanokuličky a nanodestičky. Typy nanocelulózy, jejich velikosti a zdroje jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 Typy nanocelulózy (Bacakova a kol. 2019)

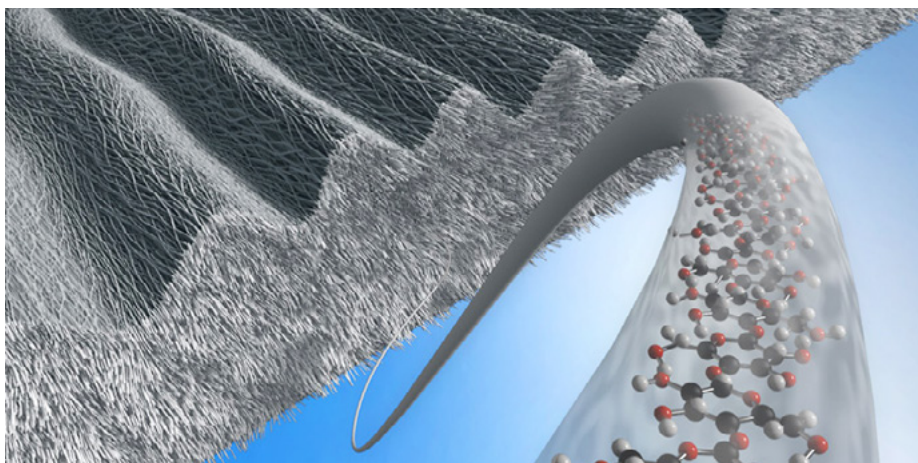
nanocelulóзовé struktury	příklad	rozměry
nanofibrily	v bakteriální celulóze	průměr 70-140 nm, délka v μm
	v celulóze dřevních derivátů	průměr 3-5 nm, délka několik μm , forma 20-50 nm tlustého agregátu
nanovlákná	vytvořená elektrostatickým zvlákňováním	acetát celulózy: průměr okolo 400 nm bakteriální celulóza s chitózanem: průměr 80-170 nm
	izolovaná z ananasu	šířka $6,4 \pm 4,6$ nm, délka v μm
nano-whiskers	borový kraftový papír	průměr 5-15 nm, délka 100-250 nm
	kenafové lýko	průměr 10-15 nm, délka stovky nm
	bakteriální celulóza	průměr 10-100 nm, délka 100-1000 nm
nanokrystaly	derivát bavlny	střední šířka 7,3 nm, střední délka 135 nm
nanotyčinky	derivát trávy	šířka 15 ± 3 nm, délka 120 ± 15 nm
nanokuličky	derivát dřeva	průměr 80-85 nm
nanodestičky	derivát agáve	tloušťka 80 nm, ostatní rozměry v μm

Termín „nanovlákná“ se používá pro struktury delší a silnější než nanofibrily (obrázek 73, 74). Jedná se o vlákna v submikronovém měřítku a jsou to především struktury vytvořené elektrostatickým zvlákňováním celulózy bez přísad nebo v kompozitech s přírodními nebo syntetickými polymery. Celulóзовé nanokrystaly, nanovlákná a nanotyčinky jsou vyráběny kyselou hydrolyzou, při které dochází k zániku amorfních oblastí. Následkem toho mají tyto struktury vyšší index krystalinity než celulóзовé nanofibrily, které jsou častěji vyráběny enzymatickou hydrolyzou xylanázami a celulázami nebo mechanickým rozkladem celulózy mletím, homogenizací a stříháním. Kvůli nákladnosti procesu se často provádí chemická nebo enzymatická předúprava. Nanofibrily je možné dále skládat do 2D a 3D mikrostruktur a makrostruktur. CNF získané mechanickým zpracováním mají spleťovou strukturu tvořenou pružnými nanovláknámi o šířce 20-100 nm a délce větší než 10 000 nm.

Bakteriální neboli mikrobiální nanocelulóza je velmi slibným materiálem pro biomedicínské využití. Je složena z velmi jemných nanovláken o průměru 20-100 nm, která vytváří trojrozměrné síť. Je produkována gramnegativními bakteriemi různých rodů, z nichž nejvýznamnějším je *Gluconacetobacter*. Produkci nanocelulózy je možné zvýšit přítomností kvasinek. Bakteriální celulóza je chemicky totožná s rostlinnou, ale neobsahuje vedlejší produkty jako lignin, pektin a hemicelulózy. Její syntéza je velmi nákladná.



Obrázek 73 Zleva doprava: kmen stromu, buněčné stěny, celulózové mikrofibrily, celulózová nanovlákná a celulózové nanokrystaly
(www.upsc.se)



Obrázek 74 Vlákna nanocelulózy
(<https://futuremarketsinc.com>)

Vlastnosti a použití nanocelulózy

Nanocelulóza je z hlediska mnoha pozitivních vlastností velmi výhodným materiálem využívaným v průmyslu, technologiích a biomedicině. Díky velkému specifickému povrchu je umožněna adsorpce různých atomů, iontů, molekul a mikrobiálních buněk. Materiály na bázi nanocelulózy se vyznačují vysokou pevností, mají bariérové a izolační vlastnosti s retardačními účinky vůči ohni. Dále antimikrobiální účinky a nízkou imunogenicitu. Jsou chemicky inertní, biokompatibilní a většinou netoxické. Také mají přizpůsobitelné fyzikální, chemické, morfologické, tepelné, elektrické a optické vlastnosti. Tyto materiály jsou navíc dostupné a obnovitelné. Další výzkumy v oblasti vlastností nanocelulózy zmiňují její nízkou tepelnou roztažnost, nepropustnost pro plyny, elektrickou vodivost a blokování UV záření.

Své uplatnění nachází nanocelulóza zejména v čištění vzduchu a vodných roztoků, filtraci, balení, konzervaci historických předmětů, získávání a skladování energie, jako složka retardérů hoření a tepelných izolantů, v akustice, senzorce a při řízeném podávání léčiv. Zmiňuje se i využití v lepidlech, hydrogelech, nanonosičích, cementových materiálech a obraně.

Celulózová vlákna s kompozity mají velký potenciál v automobilovém či leteckém průmyslu, kde je třeba lehkých, levných, odolných a recyklovatelných dílů. Přírodní vlákna tyto podmínky splňují, a navíc jsou schopna zvýšit tuhost a zlepšit tlumení zvuku. V roce 2002 byl předpokládán nárůst použití takových kompozitů v automobilovém průmyslu o 54 % ročně, a to zejména v interiérech.

Inteligentní materiály na bázi nanocelulózy jsou schopny reagovat na podněty jako je světlo, teplota, elektrický impuls, pH a magnetická síla. Dohromady s biokompatibilitou a biologickou rozložitelností je nanocelulóza vhodným materiálem pro elektro-stimulované systémy podávání léčiv a také byla často používána jako výztuž v materiálech s tvarovou pamětí, které mění tvar na základě vnějšího podnětu. Dále je díky vysokému poměru stran a tuhým

vláknům využívána jako obnovitelná zpevňující látka do nanokompozitů. Pro svou nízkou hustotu, chemickou a biologickou odolnost, tepelnou stabilitu a vysokou mechanickou pevnost je možné ji použít jako funkční materiál v aktivačních systémech a senzorech pro detekci pH, organických par, iontů a vlhkosti. Další možností je aplikace do OLED displejů nebo papírových tranzistorů.

Nanocelulóza má modul pružnosti 110-220 GPa a pevnost v tahu 7,5-7,7 GPa. Vysoký výkon tlumení hluku (díky duté struktuře vláken) a relativně reaktivní povrch celulózy (díky vysoké koncentraci hydroxylových skupin) z nanocelulózy dělají dobrý izolační materiál.

Mezi řetězci celulózy jsou vodíkové vazby schopné tvořit jednotnou vrstvu na hydrofilním substrátu. Viskozita se snižuje s rostoucí smykovou rychlostí. S těmito vlastnostmi je nanocelulóza vhodná jako reologický modifikátor pro potraviny a také do kosmetických a farmaceutických výrobků.

V podobě hydrogelu je nanocelulóza schopná sama o sobě bez jakýchkoli přísad vyvolat hojení ran. CNF se využívá jako obvaz na rány díky schopnosti vytvářet průsvitné filmy a absorbovat tekutiny. Takový obvaz je schopen udržet vhodnou vlhkost pro daný typ rány. Průhlednost nanocelulózy také usnadňuje kontrolu vývoje rány, aniž by se musel obvaz sundat.

Nanocelulóza se může přidávat do barev, lepidel a nátěrových hmot. V aglomerovaných dřevních materiálech hraje lepidlo důležitou roli a přidáním nanocelulózy se zlepšují jak jeho mechanické, tak i fyzikální vlastnosti a zvyšuje se jeho kvalita.

Nanocelulóza je také součástí speciálních papírů, a to voděodolných, izolačních, protiskvrnových nebo balících papírů. U obalových materiálů s potahem nanocelulózy se zlepšila mechanická pevnost a bariérové vlastnosti (proti kyslíku, částečně vodní páře, mastnotě a mikroorganismům) díky poklesu hustoty povrchových mikropórů. Přídavkem nanocelulózy jsou pozitivně ovlivněny i další vlastnosti, např. rozměrová stálost, hladkost a potiskovatelnost papírů. CNF v papíru zvyšují mechanickou pevnost tak, že zvyšují vazebné plochy. Působí jako plnivo v pórech mezi vlákny a vytváří vodíkové můstky mezi nimi.

Využití nachází i jako aditivum do polymerní matrice přírodních či syntetických vláken textilních materiálů nebo je nanoseno na jejich povrch. Výsledkem toho je zlepšení samočištění, odolnosti, odpudivosti vody a nečistot, savosti, barvitelnosti, a také zlepšení fyzikálních a tepelných vlastností tkaniny.

Nanocelulózová vlákna jako výztuž kompozitů mají extrémně vysokou tuhost a vysoký poměr stran, který napomáhá přenosu zatížení z matrice do materiálu. CNF je možné je funkcionalizovat, aniž by se porušily hlavní molekulární struktury, což usnadňuje rovnoměrnou disperzi a zesiluje vazbu na polymerní matici. Biologicky rozložitelnými polymerními maticemi mohou být např. syntetický polyvinylalkohol (PVA), kyselina polymléčná (PLA), polyetylenoxid (PEO) nebo přirozeně se vyskytující chitosan, škrob, celulóza, agar, kolagen nebo sójový protein.

CNC v termosetech, jako jsou např. některé polyuretany, nenasycené polyestery, fenolové a epoxidové pryskyřice, synergizuje s polymerní maticí a výsledkem je kvalitní materiál s výbornými vlastnostmi. Oproti termoplastům je ale nevýhodou vysoká teplota a čas vytvrzení nebo problémy s recyklací. Kromě zlepšení pevnosti, tuhosti a odolnosti proti korozi by přídavek CNC mohl snížit vnitřní napětí vznikající při vytvrzování a zvýšit hustotu a tím podpořit zlepšení houževnatosti.

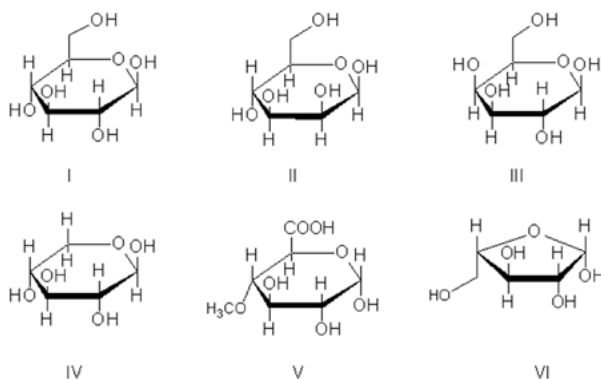
Nanokompozity mají ve srovnání s původním polymerem i vyšší odolnost a nehořlavost. Navíc kvůli jejich nižší ceně, menší hustotě, biologické rozložitelnosti a výborným mechanickým i tepelným vlastnostem jsou dobrou alternativou za umělá plniva. Pro zlepšení těchto vlastností dostačuje malé množství nanocelulózy díky jejímu velkému povrchu. Následkem hydrofilnosti nanocelulózy může ale biokompozit při teplotě 20-30 °C degradovat rychleji než původní kompozit. Oproti konvenčním nanoplňvům jako jsou saze, oxid křemičitý, slída a další má však nanocelulóza nižší negativní dopad na zdraví a životní prostředí.

3.4 HEMICELULÓZY

Hemicelulózy ve dřevě a také v jiných rostlinách tvoří pestrou směs polysacharidů. Menší část z nich, s nižšími polymeračními stupni a s rozvětvenou strukturou, je rozpustná ve vodě, všechny jsou však rozpustné ve vodných roztocích hydroxidů (NaOH, KOH). Pojem hemicelulózy zavedl E. Schultze v r. 1891. Na označení uvedené skupiny polysacharidů se však používají i další názvy: necelulózové polysacharidy, polyosy, dřevní polyosy (tento termín poprvé použili Staudinger a Reinecke v r. 1939).

3.4.1 CHEMICKÉ SLOŽENÍ A STRUKTURA HEMICELULÓZ

Hemicelulózy jsou heteropolysacharidy s nižším polymeračním stupněm (hodnota průměrného polymeračního stupně (PPS) se nejčastěji nachází v rozmezí 100 až 200, v některých případech se pohybuje v rozsahu 50 až 300). Hlavními složkami jsou pentózy a hexózy: L-ramnóza, L-fukóza, L-arabinóza, D-xylóza, D-manóza, D-glukóza a D-galaktóza. Některé hemicelulózy obsahují urónové kyseliny: 4-O-methyl- α -D-glukuronovou a α -D-glukuronovou. Hemicelulózy jsou amorfní, ačkoli mohou mít částečně uspořádanou strukturu a některé jsou sice ve stavu „in situ“ amorfní, ale při izolaci ztrácejí boční řetězce a poměrně snadno krystalizují. Hemicelulózy obsahují neutrální, resp. kyselé boční články, většinou jsou však lineární. Výjimkou jsou pouze velmi rozvětvené arabinogalaktany. Hemicelulózy velmi ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti a postupy zpracování dřeva. Nejdůležitějším polysacharidem hemicelulóz listnatých dřevin je xylan, jehličnaté dřeviny obsahují jako hlavní hemicelulózovou složku glukomanany. V závislosti na druhu dřeviny je jejich množství přibližně v rozmezí 20 až 30 %. Základní stavební jednotky hemicelulóz jsou na obrázku 75.



Obrázek 75 Základní stavební jednotky hemicelulóz

Vysvětlivky: I – β -D-glukopyranóza, II – β -D-manopyranóza, III – β -D-galaktopyranóza, IV – β -D-xylopyranóza, V – 4-O-methyl- α -D-glukuronová kyselina, VI – α -L-arabinofuranóza

Pro označení monosacharidů a jejich derivátů, vyskytujících se v hemicelulózách, se používají následující zkratky:

- L-ramnóza - Rha
- L-fukóza - Fuc
- L-arabinóza - Ara
- D-xylóza - Xyl
- D-manóza - Man
- D-glukóza - Glc
- D-galaktóza - Gal
- kyselina 4-O-methyl- α -D-glukuronová - Me-GluU
- kyselina α -D-glukuronová - Glu, GluU
- kyselina 4-O-methyl- α -D-galakturonová - Me-GalU
- kyselina α -D-galakturonová - GalU

Vlastnosti hemicelulóz (např. rozpustnost) velmi závisí na stupni rozvětvení, acetylaci či na délce řetězců. Pouze některé z nich se dají extrahovat vodou. Častěji se extrahují vodnými roztoky hydroxidu draselného, resp. sodného. Bývají rozpustné v dimethylsulfoxidu nebo v kapalném amoniaku. Některé se snadno rozpouštějí v alkalických vodných roztocích kyseliny borité.

V tabulce 4 jsou uvedena množství sacharidů, které se nacházejí v jehličnatém a listnaté dřevě.

Tabulka 4 Množství sacharidů v jehličnatém a listnaté dřevě (%) (Kačík, Solár 2000)

Sacharid	Jehličnaté dřevo	Listnaté dřevo
D-glukóza	61–65	55–73
D-manóza	7–16	0,4–4
D-galaktóza	6–17	1–4
D-xylóza	9–13	20–39
L-arabinóza	< 3,5	< 1
L-ramnóza	< 1	< 0,6
L-fukóza	< 1	< 1
3-O-metyl-L-ramnóza	< 1	< 1
Urónové kyseliny	< 5	< 6

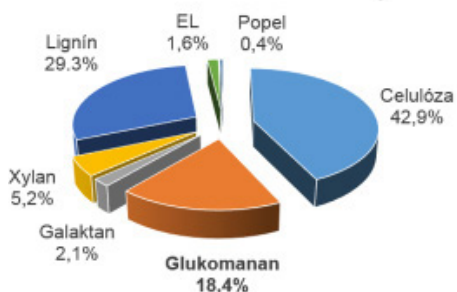
Hemicelulózy tvoří řetězce, ve kterých se základní stavební jednotky (zejména v pyranózové formě, pouze L-arabinóza se vyskytuje ve furanózové formě) spojují přes atomy uhlíku C1 a C4 glykosidovou vazbou, podobně jako je tomu v případě celulózy. Kromě hlavního řetězce jsou hemicelulózy charakterizovány jejich větvením na boční řetězce, kde vznikají rozličné vazby, např. C3 a C1 nebo C2 a C1. Čím je hemicelulózová molekula rozvětvenější, tím je lépe rozpustná. Některé frakce, které jsou velmi rozvětvené a heterogenní, jsou rozpustné již ve studené vodě, případně v roztoku NaOH s nízkou koncentrací. K nejsnáze rozpustným hemicelulózám jehličnatého dřeva patří velmi rozvětvené arabinogalaktany. Méně rozpustné frakce hemicelulóz se skládají z polysacharidů, jejichž hlavní řetězce tvoří D-xylóza, D-glukóza a D-manóza. Méně rozpustný je i arabinoglukuronoxylan. U listnatých dřevin je nejrozpuštěnější frakce hemicelulóz ta, která kromě D-glukózy, D-xylózy, D-manózy a D-galaktózy obsahuje i L-ramnózu, L-fukózu a L-arabinózu. V listnatém dřevě se nacházejí i poměrně čisté xylany, které obsahují malé množství urónových kyselin. Hemicelulózy se rozdělují podle několika hledisek. Nejčastěji však podle hlavních složek, které tvoří polysacharid:

- 1) XYLANY
 - a) Xylan,
 - b) (4-O-metylglukurono)-xylan,
 - c) (4-O-metylglukurono)-arabinoxylan.
- 2) MANANY
 - a) Glukomanan,
 - b) Galaktoglukomanan.
- 3) GALAKTANY
 - a) Galaktan (reakční dřevo),
 - b) Arabinogalaktan.

Xylany jsou nejdůležitější hemicelulózy listnatého dřeva, které obsahuje méně ligninu, méně mananů a podstatně více xylanů, které se nacházejí ve formě 4-O-metylglukuronoxylanů (oproti jehličnatým dřevinám). Jehličnaté dřevo obsahuje jako hlavní hemicelulózovou složku glukomanan (obrázek 76). Srovnáme-li oba typy dřevin z obecnějšího pohledu obsahu hemicelulóz, dřevo jehličnanů má mírně vyšší zastoupení hexózanů a naopak dřevo listnáčů má výrazně nižší podíl hexózanů oproti pentózanům, jak je uvedeno v grafu na obrázku 77.

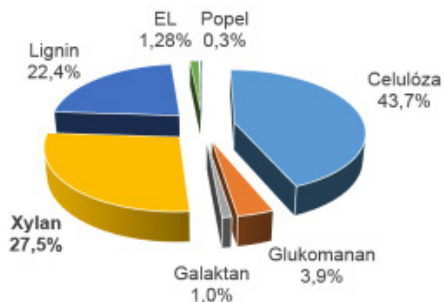
Smrk (*Picea abies* L.)

Hlavní složka hemicelulóz jehličnanů:
glukomanán

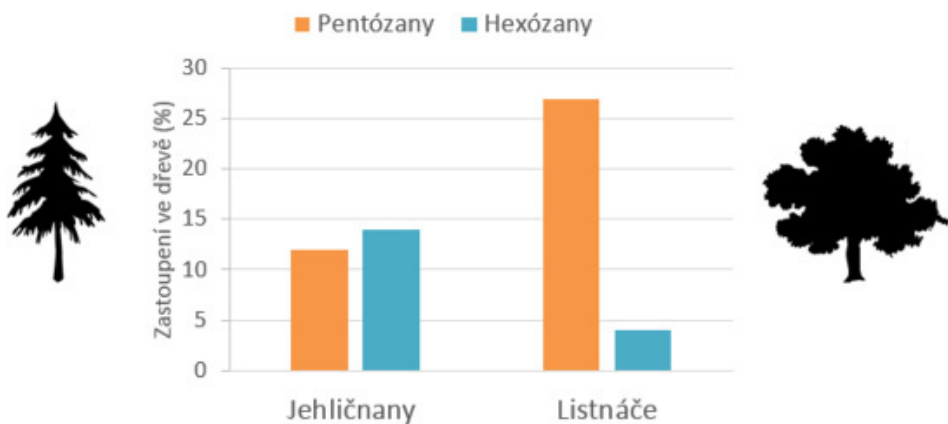


Buk (*Fagus sylvatica* L.)

Hlavní složka hemicelulóz listnáčů:
xylán



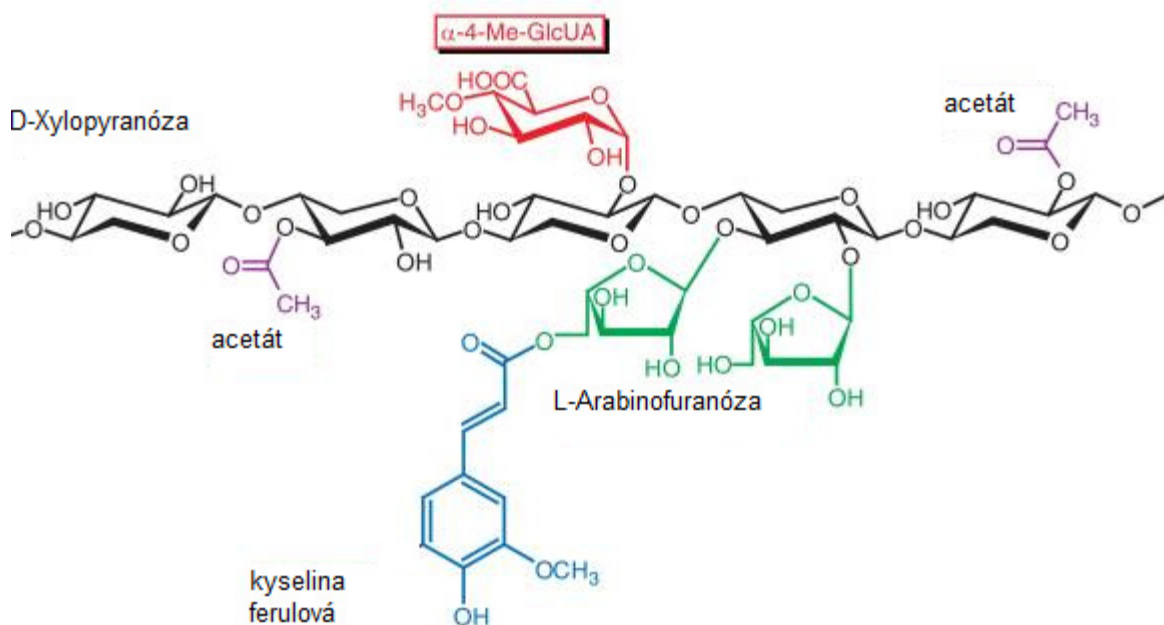
Obrázek 75 Procentuální zastoupení stavebních složek ve dřevě smrku a buku.



Obrázek 75 Procentuální zastoupení pentózanů a hexózanů ve dřevě jehličnanů a listnáčů.

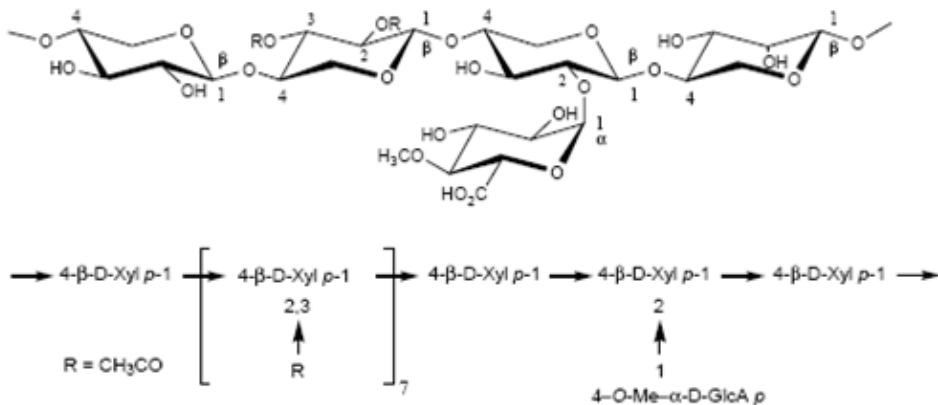
3.4.2 XYLANY

Xylany mají hlavní řetězec složený z jednotek D-xylopyranózy spojených (1→4)-β-glykosidovou vazbou (obrázek 78). V dřevinách se vyskytuje několik druhů xylanů s různou strukturou, které se liší charakterem bočních článků. Xylany listnatého a jehličnatého dřeva mají i různé složení. Xylózové zbytky mohou být disubstituované nebo monosubstituované arabinózou v poloze O-2 nebo O-3.



Obrázek 78 Obecné schéma struktury xylanu s možnými typy vazeb
(upraveno podle: Dodd, Cann 2009)

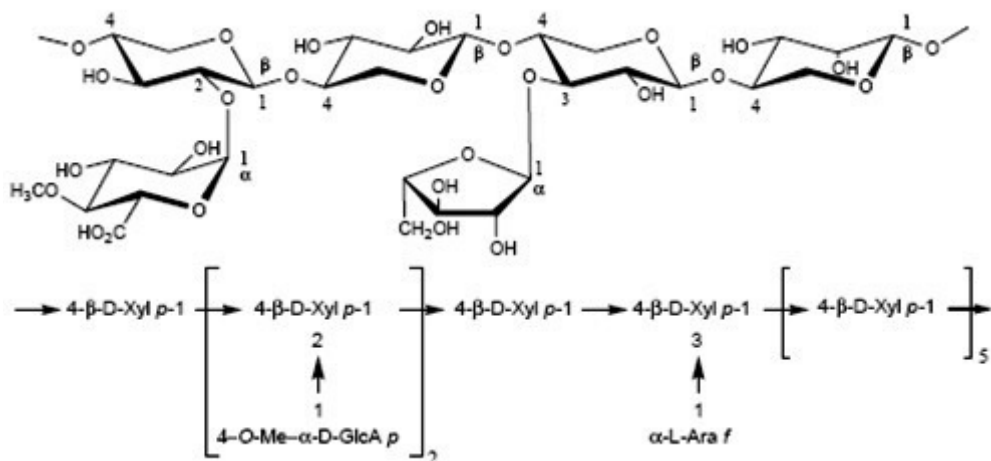
V případě xylanu z listnatého dřeva se na hlavní řetězec připojuje kyselina D-glukuronová, která je přítomna většinou v podobě 4-O-methyletheru, a to vazbou (1→2)-α-glykosidovou vazbou, vzácně (1→3)-α-glykosidovou vazbou. Hydroxylové skupiny na uhlíkových atomech C2 a C3 v xylozových jednotkách jsou často substituované O-acetylovými skupinami (obrázek 79).



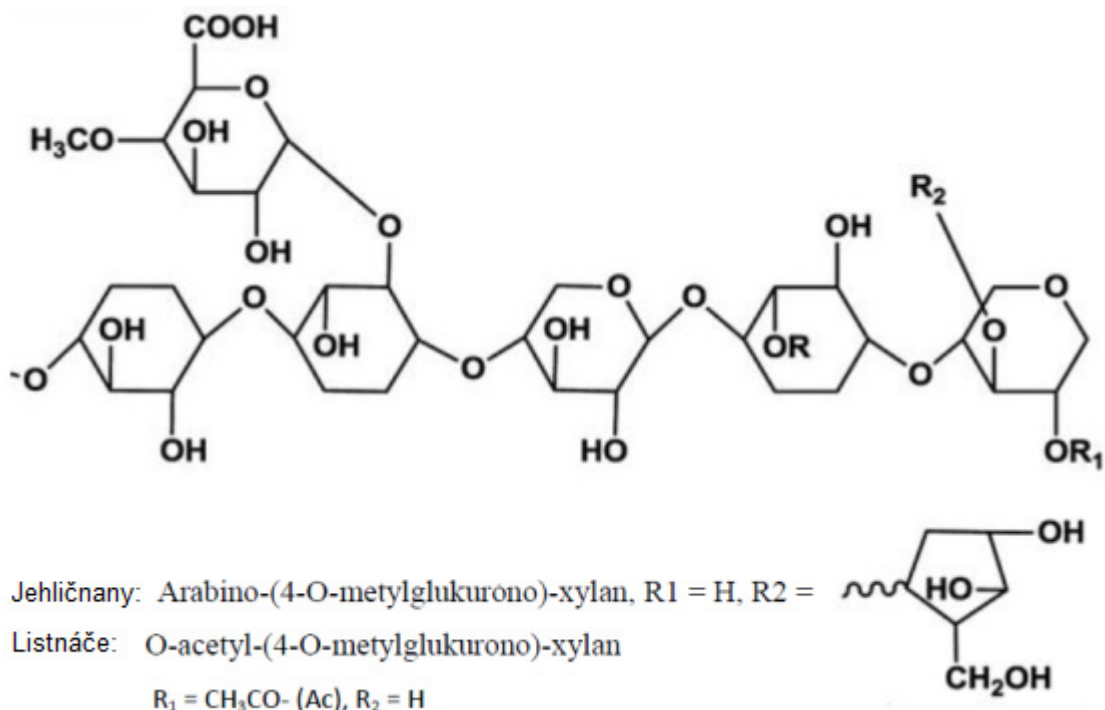
Obrázek 79 Arabino-4-O-metylglukurónoxylan z listnatého dřeva

Poměr XYL:Me-GluU v různých druzích dřeva značně kolísá a nabývá hodnoty 3:1 až 20:1. Nejčastěji je však tento poměr 10:1, tj. na každé desáté jednotce xylózy je vázána kyselina 4-O-methylglukuronová. Přítomnost α -D-glukuronových bočních článků zvyšuje odolnost některých (1 $\rightarrow$ 4)- β -glykosidových vazeb v molekule xylanu vůči kyselé hydrolyze. Produktem mírné hydrolyzy glukuronoxylanů jsou tzv. aldobiuronové, aldotriuronové, aldotetrauronové atd. kyseliny, tj. disacharidy, resp. oligosacharidy, které se skládají z jedné jednotky glukuronové a z jedné, resp. několika jednotek, D-xylopyranózy. Průměrný polymerační stupeň xylanových řetězců se pohybuje v rozmezí 100 až 200 v závislosti na druhu dřeva a způsobu izolace.

Xylany jehličnatého dřeva se liší od xylanů listnatého dřeva chybějícími acetylovými skupinami a ve své molekule mají arabinofuranózu, která je vázána (1 $\rightarrow$ 3)- α -glykosidovou vazbou na xylanový řetězec (obrázek 80).



Obrázek 80 Arabino-4-O-metylglukuronoxylan z jehličnatého dřeva
Struktura xylanů listnatého i jehličnatého dřeva je znázorněná na obrázku 81.

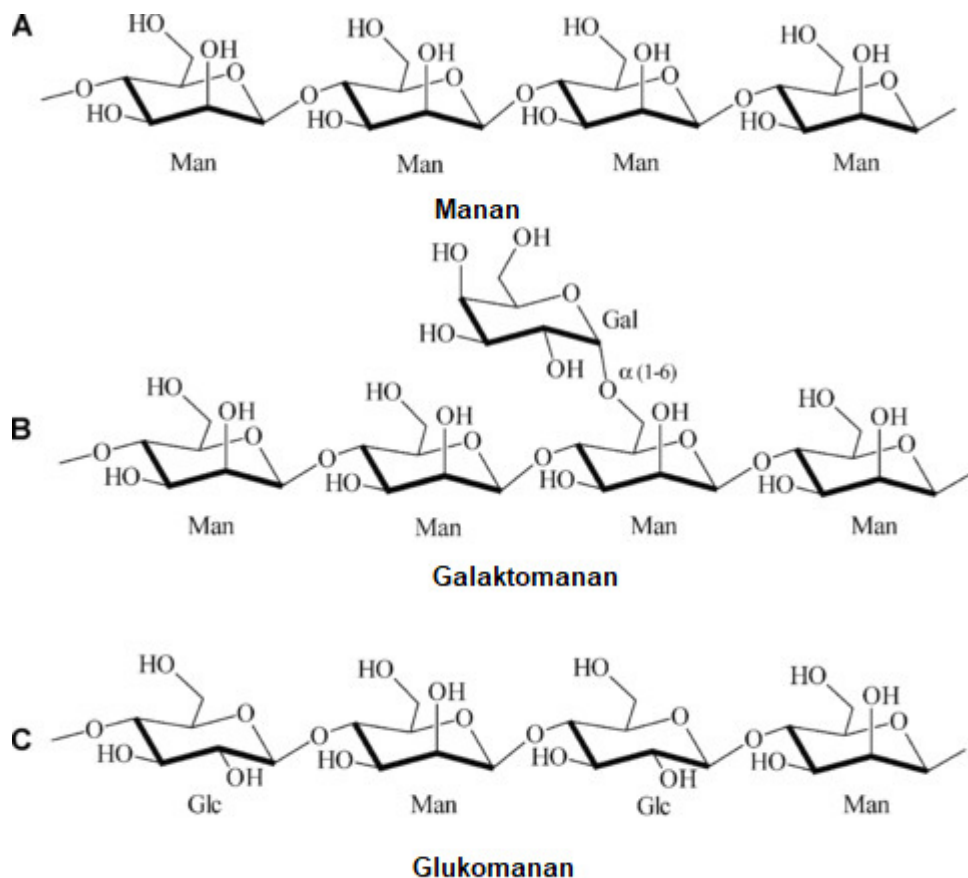


Obrázek 81 Část řetězce xylanu listnatého i jehličnatého dřeva

Na rozdíl od xylanů listnatého dřeva mají xylany jehličnatého dřeva větší podíl kyseliny 4-O-metylglukuronové; ve většině případů je poměr XYL:Me-GluU v rozsahu 5:1 až 6:1, někdy je tento poměr 3:1 až 4:1. Poměr XYL:ARA se pohybuje v rozmezí od 6:1 do 10:1. Průměrný polymerační stupeň je menší než v případě xylanů z listnatého dřeva a dosahuje hodnoty 70 až 130.

3.4.3 MANANY

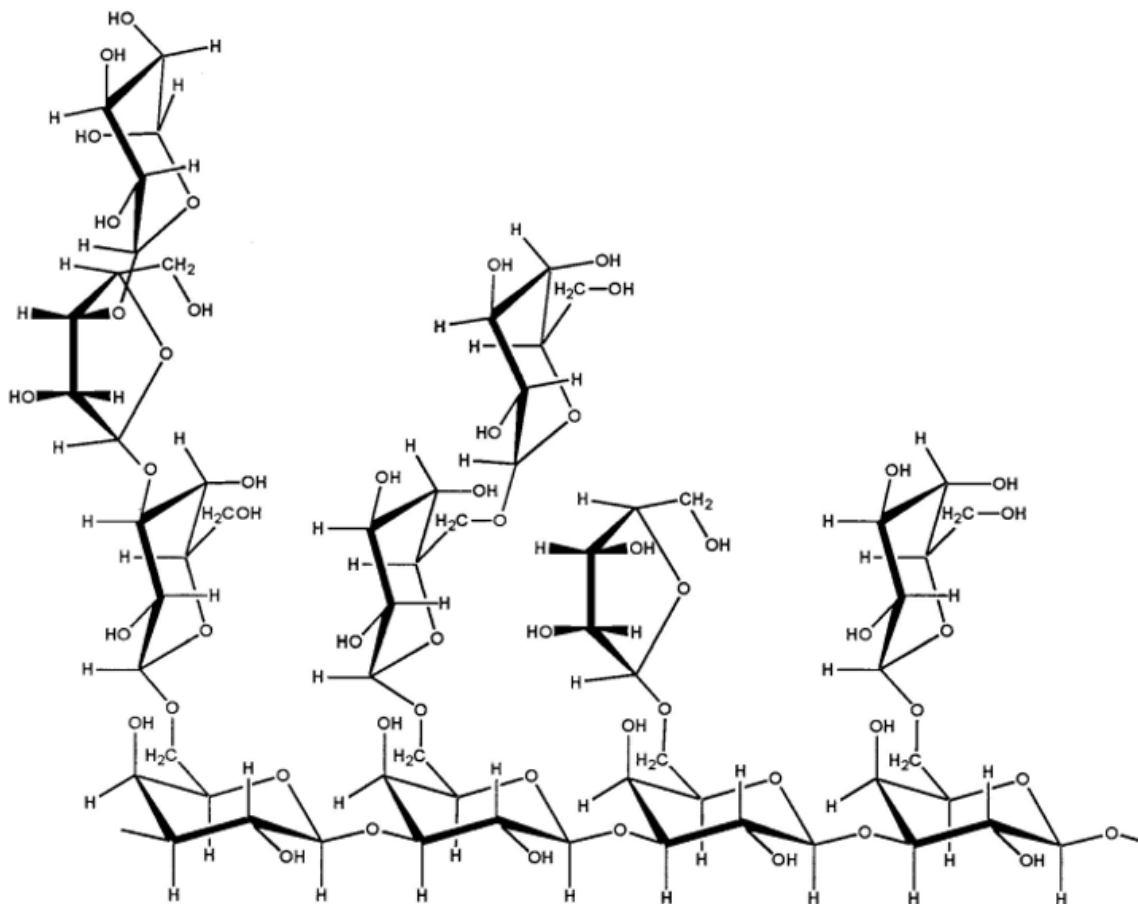
V dřevě listnatých i jehličnatých dřevin se manan jako homopolysacharid nenachází. Jednotky manopyranózy se střídají v základním řetězci s D-glukopyranózou, v jehličnatém dřevě obsahují manany i D-galaktopyranózu. V listnatém dřevě je základní řetězec tvořen glukózou a manózou, které jsou spojeny (1→4)-β-glykosidovou vazbou, přičemž řetězec je pouze mírně rozvětvený. Tento druh hemicelulóz má název glukomanan. Průměrný polymerační stupeň je 60 až 70. V jehličnatém dřevě se nachází 20–25 % mananů tvořených glukomanozovým řetězcem, na který jsou navázány acetylové skupiny a zbytky galaktózy. Tyto hemicelulózy se nazývají O-acetyl-galaktoglukomanan. Výše uvedené struktury jsou znázorněny na obrázku 82.



Obrázek 82 Struktura mananu a heteromananů
(upraveno podle: Mulimani, Naganagouda 2010)

3.4.4 GALAKTANY

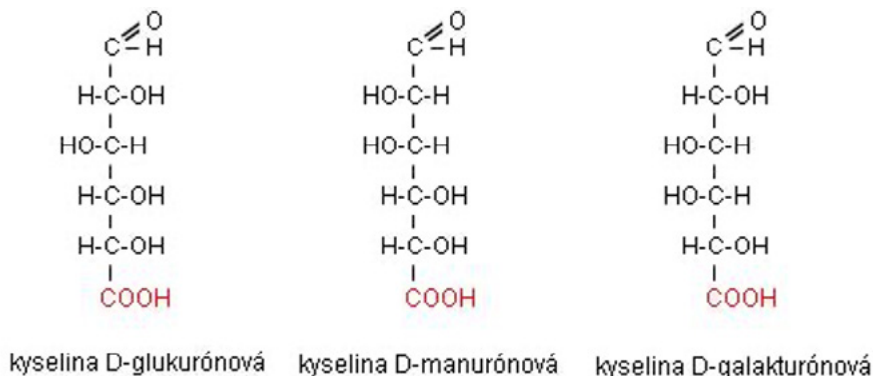
Galaktany jsou již dlouho známá skupina hemicelulóz, zejména arabinogalaktany z modřínu. Tyto hemicelulózy jsou vodorozpustné a mohou se izolovat v množství 10–25 %. V množstvích 0,5–3 % se vyskytují i v jiných druzích dřevin, např. borovice (*Pinus*), javor (*Acer*), buk (*Fagus*) a bříza (*Betula*). Zvýšené procento galaktanů se nachází v tlakovém i v tahovém dřevě. Galaktany jsou obvykle velmi rozvětvené. Arabinogalaktan z modřínu má řetězec složený z galaktozových jednotek spojených β -(1 $\rightarrow$ 3)-glykosidovou vazbou. Na postranním řetězci jsou β -(1 $\rightarrow$ 6)-glykosidovou vazbou navázané jednotky galaktózy, arabinózy, stejně jako kyselina glukuronová (obrázek 83). Molární hmotnost arabinogalaktanů, izolovaných z různých druhů smrkového dřeva, se pohybuje od 29 600 do 58 500. V modřínu byly zjištěny hodnoty v širokém rozsahu: 10 000 až 120 000 g·mol⁻¹. Molární hmotnost závisí i na způsobu izolace a čištění izolovaných arabinogalaktanů a ovlivňuje jeho vlastnosti při dalším použití (medicinské využití, modifikace dřeva apod.).



Obrázek 83 Část řetězce arabinogalaktanu z modřínu
(Trofimova et al. 2012)

3.4.5 POLYURONIDY

Polyuronidy jsou heterogenní polysacharidy, jejichž hlavní řetězec je tvořen urónovými kyselinami (obrázek 84).



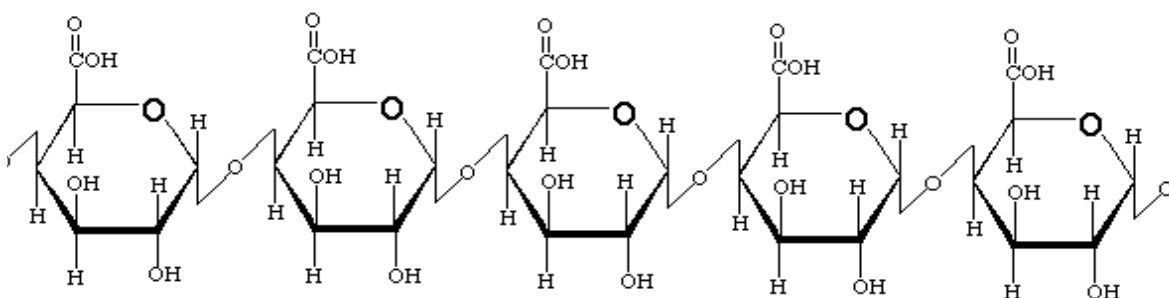
Obrázek 84 Vzorce urónových kyselin

Urónové kyseliny vytvářejí základní řetězec polyuronidů, na které se mohou navázat jednotky neutrálních sacharidů – arabinózy, galaktózy, glukózy, manózy, xylózy, ramnózy a fukózy. Polyuronidy mají vlastnosti polyelektrolytů, které jsou schopny vytvářet mnohonásobné rovnováhy v složitých gelovitých strukturách. Jejich biologický význam je v tom, že se nacházejí v matrici buněčné hmoty, kde tvoří mezibuněčná adheziva. V buněčných stěnách významně ovlivňují plasticitu a elasticitu rostlinných pletiv. Na volné karboxylové skupiny se vážou kovy, zejména vápník, vlivem čehož se reguluje tvrdost rostlinného pletiva. Mají i velký technický význam v papírenském, textilním a potravinářském průmyslu.

Mezi polyuronidy zařazujeme pektinové látky, dřevní gumy a algináty, z nichž největší význam mají pektiny. V širším slova smyslu je můžeme zařadit mezi kyselé polysacharidy.

Pektiny

Hlavní složkou pektinů je kyselina poly-D-galakturonová, v níž jsou molekuly kyseliny galakturonové pospojovány α -(1 $\rightarrow$ 4)-glykosidovou vazbou (obrázek 85). Karboxylová skupina kyseliny polygalakturonové může být částečně esterifikována metylenovou skupinou a částečně nebo úplně neutralizována jednou nebo několika bázemi. V průmyslu se pektiny používají zejména v potravinářství jako želírovací prostředky. Kromě toho také v medicíně (např. při poruchách trávení) a v kosmetice (jako stabilizátory).



Obrázek 85 Část řetězce kyseliny polygalakturonové

3.4.6 IZOLACE A FRAKCIONACE HEMICELULÓZ

Hemicelulózy se v přírodě vyskytují jako směs polysacharidů. Při výzkumu jejich složení a struktury se používají tři základní analytické stupně:

- a) izolace z vhodného rostlinného zdroje,
- b) frakcionace na homogenní složky a jejich čištění,
- c) výzkum struktury jednotlivých složek.

Hemicelulózy lze izolovat extrakcí vhodnými rozpouštědly buď přímo ze dřeva nebo z předem delignifikovaného vzorku dřeva (z holocelulózy). Obě metody mají některé výhody i nevýhody. Pokud se hemicelulózy izolují přímo ze dřeva, neztrácí se podíl hemicelulóz, který se oxiduje nebo hydrolyzuje během delignifikačního procesu, ale izolované hemicelulózy jsou více znečištěné ligninem než hemicelulózy izolované z delignifikovaného dřeva. Při přímé extrakci ze dřeva se dají izolovat v dostatečném výtěžku jen arabinogalaktany a xylan listnatého dřeva. V případě xylanu z listnatého dřeva však výtěžek značně závisí na druhu dřeva. Z topolového dřeva (*Populus tremuloides*) lze extrahovat téměř celý obsah xylanu, zatímco z bukového dřeva (*Fagus sylvatica*) se extrahuje jen asi polovina xylanu. Jehličnaté dřevo musí být delignifikované před extrakcí hemicelulóz, v opačném případě se nedosáhnou jejich dostatečné výtěžky.

Na extrakci hemicelulóz ze dřeva nebo z holocelulózy se používají různá rozpouštědla. Některé hemicelulózy, např. arabinogalaktány z modřínového dřeva nebo některé hemicelulózy ze dřeva listnatých dřevin, jsou rozpustné ve vodě. V případě, že je dřevo předem extrahované vodou, je z uvedeného důvodu někdy obtížné určit rozdíl mezi vodorozpustnými hemicelulózami, sacharidy a některými extraktivními látkami rozpustnými ve vodě (např. taniny, pektinové látky). I část hemicelulóz, rozpustných ve vodných roztocích hydroxidů, se může rozpouštět v průběhu extrakce horkou vodou. Voda je však obecně velmi mírné extrakční činidlo a neumožňuje získat vyšší výtěžky hemicelulóz.

Nejčastěji se na extrakci používají vodné roztoky hydroxidů. Výhodnější je používat KOH než NaOH, protože octan draselný, který vzniká při neutralizaci alkalických extraktů, je snáze rozpustný v ethanolu jako octan sodný. Hydroxidy lithný, vápenatý a amonný také rozpouštějí hemicelulózy, ale používají se poměrně zřídka. Vodné roztoky alkálií mají při extrakci hemicelulóz několik nevýhod – způsobují deacetylaci, alkalickou hydrolyzu, epimerizaci, β -eliminaci a oxidačně-redukční disproportionace spojené s tvorbou sacharinových kyselin. Velikost těchto změn závisí na koncentraci hydroxidu, teplotě extrakce, přítomnosti vzdušného kyslíku atd., proto se podmínky extrakce vhodně upravují podle požadavků na výsledný produkt (extrakce v inertní atmosféře apod.).

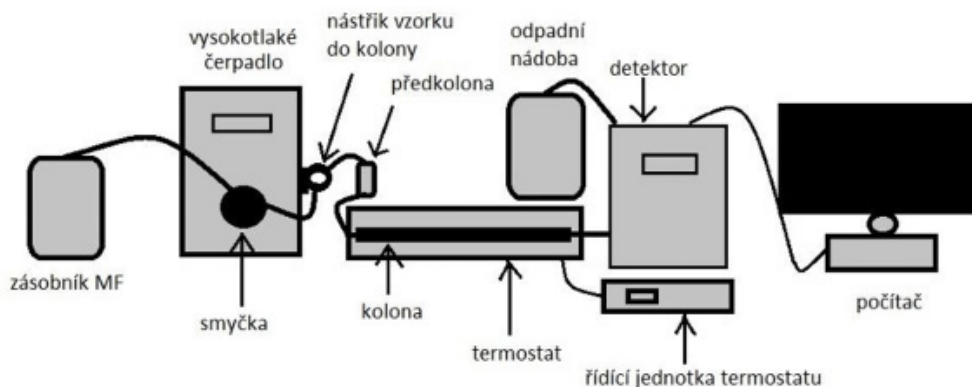
Chromatografie je v současné době jednou z nejpoužívanějších a nejvýznamnějších analytických metod pro dělení, identifikaci a stanovení zejména organických ale i anorganických látek a s úspěchem se používá i pro kvantitativní a kvalitativní analýzu hemicelulóz, resp. jejich stavebních monosacharidů, ve dřevě.

Základním a společným principem chromatografických technik je dělení látek na základě postupného mnohonásobně opakovaného ustanovování rovnovážných stavů dělených látek mezi dvěma či více fázemi. Základem separace je kontakt mobilní a stacionární fáze, mezi nimiž dochází ke vzájemným interakcím. Mezi pohyblivou mobilní a nepohyblivou stacionární fází dochází k rozdělování směsi na základě kontinuálního ustanovování rovnovážných stavů.

Chromatografické metody lze dělit podle několika hledisek. Nejčastěji jsou děleny podle skupenství mobilní fáze. Dále je lze dělit dle uspořádání stacionární fáze a dle povahy děje, jenž převládá při separaci. Při dělení dle skupenství mobilní fáze je rozlišována chromatografie kapalinová (značena také jako LC – Liquid Chromatography) a plynová (značena též jako GC – Gas Chromatography). Pro analýzu monosacharidů ze dřeva lze použít jak plynovou, tak i kapalinovou chromatografickou analýzu. Přesnějších výsledků je však dosahováno při použití vysokoučinné kapalinové chromatografie (HPLC), která má oproti GC zanedbatelný příspěvek molekulární difuze složky a zanedbatelný příspěvek odporu proti převodu hmoty.

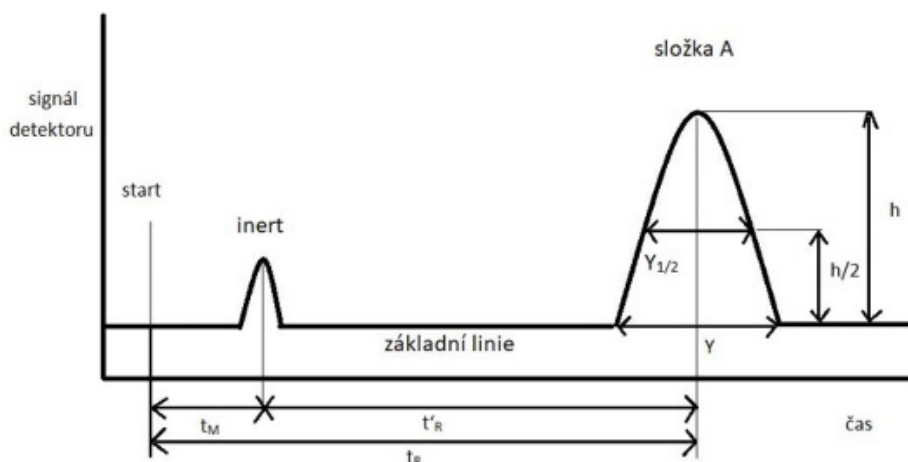
Principem HPLC je interakce analyzované látky se stacionární fází a s vhodně zvolenou mobilní fází. Vysoká účinnost souvisí se zvýšeným tlakem, který vyvíjí pumpa na roztok mobilní fáze, jenž je přiváděn do kolony. Před vstupem do kolony je do mobilní fáze dávkovačem vnesen analyzovaný vzorek manuálně nebo automaticky.

Automatické dávkování umožňují autosamplery. Kovová kolona obsahuje nejčastěji sorbent o velmi malých částkách (5–20 μm), na němž dochází k dělení. Užití HPLC je spojeno většinou s detektory UV nebo RI (refractive index, tj. index lomu), které jsou podobně citlivé. Pro stopová množství analyzované látky se nejčastěji využívá detekce fluorescenční. Základním článkem systému HPLC je vždy čerpadlo s dávkovačem, které umožňuje velmi účinnou separaci za vysokého tlaku, kolona, v níž dochází k separaci, detektor, který zaznamenává průběh analýzy a PC s vhodným softwarem (Obrázek 86).

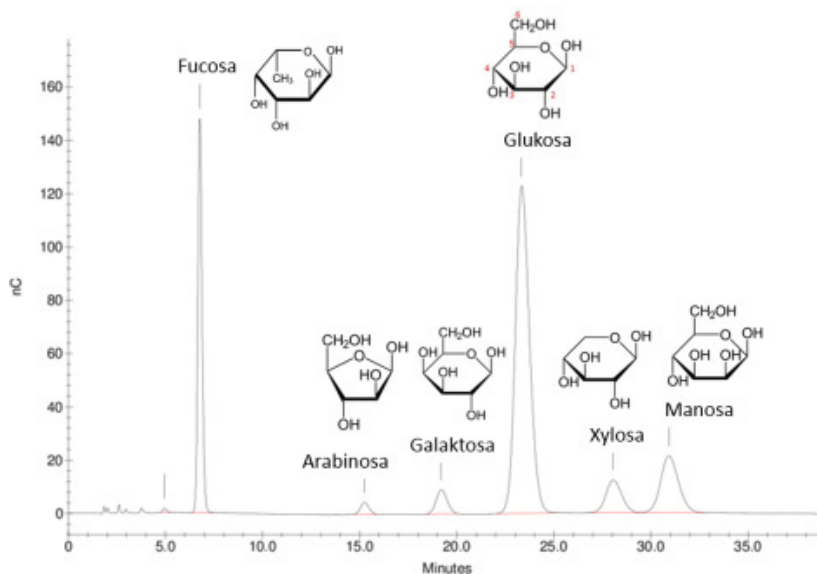


Obrázek 86 Instrumentace izokratického systému HPLC
(Klouček 2020)

Výsledkem HPLC analýzy je graf, označovaný jako chromatogram (Obrázek 87, 88). V něm jsou znázorněny hodnoty signálů zaznamenané detektorem v podobě píků v závislosti na čase. V ideálním případě odpovídá každý pík jedné látce a je stoprocentně odlišen od sousedních píků. Z hodnot odečtených z chromatogramu lze spočítat veškeré kvalitativní a kvantitativní charakteristiky analyzovaných látek. Při kvalitativní analýze vycházíme z umístění maxima píku v chromatogramu, které vyjadřujeme retenčními daty. Z absolutních jsou nejčastěji využívány retenční čas t_R a retenční objem V_R . Z relativních je většinou užívána relativní retence $r_{1,2}$, jakožto poměr redukovaných retenčních časů složky (t'_{r1}) a standardu (t'_{r2}). Pro kvantitativní analýzu jsou nejdůležitějšími parametry výška píku a jeho plocha. Ty se s rostoucím obsahem analyzované složky ve vzorku zvětšují. Hodnoty plochy píku jsou určovány integrací. V praxi nejužívanějšími vyhodnocovacími technikami kvantitativní analýzy jsou metoda kalibrační křivky a metoda přídatku standardu.



Obrázek 87 Popis chromatogramu a chromatografických charakteristik
(Klouček 2020)



Obrázek 88 HPLC-PAD chromatogram dřevních monosacharidů
(upraveno podle: Valenzuela 2006)

Stanovení hemicelulóz, resp. jejich stavebních monosacharidů, pomocí metody HPLC

Stanovení se provádí podle laboratorního analytického postupu NREL/TP-510-42618:1-18 (2012).

Pro analýzu monosacharidů ve vzorcích dřeva (obrázek 89) je použit ca 1 g vzduchsuchých extrahovaných pilin o velikosti částic 0,5–1,0 mm (navážený s přesností na 4 desetinná místa do 50 ml kapkové baňky), který je před analýzou vakuově sušen po dobu 24 hodin. Poté je ke vzorku pilin přidán 1 ml 72% H_2SO_4 . Po důkladném zamíchání je reakční směs vložena do vodní lázně na 1 hodinu při teplotě 30 °C. Během mírného ohřevu vzorku ve vodní lázni, je vyhřívána sušárna na 127 °C a glycerin v ní na 125 °C. Po 1 hodině jsou vzorky vyjmuty z vodní lázně a do směsi je za stálého míchání přidáno 23 ml demineralizované vody. Vzorky jsou poté zazátkovány, obaleny plátnem a zavázány mokřým provázkem, aby se předešlo případnému úniku obsahu vybubláním při vyšší teplotě. Takto jsou vzorky vloženy do zahřátého glycerinu v sušárně, kde jsou ponechány po dobu 90 minut. Po uplynutí této doby jsou baňky ze sušárny vyndány a ochlazovány při laboratorní teplotě. Po ochlazení jsou vzorky převedeny do 50 ml odměrné baňky a doplněny na objem 50 ml demineralizovanou vodou. Reakční směs je důkladně promíchána a vložena do chladničky. Po usazení ochlazeného vzorku v zásobním roztoku je odpipetováno 5 ml kapaliny (reakční směsi) do kádinky a zneutralizováno uhličitánem barnatým (BaCO_3). Po kontrole pH je přidán 1 ml celobiózy. (Standard celobiózy má koncentraci 0,125g/25ml H_2O). Roztok smíchaný s BaCO_3 a celobiózou je následně přefiltrován do kapkové baňky a promyt směsí $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Všechny vzorky jsou pak postupně odpařeny do sucha ve vakuové rotační odparce při teplotě 60 °C. K odpařeným vzorkům jsou přidány 2 ml demineralizované H_2O a obsah je následně přes mikrofiltr přefiltrován do vialek určených pro analýzu v HPLC přístroji.

Monosacharidy D-glukóza, D-xylóza, D-galaktóza, L-arabinóza a D-manóza jsou stanoveny podle metody NREL/TP-510-42618 (2012) (National Renewable Energy Laboratory) za následujících podmínek: Chromatograf Agilent 1200 (A Agilent, Santa Clara, CA, USA), kolona HPX-87P (Bio-Rad, Hercules, CA, USA), detektor indexu lomu (RI), mobilní fáze: deionizovaná voda, průtok: 0,6 ml/min, vstřikovaný objem: 50 μl , teplota: 80 °C.



Obrázek 89 Příprava vzorků pro HPLC analýzu (vlevo), kapalinový chromatograf (vpravo)

3.4.7 VYUŽITÍ HEMICELULÓZ

Při současném trendu komplexního a účinnějšího využití biomasy se v posledních letech věnuje zvýšená pozornost využívání hemicelulóz jako zdrojů biopolymerů. Hemicelulózy jsou dostupné ve velmi velkém množství v organických odpadech ze dřeva a zemědělských zbytků a mohou být relativně snadno extrahované z biomasy. Přeměna takového velkého množství hemicelulóz na užitečné produkty může poskytnout základní řešení nedostatku přírodních zdrojů energie a nahrazení produktů na bázi ropy. Výzkumné činnosti v oblasti hemicelulóz byly v minulosti zaměřeny hlavně na využití rostlinné biomasy přeměnou na cukry, chemikálie, paliva a jako zdroje energie. Nicméně hemicelulózy jsou také perspektivní jako biopolymery, které mohou být použity v jejich původních nebo modifikovaných formách v různých oblastech, např. jako obalové materiály, v potravinářství, biomedicíně, farmacii, při výrobě papíru apod. V současnosti se zkoumají různé chemické modifikace hemicelulóz (např. esterifikace, eterifikace, oxidace) s cílem zlepšení vlastností původních hemicelulóz, např. zvýšení hydrofobnosti, snížení krystalinity a zlepšení jejich termoplastických vlastností.

4 LIGNIN

4.1 VÝZNAM A VÝSKYT LIGNINU

Pojem „lignin“ má latinský původ a pochází od slova „lignum“, znamenajícího dřevo. Poprvé ho izoloval ze dřeva francouzský vědec Payen (1838) a v r. 1857 ho pojmenoval současným názvem Schulze. Lignin není ve dřevě obyčejným inkrustem celulózy, jak se původně předpokládalo, ale jeho funkční organickou součástí. Množství této látky v tkáních stárnutím narůstá, zvyšuje jejich mechanickou pevnost (tlak, ohyb a houževnatost) a snižuje propustnost pro vodu, roztoky živin a metabolitů. Vedle mechanické funkce má lignin i funkci ochrannou – mechanicky zabraňuje penetraci mikroorganismů do dřeva a u některých chemicky inhibuje jejich aktivitu.

Dřevo obsahuje 15 až 35 % ligninu a je tedy nejrozšířenějším aromatickým polymerem na Zemi a druhým nejrozšířenějším organickým polymerem po celulóze. Na základě přírůstku biomasy se jeho biosyntéza odhaduje na 5 - 36·10⁸ tun ročně. Tento výskyt, jakož i skutečnost, že obrovské množství ligninu se získá při chemickém zpracování rostlinné biomasy, jej předurčuje za důležitý zdroj aromatických sloučenin pro chemický a jiný průmysl.

Rozložení ligninu v buněčné stěně není rovnoměrné. Nejvíce ligninu je ve střední lamelle (v rohových částech až 85 %) a v primární stěně (kde je koncentrace ligninu podstatně menší). Průměrná koncentrace ligninu v sekundární buněčné stěně je 2–25 %. Protože střední lamela zabírá jen 5–15 % objemu dřeva, lignin střední lamely se na celkovém množství ligninu v buněčné stěně podílí jen z 19–28 %. V sekundární buněčné stěně se nachází 60 až 80 % celkového množství ligninu. Jinými slovy, sekundární buněčná stěna reprezentuje mnohem větší objem dřeva jako relativně tenká složená střední lamela, čili většina ligninu se nachází v sekundární stěně, ale vyšší koncentrace ligninu je ve složené střední lamelle. Množství a charakter ligninu ve složené střední lamelle samozřejmě závisí na druhu dřeviny a sledovaném pletivu.

Obsah ligninu ve dřevě je variabilní podle druhu a stáří rostliny, ale mění se i podle polohy místa odběru (v horizontálním a vertikálním směru), v rámci kmene a podle charakteru vzorku (kořeny, kůra, asimilační orgány). Rozdíly v obsahu ligninu v kmeni v horizontálním a vertikálním směru jsou u jehličnatých dřevin druhově individuální. Zjištěné byly rozdíly v obsahu ligninu v normálním a reakčním dřevě. Obsah ligninu v tlakovém dřevě jehličnanů je vyšší než v normálním. Pro lignin v tlakovém dřevě je charakteristický nižší obsah methoxylových skupin a jeho zvýšená koncentrace v S2 vrstvách buněčné stěny.

S klesajícím obsahem methoxylových skupin v ligninu tlakového dřeva narůstá obsah *p*-hydroxyfenylpropanových struktur. Analýzy ligninu tlakového dřeva poukazují na zvýšenou koncentraci kondenzovaných struktur s vazbami mezi C5 uhlíky sousedních aromatických jader. Úměrně se stupněm zesílení klesá koncentrace β-O-4 alkyl-aryléterických vazeb. Množství ligninu je variabilní i v rámci letokruhů. U většiny jehličnanů dosahuje rozdíl mezi jarním a letním dřevem až 3 % ve prospěch letního, výjimečně je tomu naopak.

Dřevo jehličnanů má zpravidla vyšší obsah ligninu než dřevo listnatých dřevin. Obsah ligninu u listnatých druhů kolísá od 19 do 28 %. Množství ligninu ve dřevě narůstá s věkem a vzestupný trend má i obsah methoxylových skupin v ligninu. Rozdíly v zastoupení ligninu v bělovém a jádrovém dřevě jsou zanedbatelné, bělové dřevo má někdy mírně zvýšený obsah této látky. Tahové dřevo listnáčů má snížený obsah ligninu s vyšším podílem syringylových strukturních jednotek.

Studium relativního zastoupení sinapylových a guajacylových stavebních jednotek ligninu v anatomických regionech buněčné stěny listnatých dřevin poukazuje na variabilitu jejich poměru podle typu regionu. Lignin ve střední lamelle obsahuje syringylové i guajacylové stavební jednotky. Pro lignin v buněčných stěnách je charakteristický zvýšený obsah syringylových jednotek. Listnaté dřeviny mírného klimatického pásma mají vyšší obsah syringylových struktur v ligninu oproti listnatým druhům dřevin tropického pásma.

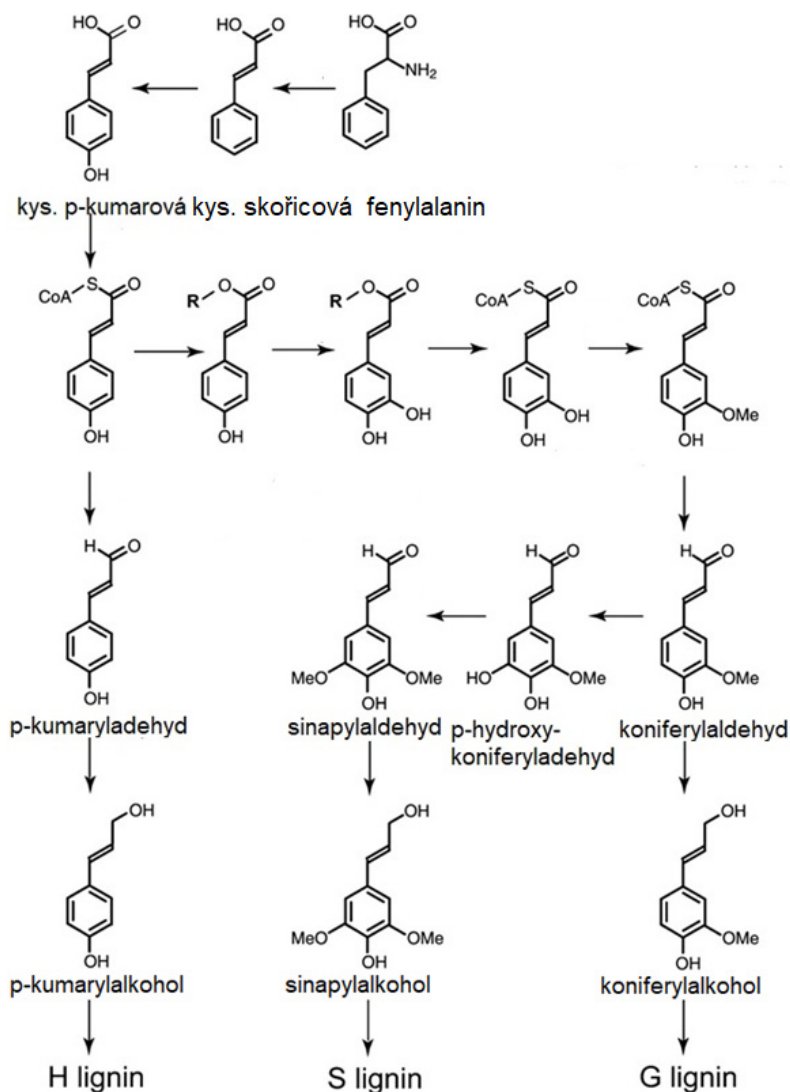
4.2 BIOSYNTÉZA LIGNINU A LIGNIFIKACE BUNĚČNÉ STĚNY

Vznik aromatických sloučenin fenylpropanového typu v rostlinách probíhá přes meziprodukty – kyselinu šikimovou a prefénovou. Kyselina šikimová se transformuje na kyselinu prefénovou a tato přechází na kyselinu fenylpyrohroznovou. Kyselina fenylpyrohroznová se účinkem transamináz mění přes fenylalanin a tyrosin na kyseliny skořicovou a její *p*-hydroxy derivát – kyselinu kumarovou. Tyto kyseliny se vlivem fenoláz a následujícím působením

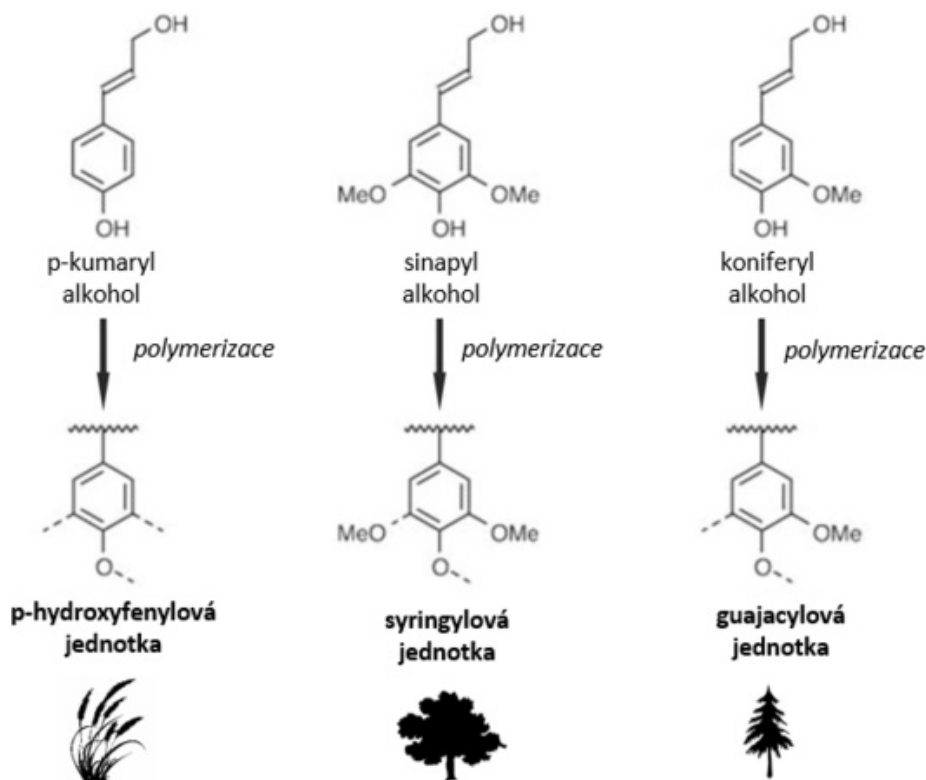
transmetyláz transformují na meziprodukty – kyselinu kávovou (3,4-dihydroxyskořicovou), na její 3-metoxyderivát a po redukci reduktázy na koniferyl alkohol u jehličnatých druhů dřevin. V případě listnatých druhů, po opakované hydroxylaci benzenového jádra 3-metoxyéteru kyseliny kávové, probíhá další methylace s následnou redukcí na sinapylalkohol. Studium mechanismu dehydrogenace koniferylalkoholu ukázalo, že jde o soubor komplikovaných chemických reakcí ovlivňovaných řadou činitelů.

Polymerace v tak mnohotvárných systémech, jakými jsou živé rostlinné organismy, vede proto k produktům vysokého stupně variability. Pojem „lignin“ tedy reprezentuje nekonstituční definovanou látku, ale skupinu polymerních látek, u kterých se ve spojení monomerních článků uplatnily stejné principy. Metabolismus biosyntézy ligninu v listnatých i jehličnatých dřevinách je znázorněn na obrázku 90.

Z výše zmíněných alkoholů, tzv. monolignonů, vznikají následnou polymerizací charakteristické jednotky ligninu: z p-kumarylalkoholu p-hydroxyfenylová jednotka, z koniferylalkoholu guajacylová jednotka a ze sinapylalkoholu syringylová jednotka, jak je uvedeno na schématu na obrázku 91.



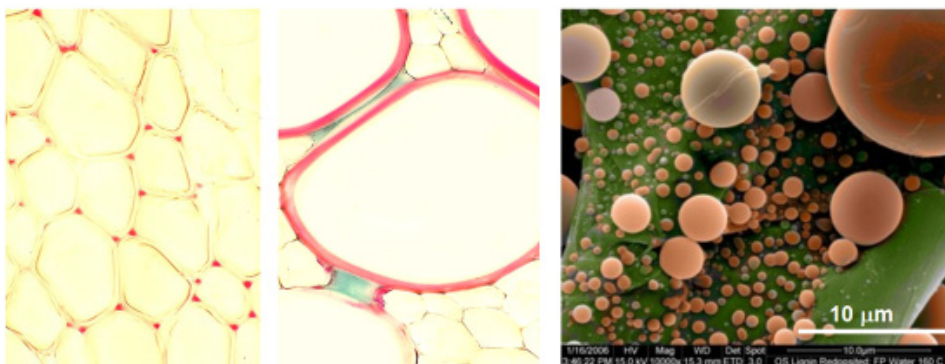
Obrázek 90 Schematické znázornění biosyntézy ligninu ve dřevě
(upravené podle: Vanholme et al. 2010)



Obrázek 91 Polymerizace monolignonů (alkoholů) na základní konstituční jednotky ligninu

Lignifikace tkání začíná v rohových částech primárních stěn sousedících s S1 vrstvou sekundární stěny (ve které právě probíhá tvorba celulózy) a z druhé strany v bezprostřední blízkosti kambia. Pak pokračuje do nitrobuněčných vrstev. Tvorba ligninu v sekundární stěně buněčné stěny začíná až po dobudování celulózového skeletu (obrázek 92).

V jehličnanech má lignin ve složené střední lamely vyšší obsah *p*-hydroxyfenolových jednotek a menší množství volných hydroxylových skupin ve srovnání s ligninem sekundární buněčné stěny. Lignin střední lamely vykazuje vyšší relativní molekulovou hmotnost, vyšší polymerační stupeň a vyšší podíl kyslíku ve srovnání s ligninem sekundární buněčné stěny.



Vysvětlivky: vlevo – začátek lignifikace ve střední lamele, uprostřed – ukončená lignifikace buněčné stěny, vpravo – pseudobarevná SEM mikrofotografie ligninu usazovaného na celulózovém skeletu.

Obrázek 92 Ukázka lignifikace buněčné stěny

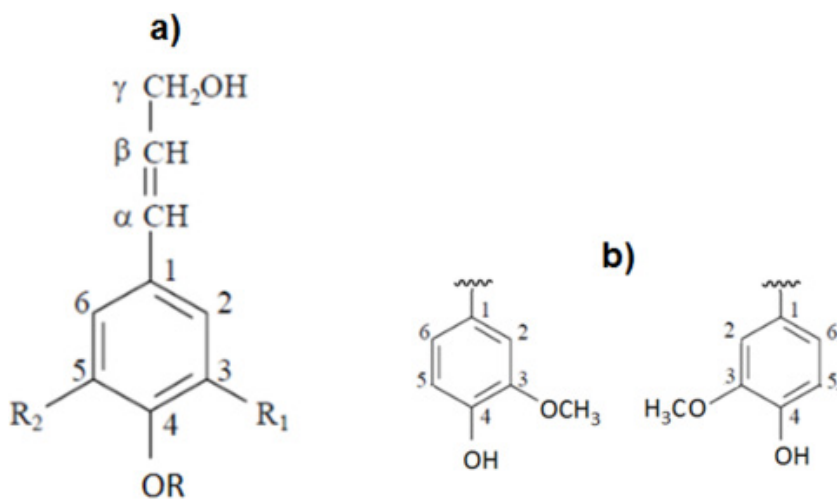
(<http://bugs.bio.usyd.edu.au>, <https://www.slideshare.net/slideshow/lignin-biomass-recalcitrance/24081403>)

4.3 SLOŽENÍ A STRUKTURA LIGNINU

Lignin má poměrně jednoduché složení. Strukturní fenylypropanové jednotky (obrázek 93) jsou spojeny dvěma typy vazeb (C-C a C-O-C) a obsahují dva základní typy funkčních skupin – hydroxylové (-OH) a methoxylové (-OCH₃). Různé možnosti vazeb jednotlivých strukturních jednotek však umožňují tvorbu rozmanitých struktur, které vedou k značné diferenciaci ligninu v různých rostlinných typech, ale také v rámci jedné rostliny. Variabilita struktury ligninu se projevuje na různých úrovních života rostlin. Pro běžnou orientaci postačuje rozeznávat tři základní typy ligninů: 1. Ligniny jehličnatých dřevin (G-ligniny - guajacylové), 2. Ligniny listnatých dřevin (SG-ligniny - syringyl-guajacylové) a 3. Ligniny nižších rostlin (H-ligniny - *p*-hydroxyfenylové).

Ve srovnání s jinými přírodními polymery (např. bílkoviny, polysacharidy a nukleové kyseliny) mají ligniny své zvláštnosti, které nedovolují aplikovat některé obecné přístupy studia struktury a vlastností. Dosud není známa metoda, kterou by se podařilo izolovat ligniny v nezměněné podobě bez příměsí (zejména sacharidů a jiných extraktivních látek) a bez jakékoliv destrukce ligninové makromolekuly. Rovněž se dosud nepodařilo zcela depolymerizovat ligniny na monomery. Je to zapříčiněno sekundárními reakcemi (kondenzace a polymerace), které probíhají již za mírných podmínek. Ve struktuře ligninu se nevyskytují žádné pravidelnosti nebo opakující se bloky.

Struktura ligninu se výrazně odlišuje od struktury polysacharidů i přesto, že prekurzory ligninu se v procesu biosyntézy vytvářejí ze sloučenin pocházejících z metabolismu sacharidů (kyselina 2-fosfoenolpyrohroznová a D-erythrosa-4-fosfát). Trojrozměrná chemická struktura ligninu sestává z aromatických fenylypropanových jednotek (C₉), které jsou na jádře a v bočním řetězci různě substituované (obrázek 56). V ligninové makromolekule se nejčastěji vyskytují hydroxylové funkční skupiny typu alifatických alkoholů a fenolů, které mohou být částečně substituované methylenovou funkční skupinou. Uhlíky na aromatickém jádře se označují arabskými číslicemi, na lineárním bočním (propanovém) řetězci písmeny řecké abecedy. U nesymetrické jednotky G-ligninu je třeba číslování aromatického jádra při tvorbě názvosloví organických sloučenin provádět s respektováním pravidla nejnižšího lokantu u substituentu (-OCH₃) (obrázek 93).

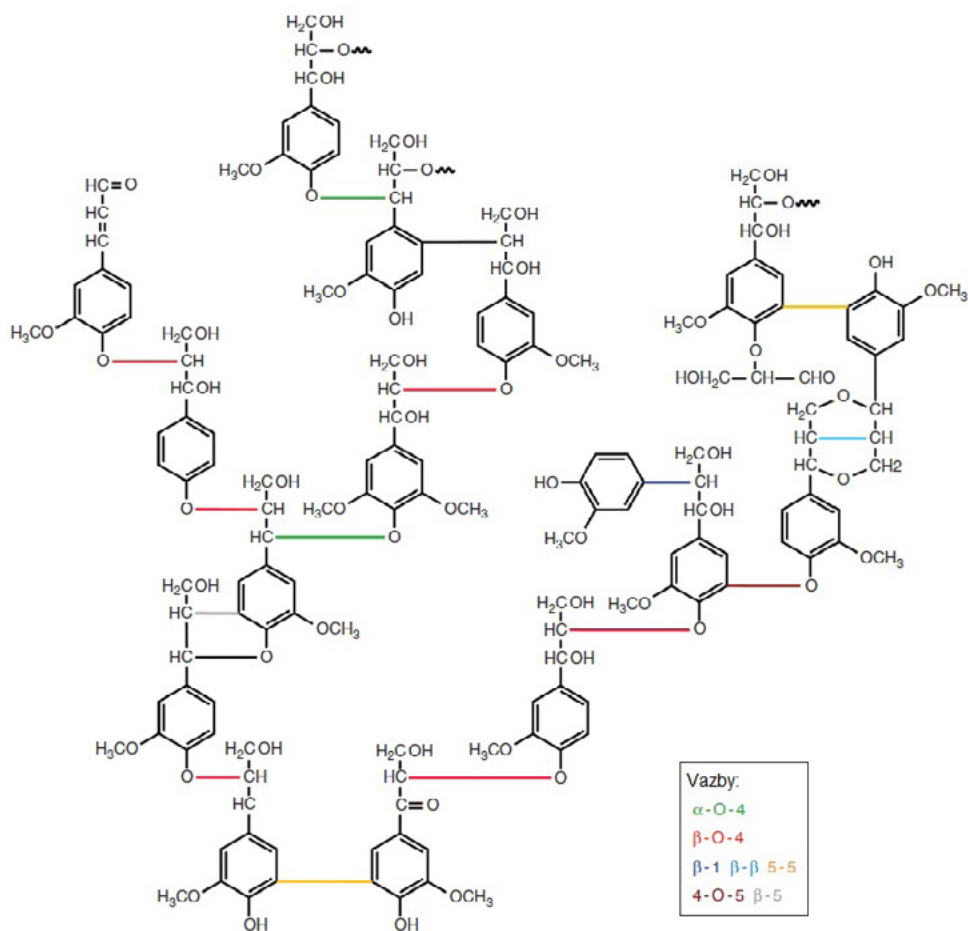


(R₁: -OCH₃, -H; R₂: -OCH₃, -H, -C; R: -H, alkyl-, aryl-, acyl-)

Obrázek 93 a) Základní strukturní jednotka ligninu (fenylpropanová, C₉ jednotka)
b) číslování nesymetrického aromatického jádra G-ligninu

Strukturní jednotky ligninu (C₉) jsou navzájem spojeny dvěma druhy vazeb (obrázek 94, tabulka 45):

- vazbami uhlík-uhlík: C-C (např. vazba C β -C5 mezi alifatickým a aromatickým uhlíkem),
- vazbami etherového typu: C-O-C (např. C α -O-C4), za vzniku síťové struktury.

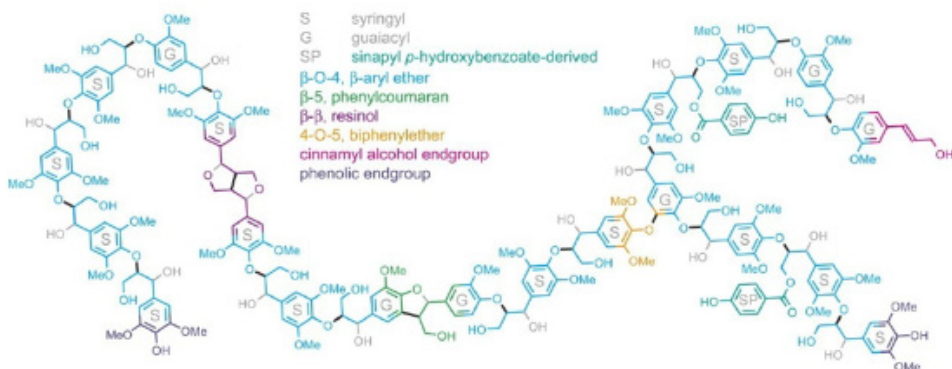


Obrázek 94 Hlavní typy vazeb ligninu jehličnatých dřevin
(upravené podle: Windeisen, Wegener 2012)

Tabulka 5 Zastoupení jednotlivých vazeb ve struktuře ligninů (Sjöström 1993)

Typy vazeb	Zastoupení vazeb (%)	
	Lignin jehličnatého dřeva	Lignin listnatého dřeva
β -O-4	50	60
α -O-4	2-8	7
β -5	9-12	6
5-5	10-11	5
4-O-5	4	7
β -1	7	7
β - β	2	3

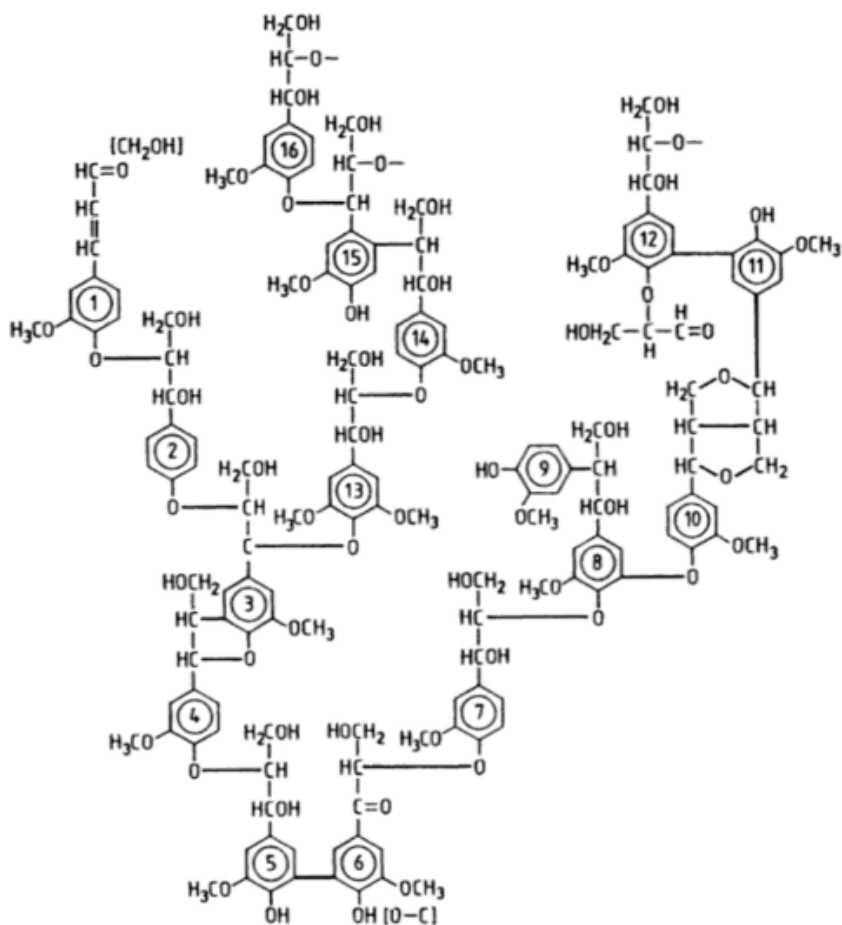
Ligniny rozdělujeme na ligniny guajacylového a guajacyl-syringylového typu. Ligniny guajacylového typu jsou charakteristické pro gymnospermní rostliny (např. jehličnany). V angiospermních rostlinách (např. listnáče) jsou přítomny převážně guajacyl-syringylové typy ligninu (obrázek 95). V jednoletých rostlinách (např. trávy) se ve zvýšené míře vyskytují *p*-hydroxyfenylpropanové jednotky.



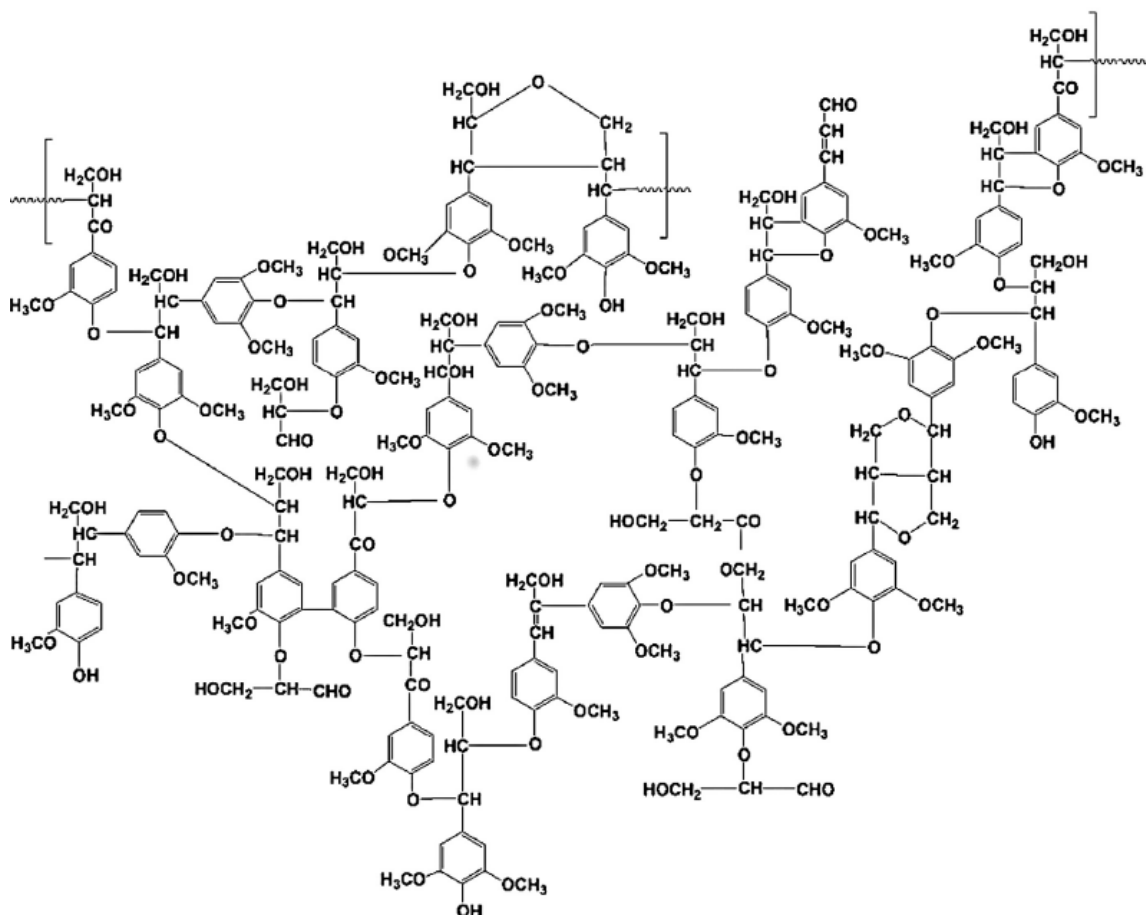
Obrázek 95 Příklad struktury topologického dřeva navržený dle NMR analýzy
(Stewart et al. 2009)

Koncentrace prostorového síťování v ligninu (stupeň síťování) a velikost makromolekul ovlivňuje reologické vlastnosti ligninu. Lignin je termoplastický, podobně jako většina syntetických polymerů. Termoplasticita ligninu a hemicelulóz je příčinou plasticity vlhkého dřeva při zvýšené teplotě a podmiňuje tzv. tvarovou paměť. Zbytkový lignin v buničinách a vlákninách ovlivňuje jejich vlastnosti a je potenciálním chromoforem. Při světelné expozici v přítomnosti vzdušného kyslíku lignin podléhá radikálovým reakcím a podílí se na změně zbarvení dřeva.

Poznatky o struktuře a složení ligninu jsou výsledkem biochemických pokusů syntézy umělého ligninu dehydrogenační polymerizací směsi *p*-hydroxy-skořicových alkoholů a z degradačních reakcí ligninu štěpením vazeb mezi stavebními jednotkami při co nejmírnějších podmínkách. Při obou metodách se získají shodné mezistupně. Smrkový lignin (obrázek 96) je obecně nejpodrobněji prozkoumán, a proto se i nejčastěji používá jako modelový lignin při pokusech studia struktury tzv. protoligninu. Za objevitele struktury ligninu se považuje Freudenberg (1965), který sestavil schéma základních stavebních jednotek a jejich spojení, které se v dalších letech upravovalo podle postupně získaných poznatků. Fragment molekuly listnatého ligninu je na obrázku 97.



Obrázek 96 Konstituční model smrkového ligninu podle Freudenberga (Freudenberg 1965)



Obrázek 97 Fragment makromolekuly listnatého ligninu (*Fagus sylvatica*)
(Le Floch et al. 2015)

Lignin v rostlinných materiálech, tj. v nativním stavu, je schopen vytvářet s polysacharidy chemické vazby různého typu: acetalové, resp. poloacetalové, glykosidové, etherové a esterové (kap. 5 – Vazby ve dřevě). Tyto vazby ovlivňují vlastnosti dřeva v nativním stavu i při jeho zpracování v různých technologiích.

4.4 IZOLACE A STANOVENÍ LIGNINU

Reakcím ligninu se věnuje pozornost z několika hledisek. Při delignifikačních postupech se využívají degradační reakce ligninu, protože jejich produkty jsou snadněji rozpustné a mohou se extrahovat z lignifikované suroviny. Převážná část delignifikačních postupů využívá alkalické prostředí. Různé reakce ligninu probíhají však i v kyselém prostředí vlivem vysokých teplot, světla apod.

Nedostatky v metodách izolace ligninu značně komplikují určení jeho struktury. To je způsobeno tím, že lignin je látka mimořádně citlivá na jakékoliv chemické a fyzikální působení a při izolaci se více či méně mění. Původní lignin přítomný ve dřevě je označován jako tzv. protolignin. Pro izolaci ligninu je známo několik postupů, které mohou být rozděleny do dvou skupin. První skupina zahrnuje metody založené na odstranění celulózy a dalších složek dřeva chemickým způsobem a zachování ligninu jako nerozpustného zbytku. Druhá skupina zahrnuje metody, při nichž je lignin selektivně převeden do roztoku a z něho pak izolován. Izolace ligninu v nezměněné podobě a bez samotné destrukce makromolekuly zatím není známa. Proto se využívají delignifikační postupy. Delignifikace je nevratný proces, jehož konečným produktem je lignin. Laboratorně se nejčastěji stanovuje metodou dle Klasona, tzv. Klasonův lignin.

Stanovení ligninu podle Klasona

Klasonův lignin je stanoven podle normy ASTM D1106-96 (2013). Do kádinky o objemu 50 ml se naváží ca 1 g ($\pm 0,0001$ g) vyextrahovaných vzduchosuchých pilin o velikosti částic 0,5–1,0 mm. Odměrným válcem se ke vzorku přidá 15 ml 72% kyseliny sírové vytemperované na teplotu 12–15 °C. Suspenze se 1 minutu intenzivně míchá a poté se nechá za občasného míchání stát při teplotě 18–20 °C po dobu 2 hodin. Po 2 hodinách je vzorek kvantitativně převeden z kádinky s 560 ml destilované vody do 1000 ml varné baňky. Vzorky jsou vařeny 4 hodiny pod zpětným chladičem (obrázek 98 vlevo). Nerozpustný zbytek se po vychladnutí zfiltruje přes předem zváženou skleněnou fritu S4 (obrázek 98 vpravo) a promyje se ca 500 ml horké destilované vody. Sušení probíhá v horkovzdušné laboratorní sušárně při 105 °C po dobu 2 hodin. Vysušený lignin se zváží a množství ligninu ve dřevě se vypočítá podle rovnice:

$$X_{LK1} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \times 100 [\%],$$

kde Δm je rozdíl hmotností vysušené frity se vzorkem ligninu a vysušené frity (g) a $m_{a.s.}$ navážka absolutně suchého extrahovaného vzorku dřeva pro analýzu (g).

Takto vypočtený lignin ovšem zahrnuje i popel přítomný ve vzorku, který je nerozpustný v koncentrované kyselině sírové. Korekce procentuálního zastoupení ligninu ve dřevě na popel je po stanovení obsahu popela ve vzorku (viz kapitola 2.4 Stanovení anorganického podílu ve dřevě) provedena podle výpočtu:

$$X_{LK1} = \frac{\Delta m - m_p}{m_{a.s.}} \times 100 [\%],$$

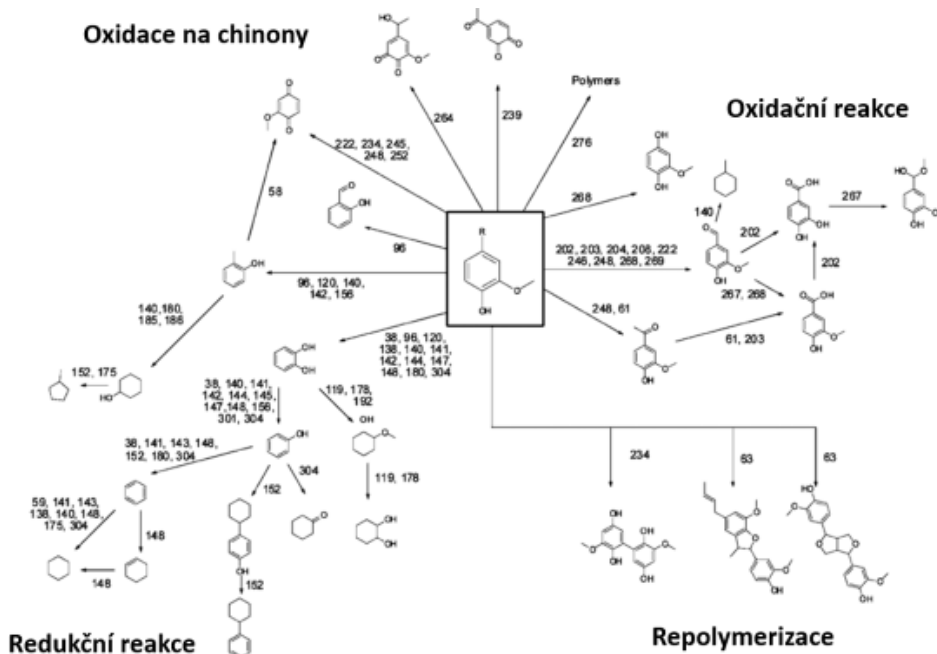
de je m_p množství popela po vychladnutí v exsikátoru (g).



Obrázek 98 Laboratorní vybavení používané pro izolaci ligninu - varné baňky se zpětným chladičem v topném hnízdě (vlevo), odsávací baňka s fritou (vpravo)

4.5 REAKCE LIGNINU

Reakcím ligninu se věnuje pozornost z několika hledisek. Při delignifikačních postupech se využívají degradační reakce ligninu, protože jejich produkty jsou snadněji rozpustné a mohou se extrahovat z lignifikované suroviny. Převážná část delignifikačních postupů využívá alkalické prostředí. Další reakce ligninu probíhají však i v kyselém prostředí vlivem vysokých teplot, světla apod. Různé typy produktů jednotlivých reakcí je možné vidět na reakčním schématu na obrázku 99.

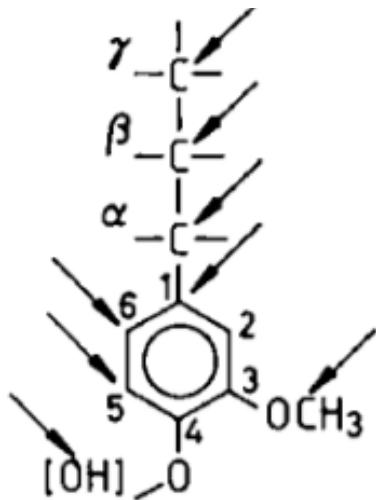


Obrázek 99 Příklady reakcí ligninu za vzniku různých produktů (Zakzeski et al. 2010)

4.5.1 REAKCE LIGNINU V KYSELÉM PROSTŘEDÍ

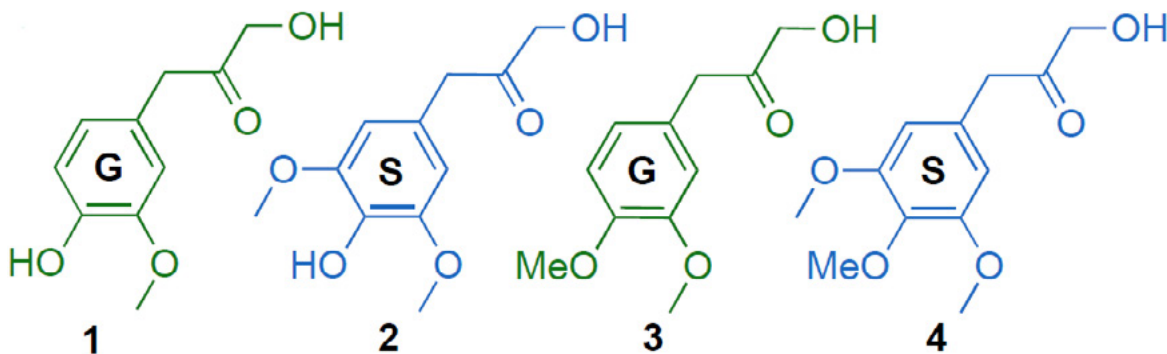
Reakce v kyselém prostředí mohou probíhat na (obrázek 100):

- uhlíku propanového řetězce,
- uhlíku aromatického jádra,
- uhlíku methoxylových skupin,
- hydroxylové skupině (méně často).



Obrázek 100 Reakční místa na C-9 jednotce
(Fengel, Wegener 2003)

Hlavní reakcí ligninu ve vodném prostředí je solvolytické štěpení etherové vazby C β -O-C4, přičemž vzniká několik karbonylových monomerních sloučenin, nazývaných Hibbertovy ketony (obrázek 101)

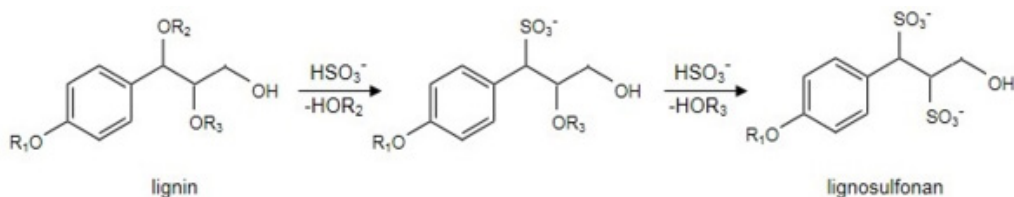


Obrázek 101 Hibbertovy ketony: guajacylový (G) 1 a sinapylový (S) typ 2 a jejich methylované analogy 3 a 4
(Miles-Barret et al. 2016)

Solvolytické reakce probíhají i v téměř neutrálním prostředí, ale přidavkem kyselin se rychlost solvolýzy podstatně zvyšuje. Současně probíhají další reakce, které mají opačný charakter a vedou ke vzniku kondenzačních – nerozpustných produktů. Produkty reakce závisí zejména na koncentraci použitých kyselin. V koncentrovaných kyselinách probíhají především kondenzační reakce, což se využívá pro stanovení ligninu ve dřevě tzv. Klasonovým způsobem. Působení zředěných kyselin degraduje makromolekulu ligninu za vzniku nízkomolekulárních látek, které se dále využívají pro výrobu cenných chemikálií. Kyselé prostředí se využívá i při výrobě buničin sulfitovým způsobem, kde způsobuje degradaci a rozpouštění ligninu za vzniku liginosulfonanů, jakož i při bělení buničin (např. za použití ClO₂, H₂O₂, O₃).

Lignin je při výrobě sulfítové buničiny ze dřeva izolován nejčastěji pomocí koncentrovaného varného roztoku s obsahem siřičitanu hořečnatého (MgSO_3) a hydrogensířičitanu hořečnatého ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$). Pokud je používán hydrogensířičitan vápenatý ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), várka musí navíc probíhat při velmi nízké hodnotě pH (cca $\text{pH} \approx 1,5$), aby se zabránilo srážení siřičitanu vápenatého. Nízké hodnoty pH mají na druhou stranu určité výhody pro proces biorafinace (např. nízký obsah zbytkových hemicelulóz v buničině a výhodné vlastnosti lignosulfonanů). Zesílením koncentrace varného roztoku, resp. kyseliny, lze docílit nejen zrychlení varného procesu, ale i získat stejnorodou buničinu s vyšší kvalitou. Rychlé vaření a vysoká konečná teplota ale naopak výrazně snižují výtěžek buničiny ze dřeva. Metody vaření sulfítové buničiny jsou různé, podle toho, jaká má být výsledná buničina a každá celulóзка má navíc své vlastní ověřené receptury. Lignin spolu s hemicelulózami a extraktivními látkami během vaření přecházejí do roztoku.

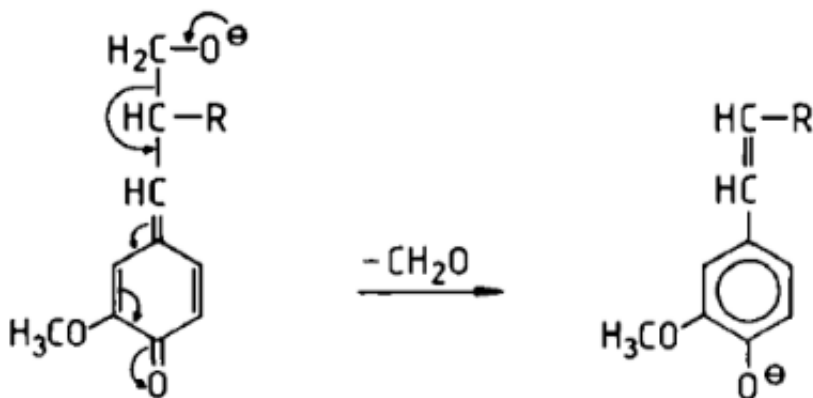
Mezi hlavní reakce ligninu při sulfítové várce patří sulfonace, hydrolyza a kondenzační reakce. Sulfonace vede k tvorbě hydrofilních kyselých sulfonových skupin. Hydrolyza má za následek porušení aryletherových vazeb mezi fenylypropanovými jednotkami ligninu. Sulfonace a hydrolyza jsou reakce zodpovědné za delignifikaci a zvyšují hydrofilitu ligninu. Kondenzační reakce vedou ke vzniku nových stabilních C–C vazeb a naopak potlačují rozpustnost ligninu. Z ligninu vznikají mimo jiné i ve vodě rozpustné soli, které se nazývají lignosulfonany, jak je schematicky znázorněno na obrázku 102. Lignosulfonany, stejně jako cukry a další látky vznikající ve varném roztoku, se mohou používat jako surovina pro výrobu různých chemických produktů.



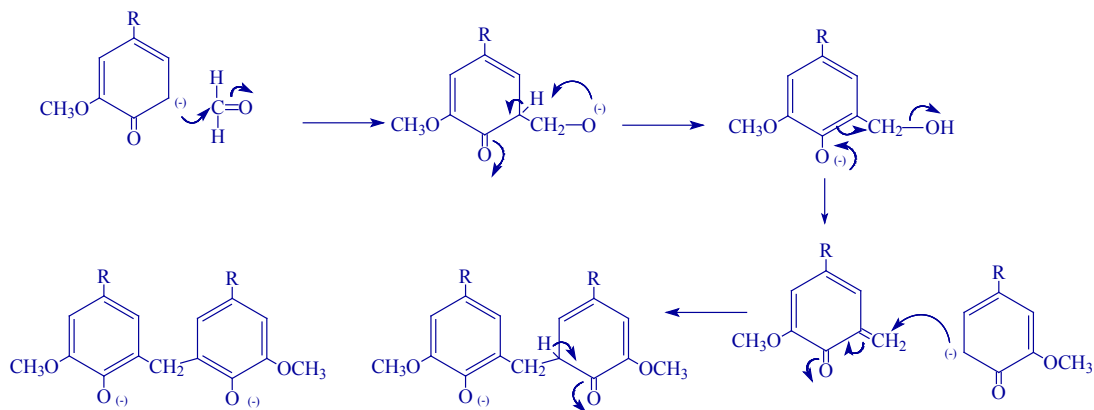
Obrázek 102 Vznik lignosulfonanů při výrobě sulfítové buničiny
(Bajpai 2012)

4.5.2 REAKCE LIGNINU V ALKALICKÉM PROSTŘEDÍ

I v alkalickém prostředí je hydrolyza etherové vazby C β -O-C4 považována za hlavní reakční stupeň, ve kterém se ligniny degradují na nízkomolekulární fragmenty. V průběhu alkalické hydrolyzy vzrůstá podíl volných fenolických skupin a ligniny se stávají reaktivnějšími fenolickými sloučeninami. Část ligninu se může degradovat i štěpením C–C vazeb, přičemž se redukuje nebo zcela eliminuje boční řetězec. Např. γ -C se může odštěpit za vzniku formaldehydu (obrázek 103), který přispívá ke kondenzaci degradačních produktů za vzniku tzv. difenylmethanových struktur (obrázek 104).



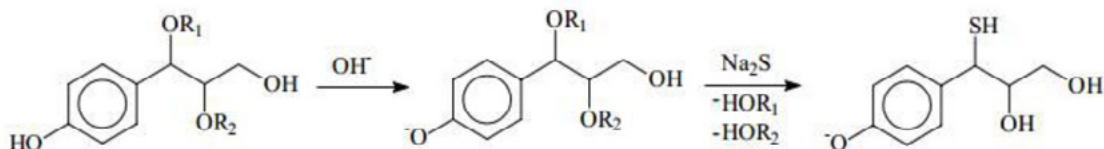
Obrázek 103 Štěpení C–C vazeb a vznik formaldehydu
(Fengel, Wegener 2003)



Obrázek 104 Kondenzace ligninových fragmentů za vzniku difenylmethanových vazeb
(www.sefs.washington.edu)

Lignin se při delignifikaci v procesu výroby sulfátových buničin nedá úplně odstranit, a proto se používá tzv. bělení buničin. V alkalickém prostředí se bělení provádí pomocí chlornanu, kyslíku a peroxidů, přičemž probíhá množství různých reakcí.

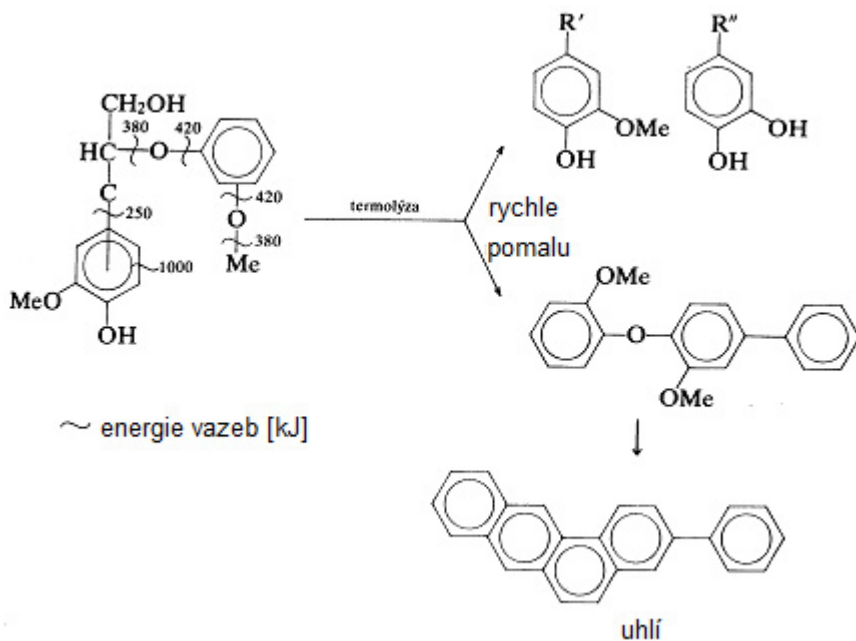
Při výrobě sulfátových buničin působí na dřevné štěpky extrakční roztok, tzv. bílý louh, kterým se ze dřeva odstraňuje lignin a současně i částečně polysacharidový podíl v poměru, který závisí na výchozí surovině, roztoku, teplotě a času působení. Bílý louh obsahuje hydroxid sodný (NaOH) a sulfid sodný (Na_2S) v poměru mezi 3 : 1 nebo 4 : 1. Přítomnost Na_2S zvyšuje výtěžnost buničiny ze dřeva a způsobuje její větší pevnost. V počátečním stádiu várky se hydrolyzují jen hemicelulózy (úbytek cca 40 %) a lignin se začíná rozpouštět až po dosažení teplot 140 °C (do té doby úbytek pouze 15–25 %). Chemické vaření buničiny se zaměřuje na odstranění ligninu nejenom ze stěn vlákn, ale také ze střední lamely tak, aby se vlákna dřeva mohla oddělit. Ideálně by každé vlákno mělo být stejně chemicky upravováno stejně dlouho při stejné teplotě. To znamená, že chemikálie a energie se musí rovnoměrně transportovat přes každý štěpek na místa reakce. Avšak dutiny uvnitř čerstvých štěpků jsou částečně naplněny kapalinou a částečně vzduchem. Vzduch se musí ze štěpků odstranit ještě předtím, než jimi plně pronikne varný louh. To se obvykle provádí přehřátím párou. Štěpky se nahřejí párou, což zredukuje obsah vzduchu. Dobře napařené štěpky absorbují kapalinu snadněji při zvýšeném tlaku. U ligninu nejprve dochází k neutralizaci kyselých hydroxylových skupin ($-\text{OH}$) a pak k hydrolyze za vzniku ve vodě rozpustných sodných solí, jak je schematicky znázorněno na obrázku 105. V druhé fázi delignifikace dochází k úbytku ligninu kolem 90 %. V poslední fázi klesá významnost delignifikačních reakcí, a naopak výrazně vzrůstá depolymerizace celulózy. Ztráta celulózy je při sulfátovém způsobu výroby buničiny přibližně 10–15 %. Nakonec také dochází ke vzniku nových vazeb mezi ligninem a polysacharidy, které jsou často velmi stabilní.



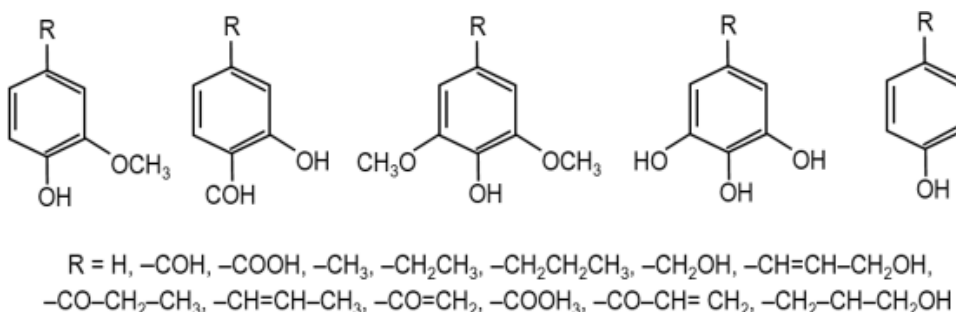
Obrázek 105 Vznik sodných solí při delignifikaci štěpků při výrobě sulfátové buničiny
(Bajpai 2012)

4.5.3 REAKCE LIGNINU PŘI VYSOKÝCH TEPLOTÁCH

Ligniny jsou termicky nejstabilnější složkou rostlinné biomasy. Jejich trojrozměrná benzenoidní struktura značně odolává tepelnému působení. Zejména při pomalém zahřívání za atmosferického tlaku se vytvoří podmínky pro kondenzační reakce a výtěžek těkavých produktů je v poměru se vznikem uhlí za těchto podmínek relativně nízký (obrázek 106). Nejdůležitější monomerní produkty tvořící se rychlou termolýzou ligninu jsou fenoly (obrázek 107 a 108). Produkty termolýzy ligninu mohou částečně demethylovat a alifatický řetězec je v různém rozsahu odbourán, takže obsahuje tři, dva, resp. jeden atom uhlíku. Účinkem tepla se tvoří radikály různé struktury a stability. Radikálové struktury vytvořené v závislosti na reakčních podmínkách (teplota, rychlost ohřevu) se stabilizují, anebo se účastní kondenzačních reakcí.



Obrázek 106 Termická degradace ligninu za tvorby fenolů při rychlém ohřevu nebo za vzniku uhlí při pomalém ohřevu (upravené podle: Blažej, Košík 1985)

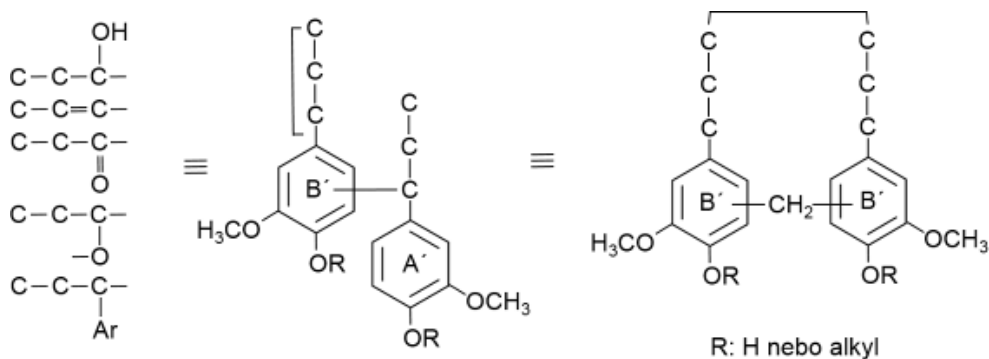


Obrázek 107 Příklady monomerních fenolových sloučenin vzniklých tepelným rozkladem ligninu (Fengel, Wegener 2003)

Jak je patrné, termolýza ligninu je komplikovaný proces, při kterém se prolínají různé degradační i kondenzační reakce. Při ohřevu ligninu v oblasti teplot 100 °C až 180 °C dochází nejdříve k jeho plastifikaci (endotermická fáze). Další fáze jsou spojeny s průběhem různých chemických reakcí a mají převážně exotermický charakter. S postupně narůstající teplotou se vytváří podmínky pro odštěpení některých funkčních skupin ligninu ($-COOH$, $-OCOCH_3$, $-CHO$, $-OH$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-CH_2OH$).

Jak bylo uvedeno výše, v ligninu se nacházejí dva podstatně odlišné typy vazeb: vazby uhlík-uhlík (C-C) a etherové vazby (C-O-C). Nejméně pevné jsou vazby etherové, alkyl-arylové a fenylyglykozidové, které se štěpí při teplotách 270 – 300 °C. Přítomnost volných -OH skupin způsobuje nižší teplotu jejich rozkladu (150 – 270 °C). Vazby C-C se štěpí při teplotách 325 – 330 °C, ale u ligninů, které obsahují boční řetězec, je tato teplota nižší. Etherové vazby mezi methoxyly s aromatickým jádrem se štěpí při vyšších teplotách (350 – 400 °C), což je způsobeno sterickými podmínkami v kondenzovaném systému. Při teplotách nad 400 °C dochází ke štěpení vzniklých kondenzovaných struktur i C-C vazeb v aromatickém kruhu. Při ca. 460 °C se atomy uhlíku v zuhelnatěném zbytku uspořádají do grafitové struktury.

Při nižších teplotách působících na lignin dochází ke štěpení vazeb, při vyšších teplotách převládají kondenzační reakce. α -polohy bočních řetězců ligninu (nejreaktivnější místa) jsou rychle atakovány sousedním fenylovým jádrem v kyselých i alkalických podmínkách za vzniku C- α -arylových vazeb (difenylmethanové - DPM - typy struktur) (obrázek 107).

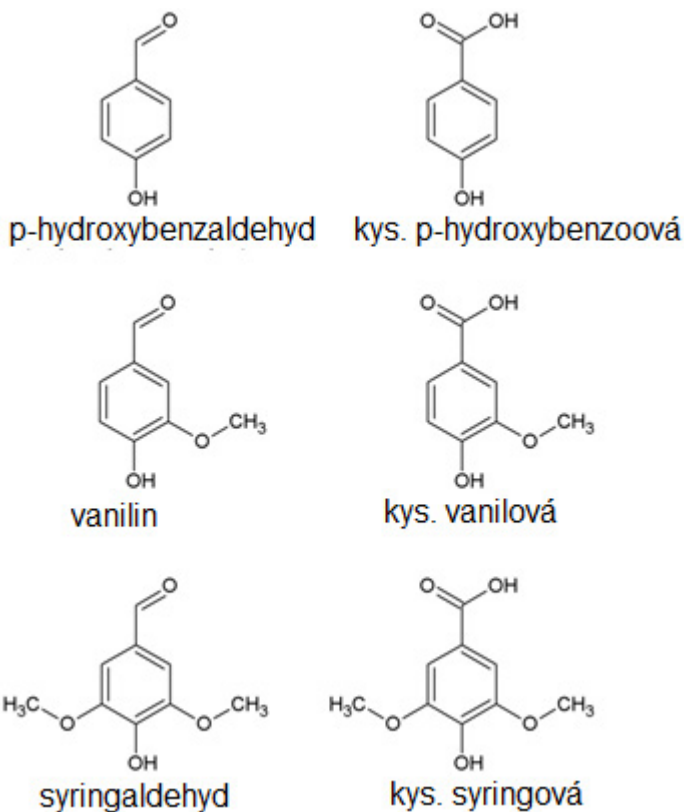


Obrázek 108 Difenylmethanový (DMP) typ strukturní jednotky ligninu
(upravené podle: Funaoka et al. 1990)

Tento typ strukturních jednotek se snadno oxiduje. Vznikají barevné mezomerní chinonmethidy, které vytvářejí silné vodíkové vazby s hydrochinony nebo fenoly. DPM typy struktur vytvořené z ligninu výrazně ovlivňují barvu a vlastnosti ligninové makromolekuly, jako je reaktivita a rozpustnost. Z tohoto důvodu je poznání různých chemických změn ligninu a nabytí informací o vzniku a množství kondenzovaných struktur (zejména DMP typů struktur) v ligninu během termické úpravy velmi důležité v dřevařském průmyslu.

4.5.4 OXIDAČNÍ REAKCE LIGNINU

Mírná oxidace ligninu využívá oxidační činidla, jako jsou oxidy rtuti, stříbra, nitrobenzen nebo vzduch. Při alkalické oxidaci nitrobenzenem za zvýšeného tlaku jsou hlavními reakčními produkty vanilin, syringaldehyd a *p*-hydroxybenzaldehyd a jejich kyseliny (obrázek 109).

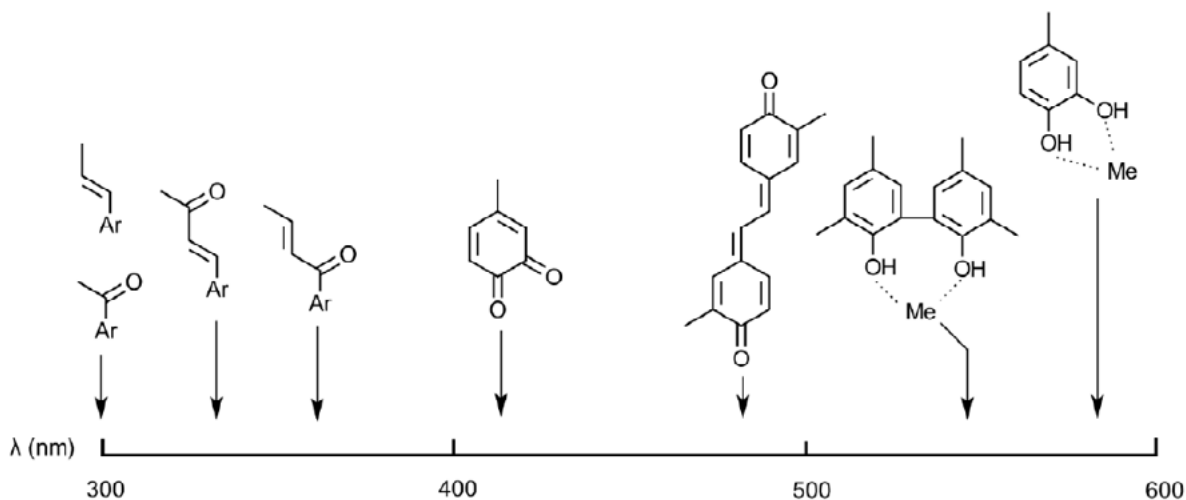


Obrázek 109 Produkty oxidace ligninu nitrobenzenem

4.5.5 REAKCE LIGNINU VLIVEM SVĚTLA (FOTODEGRADACE)

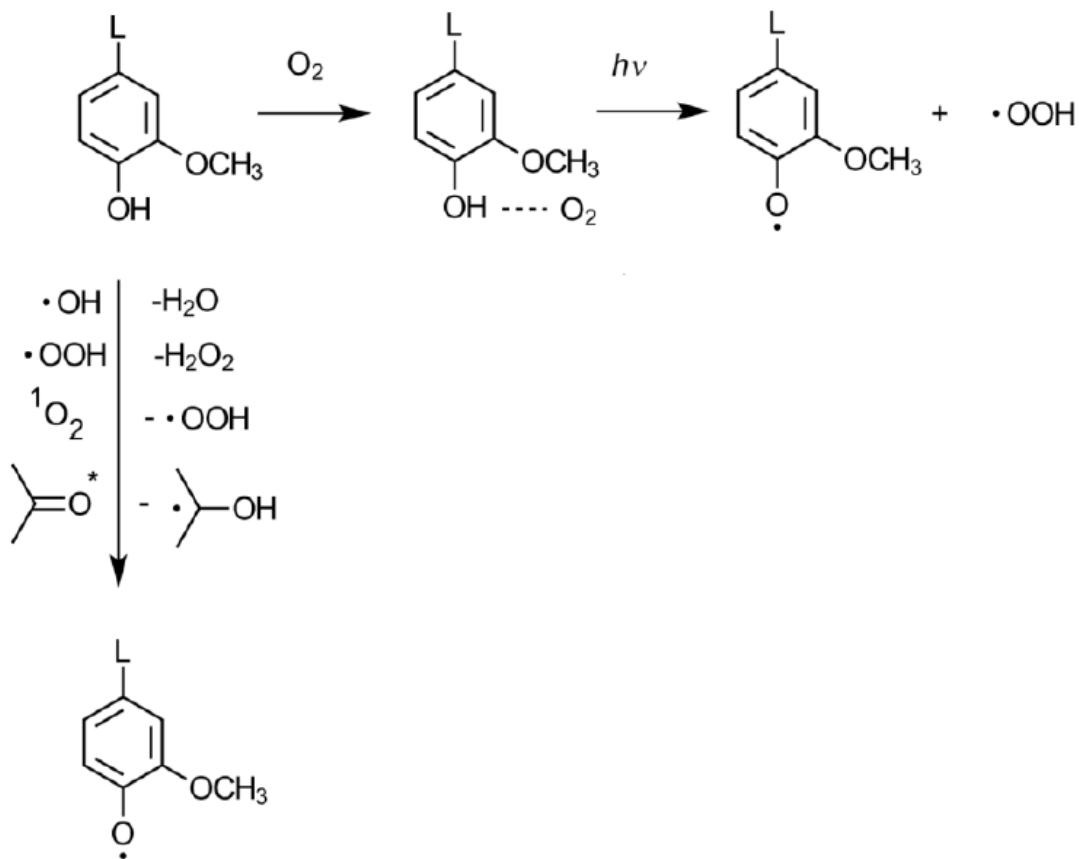
V současnosti se stále více začíná využívat dřevo i na venkovní účely a pozornost se proto věnuje jeho chování při působení atmosferických podmínek, ke kterým patří i sluneční záření. Jednou z důležitých vlastností dřeva je jeho barva, která podléhá změnám, zejména vlivem ultrafialového záření. Největší vliv na změnu barvy dřeva mají právě fotodegradační reakce ligninu, který absorbuje 80 – 95 % záření, zatímco polysacharidy 5 – 20 % a extraktivní látky jen 2 %. Čistá celulóza neabsorbuje světlo ve velkém rozsahu. Absorpci způsobují zejména karbonylové skupiny, které vznikají v celulóze při její izolaci a čištění. Kromě uvedených skupin mohou záření v celulóze absorbovat i acetalová nebo ketonová skupina na uhlíku C1 na neredukujícím konci řetězce. Absorpce světla hemicelulózami je podobná jako v případě celulózy. Na rozdíl od celulózy a hemicelulóz, lignin velmi dobře absorbuje světlo (obrázek 110), přičemž jeho chromoforové systémy lze rozdělit následovně:

- 1) Chromoforové funkční skupiny: fenolické hydroxylové skupiny, dvojné vazby, karbonylové skupiny apod.,
- 2) Chromoforové systémy: chinony, chinonmetidy, bifenylly apod.,
- 3) Leukochromoforové systémy: methylenchinony, fenantrenchinony apod.,
- 4) Meziprodukty: volné radikály,
- 5) Komplexy: chelátové struktury s ionty kovů.

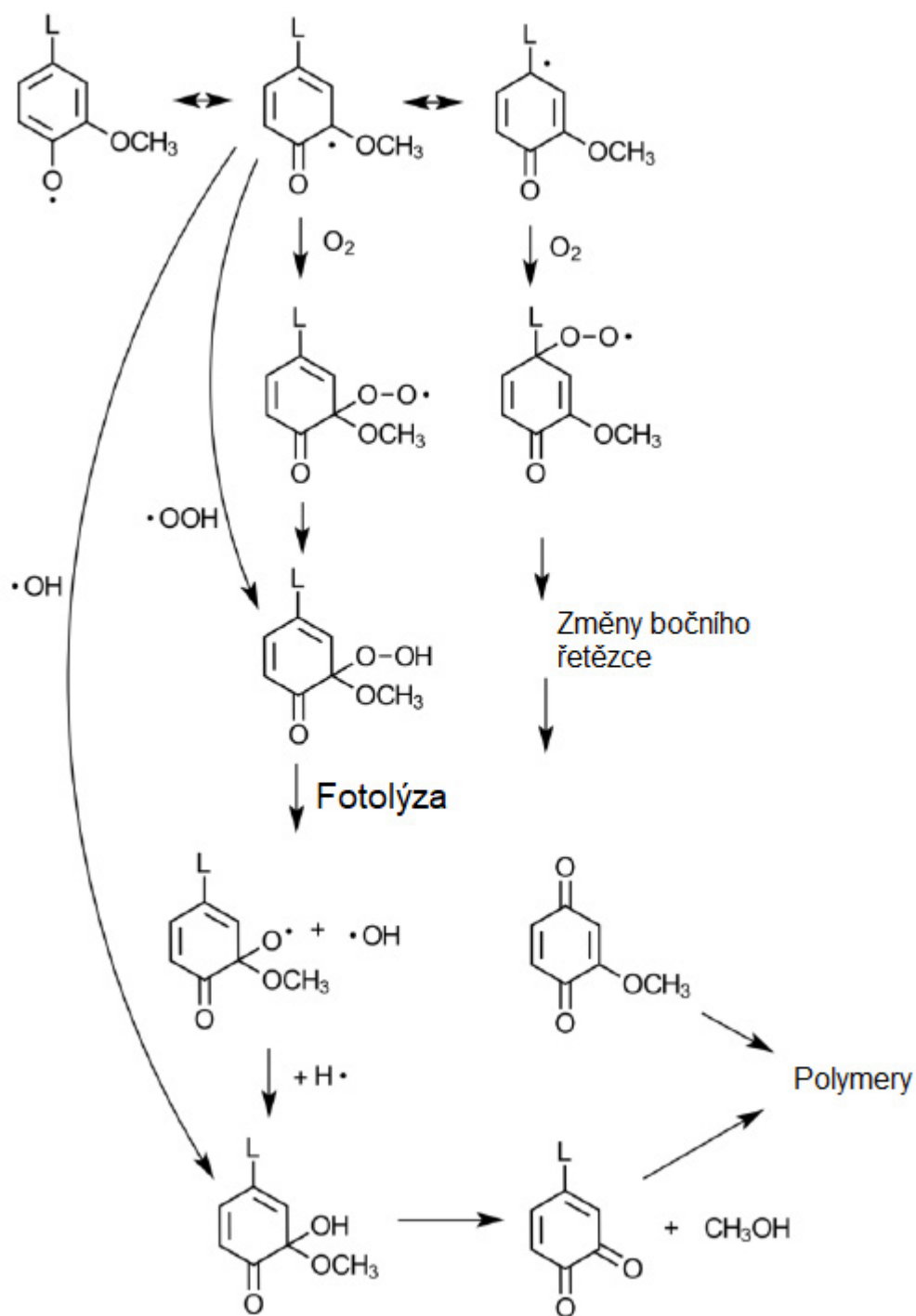


Obrázek 110 Chromofory v ligninu a jejich přibližná absorpční maxima (Paulsson, Parkäs 2012)

Jelikož lignin absorbuje mnohem více záření než polysacharidy, podléhá vlivem světla degradačním reakcím ve větším rozsahu než celulóza a hemicelulózy. Jako příklady jsou uvedeny vznik radikálů (obrázek 111) a vznik *o*- a *p*- chinonů (obrázek 112).



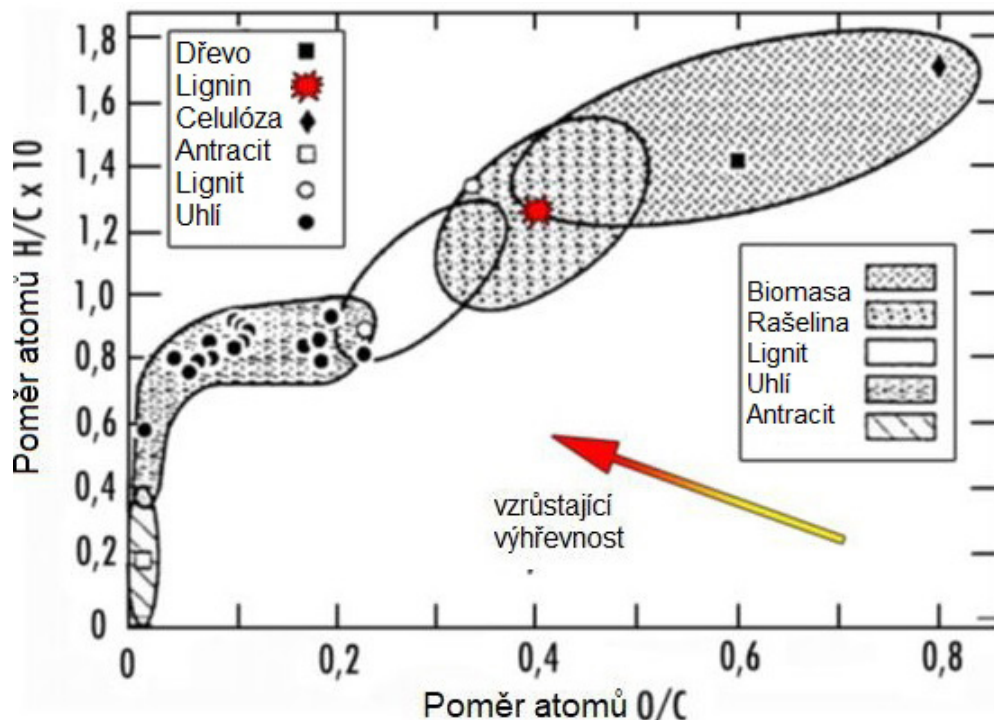
Obrázek 111 Vznik radikálů při fotodegradaci ligninu (L – ligninová makromolekula) (Paulsson, Parkäs 2012)



Obrázek 112 Vznik *o*- a *p*- chinonů při fotodegradaci ligninu
(Paulsson, Parkås 2012)

4.6 VYUŽITÍ LIGNINU

Lignin má vysoký energetický obsah, který jej činí vynikajícím palivem. Jeho výhřevnosti se pohybují v rozmezí 12,06–27,31 MJ·kg⁻¹, což je způsobeno rozdílným obsahem látek s vyšším poměrem H/C a látek s menším obsahem O (kyslíku). U fosilních paliv je poměr H/C největší, což se projevuje výhřevností těchto paliv, zatímco poměr O/C je nejmenší, jak je vidět i z obrázku 113 (van Krevelenův diagram). Výhřevnost ligninu je v současnosti dobře predikovatelná z elementárního složení na základě použití rovnice $HHV = 0,40659 \times (C)$, kde HHV je spalné teplo ligninu (higher heating value) (MJ·kg⁻¹) a C představuje obsah uhlíku v hmotnostních procentech stanoveného elementární analýzou.



Obrázek 113 Van Krevelenův diagram pro různé suroviny a jejich složky
(upravené podle: Van Loo, Koppejan 2007)

Energetický potenciál ligninu, který je jednou z hlavních složek biomasy, se v dnešní době využívá zejména v celulózo-papírenském průmyslu. Obecně lze říci, že energie potřebná k izolaci ligninu ze dřeva odpovídá míře čistoty buničiny bohaté na celulózu, která je výstupní surovinou rozvláknování v celulózo-papírenském průmyslu. Získávání buničiny má v technologickém procesu několik kroků. Pokud je nutné, aby výsledné produkty měly vysokou bělost, je do procesu výroby buničiny zařazeno i bělení. Fragmenty ligninových derivátů v bělících roztocích nemají žádnou hodnotu a likvidace těchto roztoků způsobuje problémy. Mnoho desetiletí se výzkumníci snažili najít vhodné aplikace pro využití derivátů ligninu z výluhů. Tento velmi změněný komplex ligninu představuje skutečnou výzvu s ohledem na komerční využití a konečné použití. Dnes se ligniny ze sulfítové a sulfátové rafinace převážně spalují v regeneračním zařízení, což přispívá k energetickému zužitkování ligninu.

Energetické využití ligninu však není jediným a optimálním využitím tohoto podílu. Možnosti využití různé reaktivních ligninů lze přiřadit do těchto oblastí:

- energie spalování, briketování paliv, zplyňování, zkapalňování,
- papírenský a dřevozpracující průmysl – deskové materiály (ponechání ve výrobcích, přidávání jako pojiva),
- fragmentace na chemické suroviny (fenoly, vanilin, fenyلكarboxylové kyseliny, deriváty benzenu, methylované sirné sloučeniny aj.),
- pojiva a adheziva (výroba cementu, keramiky, bezprašné cesty),
- použití roztoků derivátů z ligninu (emulgátory, dispergenty, chelatační činidla, srážedla, biocidní a konzervační prostředky, parfémy, odoranty, retardéry hoření, akumulátorové povlaky),
- přísady do polymerů (termosety, antioxidanty, plnidla),
- karbonizace (uhlí, aktivní uhlí),
- zemědělství (úprava půdy, organická hnojiva, komposty, stimulanty růstu),
- fragmentace a biochemické zpracování (bílkoviny, bioplyn),
- kopolymery, polymery s novými vlastnostmi.

Ligniny, ve formě zahuštěných výluhů nebo izolovaně, nacházejí široké technické uplatnění, přičemž se využívá jejich pojivový, dispergační, plastifikační, ionexový a jiný účinek. Zahuštěné výluhy se osvědčily jako přídavek při briketaci paliv, přípravě krmiv a betonů. Využívají se k přípravě tříslovin, dispergátorů barev a pesticidů, sulfátové výluhy se používají pro přípravu bezprašných cest a úpravu půdy. Další využití ligninu je možné po přeměně jeho makromolekul na nízkomolekulární produkty, např. vanilin a jeho deriváty, fenoly a jejich deriváty atd. Z odpadních výluhů, které obsahují lignin, lze připravit také biodegradabilní tenzidy. Jsou známy studie antigenotoxických účinků ligninových preparátů vyrobených ze sulfátového ligninu, jakož i aplikace ligninových preparátů z výluhů v oblasti výzkumu rakoviny. Další potenciál ligninu se tedy skrývá v jeho farmakologických vlastnostech. V dnešní době je známo několik možností využití a účinků široké škály ligninů získaných z léčivých rostlin a jejich použití v tradičních a lidových léčivech. Tyto ligniny mají pozitivní účinek na fyziologické změny u nádorů v zažívacím, reprodukčním a endokrinním systému. Ligniny také mohou být díky jejich specifickým účinkům zařazeny do různých léčebných terapií.

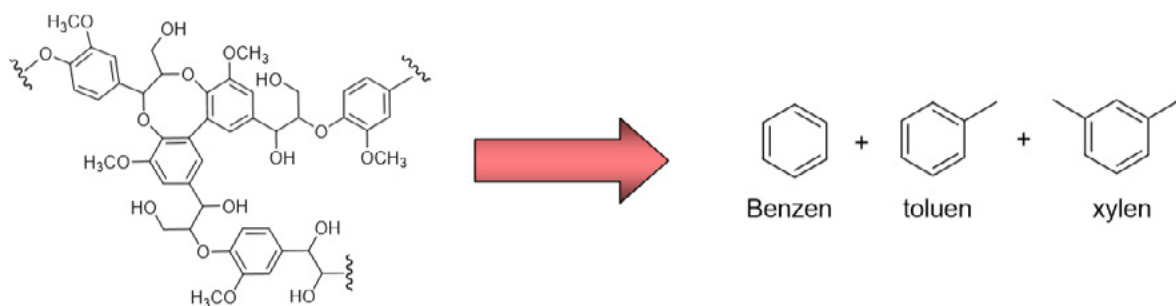
Po úpravě a separaci specifických chemikálií z ligninu je možné nevyužitý zbytek energeticky zhodnotit. Způsoby izolace ligninu znázorněné v tabulce 6 uvádějí možnosti konverze ligninu na chemikálie.

Tabulka 6 Některé způsoby konverze ligninu na chemikálie (Holladay et al. 2007)

Metoda	Produkty
Oxidace	DMS, DMSO, vanilin, metylmerkaptán, kyselina benzoová a vanilinová, hydroxybenzaldehyd
Hydrolyza	Fenoly, deriváty fenolů, benzen, toluen, xylen, syringol
Hydrogenace	Fenoly, deriváty fenolů
Pyrolýza	CO, methan, kyselina octová, fenoly
Rychlá termolýza	Acetylen, ethylen, methanol, karboxylové kyseliny N (kyselina octová, kyselina mravenčí), acetaldehyd, syringaldehyd
Mikrobiální konverze	Kyselina vanilinová, ferulová, kumarová

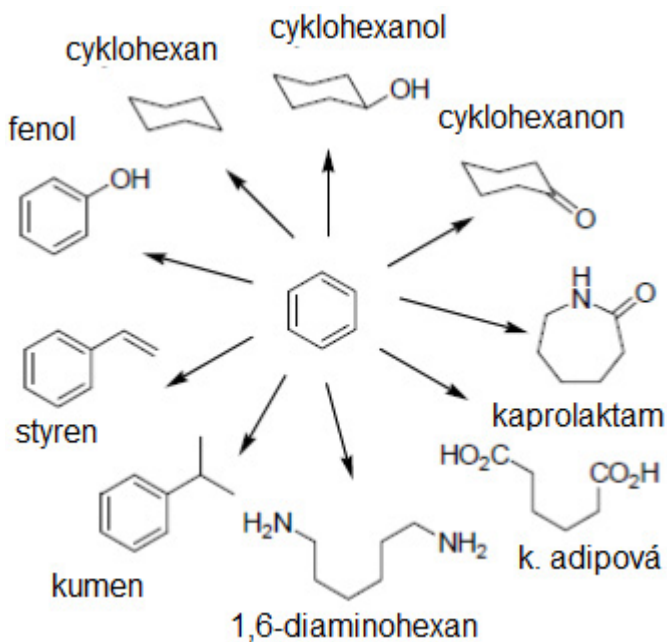
Jako příklad využití ligninu na výrobu chemikálií lze uvést přípravu BTX chemikálií (B – benzen, T – toluen, X – xylen). Pokud bereme v úvahu různé druhy strukturních jednotek v ligninech z různých druhů biomasy, můžeme předpokládat, že rozvoj technologií povede ke dvěma skupinám sloučenin.

Jedna skupina vzniká při agresivní (tj. neselektivní) depolymeraci při štěpení vazeb C-C a C-O. Hlavními produkty jsou aromatické sloučeniny typu BTX a fenolů a zahrnují alifatické látky C1 až C3 (obrázek 114). Kromě těchto produktů mohou vznikat i některé cyklické alifatické sloučeniny C6-C7.

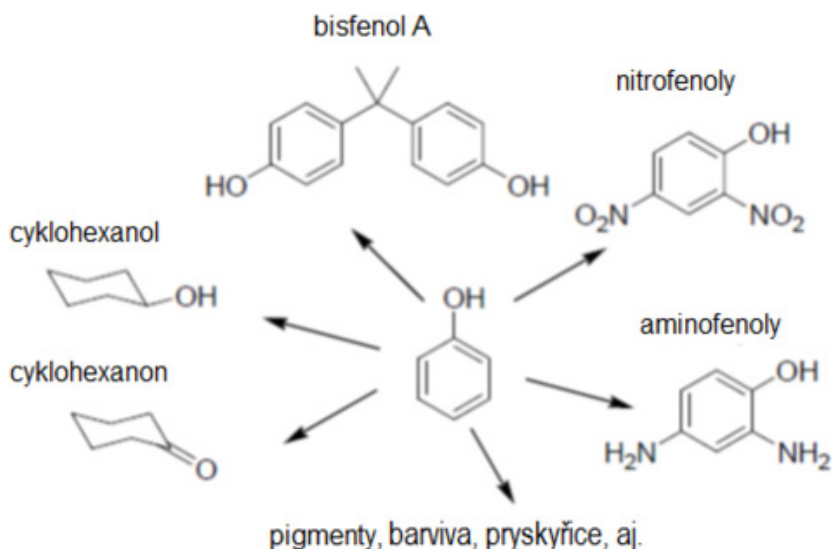


Obrázek 114 Konverze ligninu na BTX chemikálie
(upravené podle: Holladay et al. 2007)

Tyto produkty mohou být jednoduše a přímo použité pomocí konvenčních petrochemických procesů (obrázky 115 a 116).

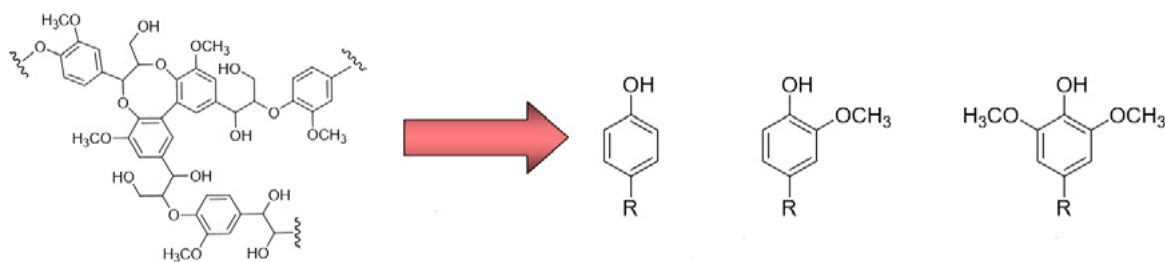


Obrázek 115 Příklady zpracování BTX chemikálií
(upravené podle: Holladay et al. 2007)



Obrázek 116 Příklady derivátů fenolu
(upravené podle: Holladay et al. 2007)

Druhá skupina chemikálií vzniká selektivní depolymerací, rovněž štěpením C-C a C-O vazeb, přičemž vzniká množství různých aromatických sloučenin, které jsou strukturou podobné základním stavebním jednotkám ligninu a mohou být cennou surovinou na trhu, pokud se je podaří vyprodukovat v přijatelné ceně (obrázek 117).



Obrázek 117 Sloučeniny vznikající selektivní depolymerací
(Holladay et al. 2007)

Biomasa má tedy velký potenciál a je z ní možné získat paliva, chemikálie i energii. Tato část je zaměřena hlavně na možnosti získání nových derivátů z ligninu, který tvoří významnou část biomasy. Použití ligninu se dá rozdělit do tří kategorií:

- 1) energie, zelená paliva a syntetický plyn,
- 2) makromolekuly,
- 3) aromatické uhlovodíky a další chemikálie.

Oblast první kategorie popisuje způsoby konverze ligninových struktur přímo na tepelnou energii nebo na různé formy biopaliv. Další kategorie je zaměřena na využití polymerního charakteru ligninu a získávání chemikálií s vysokou molekulovou hmotností. Poslední třetí kategorie představuje oblast, která má značné využití vzhledem k možnosti získávání a tvorby fenolických derivátů, které nahrazují produkty získané z petrochemického průmyslu. Předmětem zájmu jsou procesy, které umožňují rozbít makromolekulární struktury ligninu na nízkomolekulární, většinou aromatické, produkty.

Z průmyslového hlediska jsou k dispozici různé typy ligninů, jejichž vlastnosti závisí na způsobu jejich získávání. Každá z použitých metod má své výhody i nevýhody a podle způsobu získávání ligninu se mění i další postupy separace, čištění a zpracování ligninu, jeho derivátů a dalších chemikálií. Dalším kritériem výběru izolačního procesu jsou požadované vlastnosti finálního ligninu.

Jedním z typů je sulfátový lignin, který je získáván sulfátovým varným procesem. Příkladem využití sulfátového ligninu jsou např. následující produkty: nosiče hnojiv a pesticidů, uhlíková vlákna, aditiva do termoplastických polymerů, pojiva, pryskyřice, pryskyřice iontoměničů a aktivní uhlí. Sulfátový lignin lze použít i pro výrobu sloučenin, jako je vanilin, hydroxylované aromáty, chinin, aldehydy a mastné kyseliny.

Natronový lignin pochází z natronového a antrachinonového procesu výroby buničiny. Využití má v oblasti výroby fenolové pryskyřice, výživy zvířat, v oblasti dispergantů a také je vhodný na syntézu polymerů. Jeho výhodou, resp. rozdílem oproti sulfátovému ligninu, je obsah síry a samozřejmě jeho strukturní a rozměrové parametry.

Lignosulfonany jsou látky, které se získávají sulfitovým procesem, a to v kyselé, neutrální nebo alkalické oblasti pH. Z tohoto důvodu obsahují různé funkční skupiny. Nejčastěji se uplatňují jako stabilizátory koloidních suspenzí a disperganty, pojiva, detergenty, lepidla, složky krmiv, v dřevotřískových deskách, tenzidy, adheziva nebo aditiva do cementu (plastifikátory).

Organorozpustný lignin (organanosolv) se získává s použitím varných roztoků, které obsahují různá organická rozpouštědla (kyselinu octovou, mravenčí, ethanol, methanol, peroxykyseliny) a vodu. Výhodou získávání ligninu touto cestou je vyšší čistota ligninu než u jiných procesů, nízká molekulová hmotnost a nízký obsah síry, což je důležité při tvorbě sloučenin s vyšší přidanou hodnotou. Základní nevýhodou jsou však vysoké náklady na technologii a recyklaci rozpouštědel. Tento druh ligninu se používá do barev, laků a nátěrových hmot a na výrobu nových látek chemickými cestami.

Lignocelulózová biomasa může být přeměněna na energetické a materiálové produkty jako je teplo, elektřina, oleje a chemikálie různými thermochemickými procesy.

Tyto procesy mohou být rozděleny do několika skupin:

- spalování v přítomnosti kyslíku, při kterém dochází k přeměně chemické energie na teplo nebo mechanickou energii;
- zplyňování biomasy;
- pyrolýza tj. zahřívání biomasy v nepřítomnosti kyslíku;
- přímé zkapalňování biomasy.

5 VAZBY VE DŘEVĚ

Příroda vytvořila komplex chemických látek, které nazýváme dřevo a ve kterých jsou jednotlivé molekuly navzájem spojeny různými chemickými vazbami. Tyto vazby významně ovlivňují fyzikální, chemické, biologické i mechanické vlastnosti živé rostliny (tvrdost, elasticita, růst, apod.). V dřevní surovině ovlivňují zejména chemické zpracování, neboť různé typy vazeb mají rozličnou odolnost vůči jednotlivým chemikáliím. Znalost chemických vazeb v jednotlivých složkách a také mezi nimi navzájem je důležitá z hlediska jejich optimálního využití a hledání dalších oblastí v rámci komplexního zpracování biomasy. Podrobněji jsou jednotlivé vazby popsány v předchozích kapitolách (Celulóza a Lignin), proto bude pozornost v této kapitole věnována zejména lignin-sacharidovým vazbám.

5.1 VAZBY V POLYSACHARIDECH

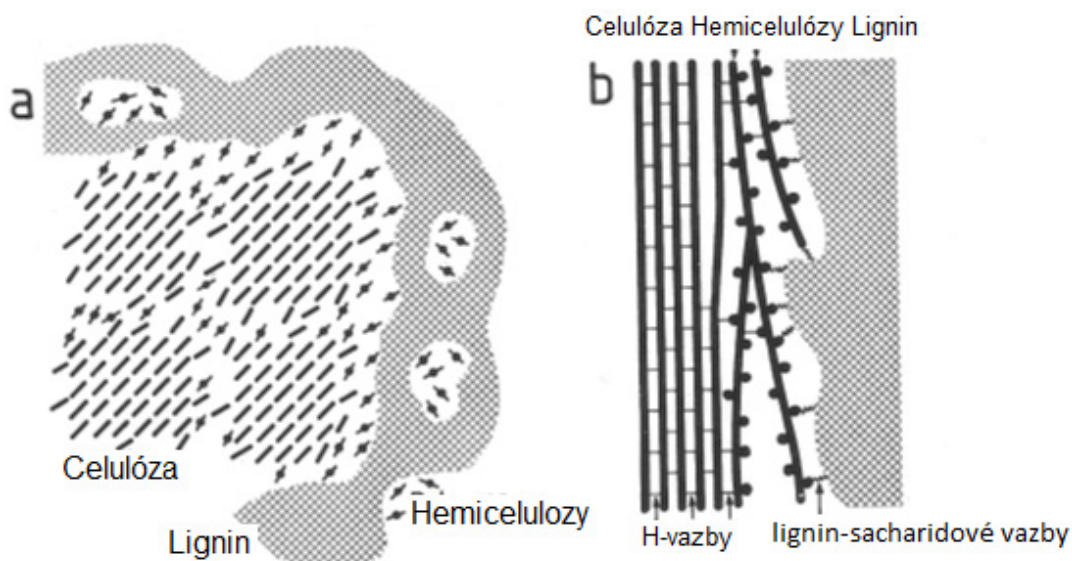
Mezi hlavní polysacharidy ve dřevě patří celulóza a hemicelulózy. Kromě nich se ve dřevě může v malém množství vyskytovat i škrob. Základní vazbou v polysacharidech je glykosidová vazba, která v závislosti na druhu polysacharidu a struktuře monosacharidu může být (1→4)-β-D-glykosidová (celulóza), (1→4)-β-glykosidová, (1→2)-α-glykosidová, (1→3)-α-glykosidová (hemicelulózy), α-(1→4)-glykosidová a α-(1→6)-glykosidová (škrob). Uvedené vazby vytvářejí buď lineární řetězce nebo rozvětvené struktury a spolu s vodíkovými vazbami a van der Waalsovými interakcemi vytváří nadmolekulární strukturu polysacharidů, která má význam pro další úroveň struktury dřeva.

5.2 VAZBY V LIGNINU

Strukturní jednotky ligninu (C₉) jsou navzájem pospojovány dvěma druhy vazeb: vazbami uhlík-uhlík, tj. C-C (např. vazba C_β-C₅ mezi alifatickým a aromatickým uhlíkem), a vazbami etherového typu, tj. C-O-C (např. C_α-O-C₄), které jsou předpokladem vzniku jeho trojrozměrné síťové struktury. V důsledku různých kombinací, z nichž se některé vyskytují častěji a jiné vzácněji, vytváří lignin nepravidelnou rozvětvenou makromolekulu (kap. 4 Lignin).

5.3 VZÁJEMNÉ VAZBY MEZI LIGNINEM A POLYSACHARIDY

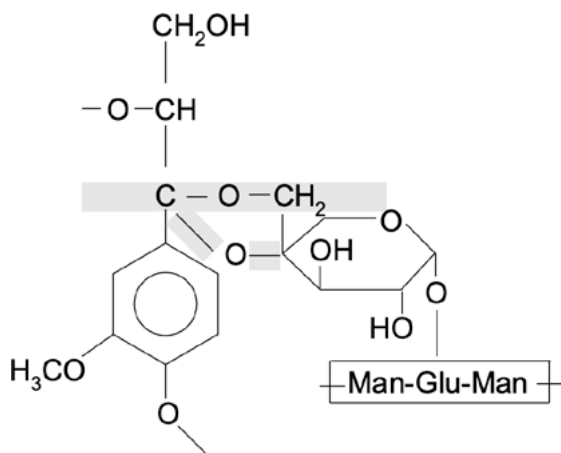
Hlavní složky dřeva jsou navzájem spojeny chemickými vazbami (obrázek 118). V nativním dřevě je celulóza spojena s hemicelulózami a ty s ligninem. Vazby mezi celulózou a ligninem vznikají jen v některých technologických procesech, například při výrobě buničiny.



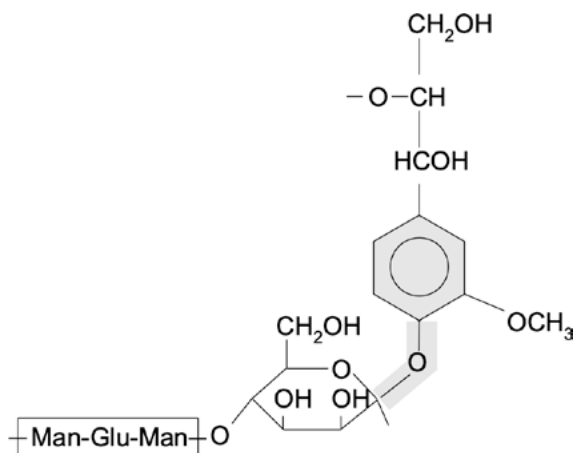
Obrázek 118 Model vzájemných vazeb mezi celulózou, hemicelulózami a ligninem (a – příčný řez, b – podélný řez)
(upravené podle: Fengel, Wegener 2003)

Mezi ligninem a polysacharidy existují tzv. lignin-sacharidové vazby, které vznikají spojením ligninu především s bočními řetězci větvených hemicelulóz (obrázek 119). Jsou to zejména:

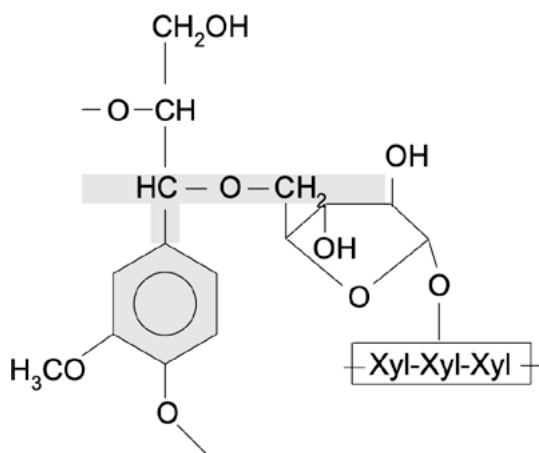
- acetalová vazba,
- benzyletherová vazba,
- fenylglykosidová vazba,
- benzylesterová vazba.



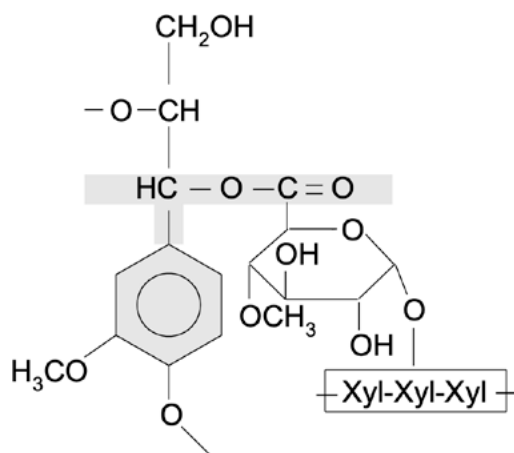
a) acetalová vazba



b) fenylglykosidová vazba



c) benzyletherová vazba



d) benzylesterová vazba

Obrázek 119 Různé typy lignin-polysacharidových vazeb (upravené podle: Košíková, Bučko 2002)

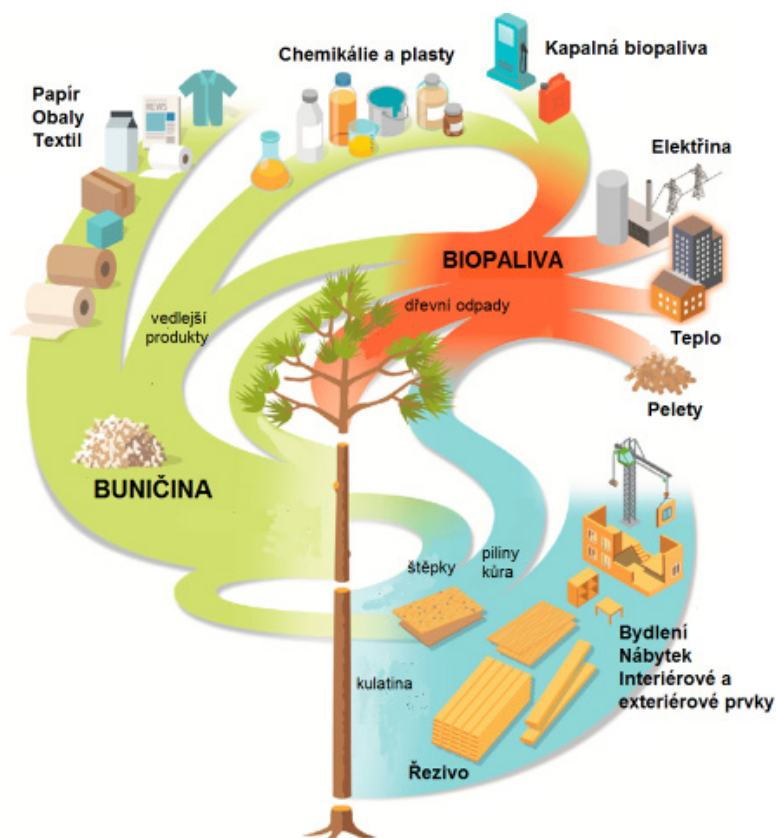
Lignin-sacharidové vazby mají různou odolnost vůči chemickým činidlům v procesu zpracování dřeva, a proto mají velký význam ve dřevě při jednotlivých způsobech jeho využití.

6 CHEMIE A CHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ DŘEVA V PRAXI

Je zřejmé, že dřevo nachází své využití snad ve všech oblastech lidského působení a provází člověka od nepaměti. Naši předkové se rodili do dřevěné kolébky a byli pohřbeni v dřevěné rakvi. Žili pod střechou, kterou nesl dřevěný krov, spali v dřevěné posteli a sedávali u dřevěného stolu. I v dnešní době „umělých hmot“ a širokého využití kovů si dřevo drží díky svým pozitivním vlastnostem krok s technickým rozvojem. Dřevo lze zpracovávat nejen mechanicky, ale i termicky, chemicky nebo biotechnicky (obrázek 120). Právě z toho důvodu je znalost jeho struktury a složení, jakožto vstupní suroviny pro různé technologie výroby, významná.

Dřevařský odpad z pily nebo papíren má mnohem větší potenciál k využití než jen k výrobě briket či pelet, které se z něj dnes dělají nejčastěji. Díky snadné recyklovatelnosti lze dřevní odpad v mnoha případech také navrátit zpátky do oběhu, vícekrát ho využít a dát výrobkům tzv. druhý či třetí život. V poslední době zvyšující se ekologická, sociální a ekonomická vnímavost, rychlé tempo spotřeby ropných zásob a nové regulace týkající se životního prostředí dávají podnět k hledání „zelených“ materiálů šetrných k životnímu prostředí. Vývoj vysoce kvalitních materiálů vyrobených z přírodních surovin, a tedy i dřeva, zaznamenal v poslední době celosvětový boom.

Příklady známých, i méně známých, zajímavých produktů zpracování dřeva s využitím chemie jsou uvedeny v následujících podkapitolách.

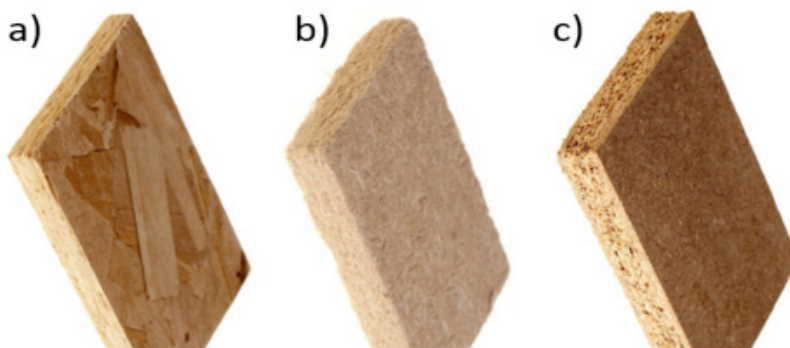


Obrázek 120 Možnosti zpracování dřeva různými technologiemi
(upravené podle: Sikkema et al. 2017)

6.1 MINIMALIZACE DŘEVNÍHO ODPADU – RECYKLACE, REGENERACE, RESTAUROVÁNÍ

Dřevo je obnovitelná a všestranná surovina. Na konci svého prvního použití mohou být dřevo a dřevěné výrobky buď opět použity, recyklovány nebo využity jako uhlíkově neutrální zdroje energie.

Mezi nejdůležitější oblasti využití odpadů vznikajících při zpracování dřeva patří energetika, krmovinová oblast a biochemie. Odpadní třísky se zpracovávají na dřevotřískové aglomerované materiály (obrázek 121), dřevní kompozity (dřevoplasty) nebo na některé druhy buničiny. Piliny se stávají vhodnou surovinou pro chemické a biochemické výroby. Regenerované dřevo je zatím spíše vzácné. Průměrná životnost dřeva ve stavbách závisí především na klimatických podmínkách. Po mnoha dekáдах nebo dokonce staletích používání může být např. dřevěný trám opětovně použit. To platí i pro dřevěné obložení, podlahy a části nábytku, které mohou být oceňovány pro svůj charakter a patinu. Někteří zpracovatelé dokonce sbírají použité dřevo pro výrobu hudebních nástrojů, které pak mají stejnou kvalitu zvuku jako historické kusy. Opětovně používané palety a obalové materiály se začínají používat k výrobě zahradních domků a vybavení. Stále více výrobců nábytku začíná o použití recyklovaného dřeva přemýšlet již ve fázích designu.

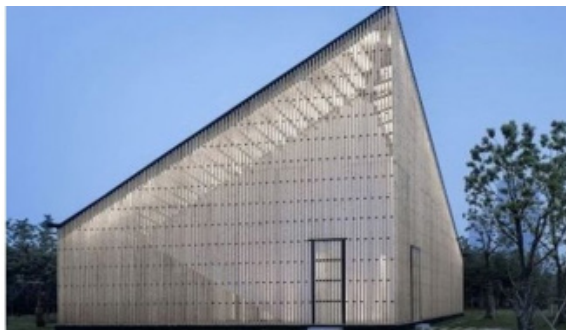


Obrázek 121 Aglomerované materiály a) OSB desky, b) dřevovláknité desky, c) dřevotřískové desky

6.2 PRŮHLEDNÉ DŘEVO: BUDOUCNOST EKOLOGICKÝCH STAVEBNÍCH MATERIÁLŮ?

Dřevo, starobylý a osvědčený stavební materiál, podstoupilo revoluční transformaci. Zatímco bylo tradičně vnímáno jako materiál, který není průhledný, výzkumníci z Energetického výzkumného centra University of Maryland a Královského technologického ústavu ve Švédsku objevili způsoby, jak tuto vlastnost změnit.

Tzv. průhledné dřevo bylo objeveno v roce 2016 a testováno až do roku 2020. Jedná se o materiál založený na klasické dřevní hmotě, která je speciálními chemickými procesy zbavena ligninu. Lignin je následně pro zachování fyzikálních vlastností dřeva nahrazen polymerem (epoxidovou pryskyřicí), kterým je zbylá organická matrice nově vznikajícího kompozitu impregnována. Kompozit se tak stává průsvitným a oproti tradičnímu sklu je nejméně pětkrát pevnější. Jako možné využití se zmiňují kromě solárních článků i okna nebo poloprůhledné fasády (obrázek 122). Průhledné dřevo může světlo koncentrovat i rozptylovat, to vše díky zachovalé struktuře mikrokanálek, která umožňuje průchod světla, podobně jako u optických vláken. Samozřejmě se v této souvislosti uvádí, o jak ekologický, netoxický a snadno odbouratelný materiál se jedná, na druhé straně se však lignin ze dřeva odstraňuje máčením v roztoku NaOH. V řadě aplikací (např. v automobilovém průmyslu nebo v odvětví mobilní elektroniky) má význam i to, že je takto modifikované dřevo lehké, málo tepelně vodivé a po elektrické stránce jde o izolátor. Jeho uvedení vlastnosti a inovativní designové možnosti v neposlední řadě představují novou éru v oblasti stavebních materiálů.



Obrázek 122 Moderní dřevostavba bez oken – prvky fasády z průhledného dřeva na kapli v Nanjing Wanjing Garden v Číně
(<https://green-ecolog.com>)

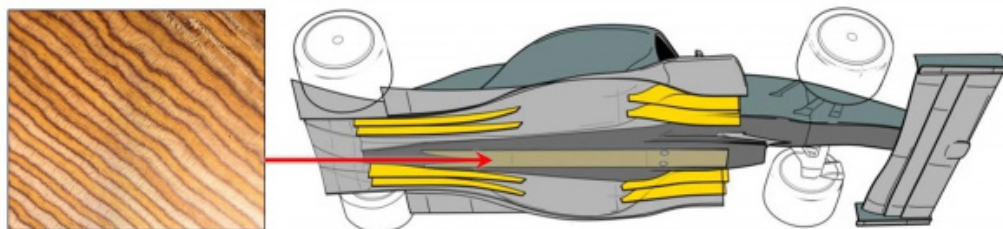
6.3 ZHUŠTĚNÉ LAMELOVÉ DŘEVO SOUČÁSTÍ MONOPOSTŮ F1

Fanoušci F1 jsou zvyklí slyšet o hi-tech vývoji a převratných inovacích. Některé inovace však mohou využívat už velmi staré a ověřené technologie. Když z Fordovy výrobní linky sjel v roce 1908 první Ford Model T, byla velká část jeho komponent vyráběna ze dřeva. A vše nasvědčuje tomu, že se kruh začíná uzavírat, protože zrak současných materiálových inženýrů se obrací zpět k organickým materiálům, tedy i ke dřevu. Současný vývoj však tyto materiály zkoumá daleko více do hloubky, až k jádru celé věci.

Jednou z nich je tzv. skid plate neboli skid block (obrázek 123), který již dlouho ovlivňuje to, jak vozy F1 jezdí a vypadají. Skid plates byly zavedeny FIA v F1 jako součást bezpečnostních změn, které následovaly po smrti závodníka Ayrtona Senny v roce 1994 v Imole. Samy o sobě neomezují proudění vzduchu pod autem. Používají se navíc jako měřidlo, které omezuje minimální světlou výšku dosažitelnou monopostem. Čím blíže je vůz k zemi, tím účinnější je přední křídlo a zadní difuzor. Čím vyšší jsou úrovně přitlaku, tím rychleji může pilot zatáčet. Tloušťka desky (10 mm) je jedním z testů Parc fermé. Pokud se zjistí, že je opotřebovaná nad povolený limit (1 mm), vůz je diskvalifikován.

Blok býval v 90. letech vyroben z materiálu zvaného Jabroc, který se používá jako alternativa přírodního tvrdého dřeva a kovů. Nabízel vysokou stabilitu, zvýšenou pevnost, sníženou hmotnost (hustota 1,3 a 1,45 g/cm³), tuhost, delší životnost a relativně snadné obrábění. Jabroc je neimpregnovaný, zhuštěný dřevěný laminát vyvinutý speciálně pro širokou škálu průmyslových aplikací včetně motoristického sportu. Vybrané bukové dýhy se suší, potahují filmem ze syntetické fenolové pryskyřice a sestavují se do překližkových bloků, které jsou lisovány za vysoké teploty a tlaku. Výsledkem je, že každá takto vyrobená deska je téměř identická, pokud jde o rychlost opotřebení a hustotu materiálu.

Od konce 90. let se skid plates pro F1 vyrábí z lehkého, pevného a nehořlavého kompozitu Permaglass ze skelného vlákna, ale i přesto dodnes přetrvává již nepřesné označení „wooden plank“ nebo Jabroc. V současnosti je Jabroc součástí závodních a sportovních vozů, jako jsou FIA GT1, F3, F2, Formula Renault, Super League, LMP1/2, Radical a další. Také se používá v leteckém a jaderném průmyslu a všeobecném strojírenství.

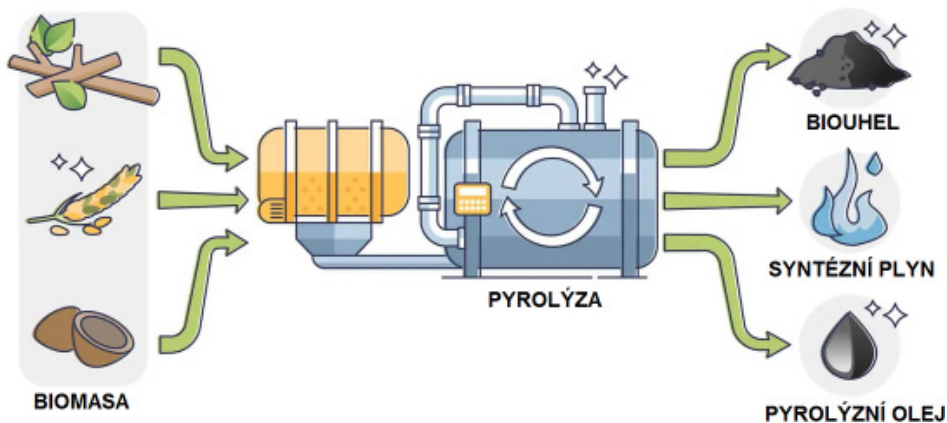


Obrázek 123 Formule 1 skid plate – dřevolaminát ze zhuštěného dřeva
(<https://motorsportengineer.net>, www.jabrock.com)

6.4 ZPLYŇOVÁNÍ A ZKAPALŇOVÁNÍ DŘEVA

Dřevo nabízí velké možnosti využití v oblasti energetiky. Od pradávna bylo dřevo jedním z nejdůležitějších zdrojů tepla pro topení a vaření (300 000 př. n. l. - první prokázané použití ohně). V současné době se palivové dřevo začíná opět vracet do popředí zájmu lesnický, průmyslově a ekonomicky vyspělých zemí světa. V členských zemích UNECE (Evropská hospodářská komise OSN) navíc tvoří energie získaná spalováním dřeva 38,2 % celkové dodávky energie z obnovitelných zdrojů a je tak hlavním obnovitelným zdrojem energie. Výhřevnost dřeva je přibližně 15 MJ/kg při vlhkosti okolo 20 %.

Pokud však k tepelnému rozkladu dřeva dochází bez přístupu kyslíku či jiných plynů, resp. v inertní atmosféře, hovoříme o pyrolýze (obrázek 124). Za určitých podmínek lze tak dřevo zkapalnit na bioolej nebo převést na syntézní plyn bohatý na cenné látky využívané v chemickém průmyslu (např. methanol, amoniak, vodík, oxid uhličitý, močovina, formaldehyd, kyselina octová, kyselina dusičná apod.).



Obrázek 124 Schéma pyrolýzního procesu dřeva
(www.fastechus.com)

Obecně při pyrolýze organických materiálů vznikají výše uvedené těkavé plynné a kapalné látky a zůstává uhlí (tuhý zbytek bohatý na uhlík), případně dehet. Dehet, jako odpadní produkt této výroby, byl používán k lepení jako účinné lepidlo. Později byl využíván především pro své antiseptické účinky v mastičkářství a ranhojičství. Uhlí vyrobené ze dřeva má podstatně vyšší výhřevnost (přibližně $27,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$) než samotné dřevo, nepodléhá biodegradaci a svou redukční schopností umožňuje tavení kovů. Ve středověku se dřevné uhlí vyrábělo v mlýnech, dnes v kovových karbonizérech a je užíváno jen zřídka, např. v technologické oblasti jeho vzniku (v hutnictví kovů, v kovářství, při výrobě střelného prachu pro historické zbraně), při specifických technologických procesech (nauhličování oceli, výrobě karbidů a sirouhlíku) nebo jako palivo při grilování. Více se využívá jeho fyzikálně-chemických vlastností po přeměně na aktivní uhlí.

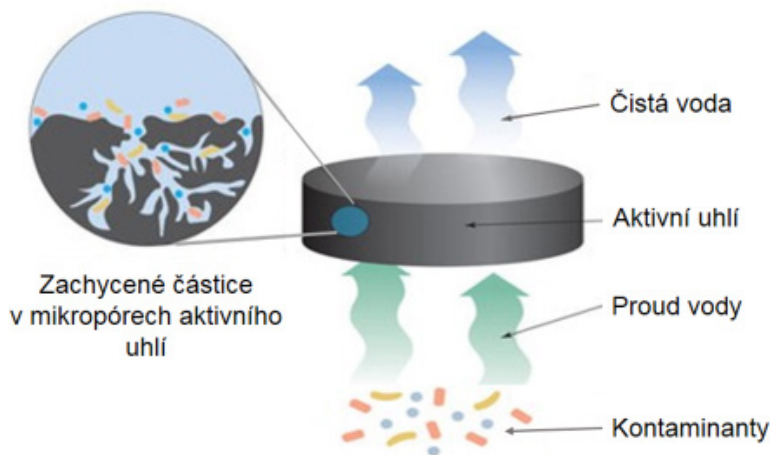
Velkým hitem se v poslední době stávají fasády z opalovaného dřeva (obrázek 125). Jedná se o jistou techniku konzervace dřeva, neboť vzniklá zkarbonizovaná povrchová vrstva dřevo chrání před biologickým poškozením a je bezúdržbová (pouze napuštěná lněným olejem). Pod povrchem zůstává dřevo zdravé, mechanicky i staticky odolné.



Obrázek 125 Fasáda z opalovaného dřeva
(www.asb-portal.cz)

6.5 AKTIVNÍ UHLÍ

K objevu aktivního uhlí vedla snaha nahradit v cukrovarnictví spodium (kostní uhlí neboli tzv. živočišné uhlí) vhodnější látkou. Postupem času si aktivní uhlí našlo uplatnění i v mnoha průmyslových aplikacích. Stoupající poptávka reflektuje progresivní přístup k ochraně životního prostředí. Jedná se o porézní uhlíkatý materiál s velkým vnitřním povrchem (až $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), který se vyrábí z dřevného uhlí fyzikální či chemickou aktivací za vysokých teplot. Velká adsorpční kapacita, příznivá velikost pórů, vhodná chemická povaha povrchu zaručující jeho stabilitu, mechanická pevnost a dostupnost vedly k tomu, že je dnes aktivní uhlí nejvýznamnějším prostředkem pro adsorpci plynů, kapalin i toxických látek. Využití proto nachází při čištění vzduchu a jiných plynů (např. odsiřování průmyslových plynů), využívá se do plynových masek nebo jako náplň filtrů v automobilech, digestořích a fritézách, k filtraci povrchové vody na vodu pitnou (obrázek 126), na dočišťování odpadních vod, odbarvování kapalin v hydrometalurgii zlata a dalších kovů. Velký význam má v potravinářském průmyslu (např. při výrobě nealkoholického piva), kosmetice (pleťové masky, zubní pasty) v oblasti organické syntézy, při výrobě léčiv (pro akutní intoxikaci, terapii akutních průjmů, apod.) nebo čisticích látek a v mnohých dalších oblastech. Aktivní uhlí též známé pod pojmem biochar je v poslední době úspěšně používáno v zemědělství jako přírodní a vysoce ekologické půdní aditivum zlepšující strukturu půdy a usnadňující průnik vzduchu, vody a živin k rostlinám. Navíc na sebe váže škodliviny a toxiny, předchází růstu plísní, hub a patogenů a urychluje tvorbu kompostu. Díky své vysoké aktivní ploše také efektivně zadržuje vodu, kterou zvládá postupně uvolňovat a pomáhá tak rostlinám překonat období sucha. Použitím 1 kg biocharu snížíte uhlíkovou stopu o $2,7 \text{ kg CO}_2$.



Obrázek 126 Schéma čištění vody pomocí filtru z aktivního uhlí
(<https://tappwater.co>)

6.6 POTENCIÁL VYUŽITÍ ODPADNÍHO LIGNINU

Lignin (obrázek 127) je v podstatě odpadním materiálem z výroby buničiny a biopaliv, i když se jedná o velmi perspektivní materiál. Dnes zacházíme s ligninem stále ještě velmi ne hospodárně, přitom může nacházet uplatnění v mnoha odvětvích. Příčinou současné limitace použití ligninu v porovnání s jinými polymery je např. jeho nehomogenita, polydisperzita a strukturální variabilita v závislosti na izolaci a genetickém původu, vysoké množství nečistot nebo vysoká cena technologií izolace a zpracování surového produktu.

Lignin přitom lze velmi dobře využívat např. jako aditivum do lepidel nebo polymerů využívaných v automobilovém průmyslu (polyuretanů a fenolových pryskyřic) nebo jako složka povrchů cest, betonu, příměs do stavebních hmot a kaolinu. Zároveň se přidává ve formě plniva nebo pojiva do termoplastů (WPC – dřevoplastových kompozitů) za účelem snížení ceny produktu, zlepšení protipožárních a reologických vlastností a případně zpracovatelnosti. Naopak ale může způsobit snížení mechanických vlastností z důvodu kompatibility plniva s matricí. Přítomné fotoaktivní skupiny ve struktuře ligninu mohou účinkovat jako iniciátor fotooxidace a tedy jako indikátor degradace kompozitního materiálu, což má potenciál ve výrobě materiálů s plánovanou životností a následnou rychlou degradací na skládkách. Inkorporace plastů obsahujících lignin do organické hmoty kompostováním umožňuje novou, ekonomičtější a snadno realizovanou technologii pro průmysl zaměřený na recyklaci a vývoj environmentálně akceptovatelných produktů.

Uplatnění nachází lignin také v zemědělství v podobě hnojiv i ve výživě zvířat. Vyskytuje se jako součást krémů na opalování nebo parfémů. V potravinářském průmyslu je vstupní surovinou pro syntetickou výrobu vanilinu fermentační přeměnou, která je až 500krát levnější než získávání z vanilkových lusků. V chemickém průmyslu je lignin zdrojem fenolů, BTX chemikálií (benzenu, toluenu, xylenu) i dalších, podobně ekonomicky zajímavých látek. Perspektivní aplikací ligninových biopolymerů v biomedicině se jeví jejich využití jako přírodních antimutagenních a antikarcinogenních preparátů v chemoprevenci genetických, nádorových a srdečně-cévních chorob jako náhrada syntetických látek. Tým českých a norských vědců z výzkumného institutu Ceitec Masarykovy univerzity v Brně v roce 2016 objevil způsob, jak ze dřeva levněji vyrábět nejen biopaliva (zejména pro lodní motory kvůli nízkému obsahu síry), ale i vzácné chemické látky. Jedná se o zvyšování produkce ligninu ve dřevě (např. v rychlerostoucích topolech) za pomoci rostlinných hormonů. Tento nový objev také může pomoci rozvoji průmyslu, který se specializuje na výrobky z ligninu.



Obrázek 127 Izolovaný lignin ze dřeva
(<https://carboncredits.com>)

6.7 NANOCELULÓZA JAKO MATERIÁL BUDOUCNOSTI

Možnosti využití dřevních odpadů se výrazně zvýšily po objevu nanocelulózy. Z izolované celulózy se vyrábí kyselou nebo enzymatickou hydrolyzou a může mít podobu krystalů či vláken. Nanocelulóza má pozoruhodné fyzikální, mechanické, biologické a chemické vlastnosti - velký specifický povrch, dobrou biokompatibilitu, rychlou biologickou rozložitelnost, nízkou toxicitu, antimikotální účinky, výborné pevnostní vlastnosti a rozsáhlé možnosti chemické modifikace. Nanocelulóza je díky tomu velmi výhodným materiálem využívaným v průmyslu, technologiích, biomedicině i obraně. Své uplatnění nachází v čištění vzduchu a vodných roztoků, filtraci, konzervaci historických předmětů, jako složka retardérů hoření a tepelných izolantů, v akustice, elektrotechnice, nebo senzorce. Inteligentní materiály na bázi nanocelulózy jsou schopny reagovat na podněty jako je světlo, teplota, elektrický impuls, pH a magnetická síla. Dále je využívána jako přísada do lepidel, hydrogelů, nanokompozitů, cementových materiálů. Oproti konvenčním nanoplňvům (sazím, oxidu křemičitému, slídě apod.) má nižší negativní dopad na zdraví a životní prostředí. Použití nanocelulózy se rozšířilo také do potravinářského a farmaceutického průmyslu - řízené uvolňování léčiv, obvazy na hojení ran apod. V papírenství nachází uplatnění ve výrobě obalových materiálů nebo při zlepšování kvality speciálních druhů papírů a v textilním průmyslu jako aditiva a nátěry vláken. Nanocelulózová vlákna s kompozity mají veliký potenciál v automobilovém či leteckém průmyslu, kde je třeba lehkých, levných, odolných a recyklovatelných dílů. Přírodní vlákna tyto podmínky splňují, a navíc jsou schopna zvýšit tuhost a zlepšit tlumení zvuku. Uvádí se, že pevnostní vlastnosti nanocelulózy jsou srovnatelné s hliníkem, jejích kompozitů dokonce s ocelí, a navíc jsou oproti oceli osmkrát lehčí. Jediný háček je v tom, že laboratorní produkce nanocelulózy je energeticky značně náročná, ekonomicky nákladná a dosti složitá. Takže si práci s ní může opravdu dopřát jen ten, kdo za to umí dobře zaplatit.

Na autosalonu v Tokyu byl v roce 2019 představen zvláště zajímavý koncept, který odhaluje možnosti použití celulózových nanovláken v automobilovém průmyslu (obrázek 128). V projektu Nanocelulosové vehikulum je zapojeno konsorcium 22 japonských společností, univerzit, výzkumných ústavů a dodavatelů komponent, podporované japonským ministerstvem životního prostředí, které je také koordinátorem projektu. V případě NCV byla nanocelulóza použita pro výrobu panelů růžové karoserie vozu, částí kostry a také některých komponent poměrně výstředního interiéru v samurajském stylu.



Obrázek 128 Možnosti využití nanocelulózy v automobilovém průmyslu
(www.ccardesignnews.com, <https://en.wikipedia.org>)

6.8 MIKROKRISTALICKÁ CELULÓZA

Mikrokrytalická celulóza vzniká hydrolýzou celulózy za použití slabé kyseliny (sírové nebo chlorovodíkové) při zvýšené teplotě kolem 100 °C. Dochází k degradaci amorfních oblastí celulózy až na monomerní glukózu, zatímco krystalické oblasti zůstávají téměř nezměněny. Jedná se o vysoce čistou, biodegradovatelnou a netoxickou látku, kterou je možné získat z přírodních obnovitelných zdrojů. Její jedinečné vlastnosti, jako je vysoká chemická stabilita, neutrální chuť a vůně, a schopnost pohlcovat vlhkost, ji činí ideální pro využití v mnoha průmyslových odvětvích (obrázek 129).

Mikrokrytalická celulóza nachází široké možnosti využití v potravinářském průmyslu. Může figurovat v potravě jako plnidlo nízkoenergetických potravin (pro člověka je však nestravitelná). Dále je využívána jako nosič olejů a aromatických látek, emulgátor, zahušťovadlo, náplň do žvýkaček a cukrovinek, stabilizátor pěn, protispékavá látka. Například, při výrobě jogurtů, zmrzliny, omáček nebo polévek a pečiva mikrokrytalická celulóza napomáhá k dodržení jejich správné konzistence. V ČR a celé EU mohou být různé druhy celulózy přidávány téměř ke všem potravinám kromě dětské výživy. Ve farmacii se mikrokrytalická celulóza objevuje jako nosič či kapslový obal léčiv. V kosmetickém průmyslu se používá pro svou schopnost pohlcovat vlhkost, a tak zlepšuje konzistenci a stabilitu produktů v široké škále kosmetických přípravků, jako jsou krémy, pleťové masky či make-up. V papírenském průmyslu se pak využívá při výrobě papíru k lepšímu rozprostření vláken, které vytváří pevnější a odolnější materiál.



Obrázek 129 Oblasti použití mikrokrytalické celulózy

6.9 VÝROBA BUNIČINY A PAPIŘU

Papír vynalezl čínský mistr Tsai Lun v roce 105 n. l. z lýka moruše a jeho výroba byla dlouho střeženým tajemstvím. Do Evropy se dostává znalost výroby papíru až počátkem 12. století. V českých zemích je papír spojován s vládou Karla IV. a se založením Univerzity Karlovy. Impulsem pro velký rozvoj výroby ručního papíru byl vynález knihtisku na konci 15. století, podnětem pro vynález papírenského stroje pak rozvoj zpravodajství a novinářství v druhé polovině 18. století. Vzrůst se nezastavuje ani v pozdější době. Základní surovinou pro výrobu papíru se v druhé polovině 19. století stalo dřevo. V současné době patří papírenský průmysl k tradičním průmyslovým odvětvím v České republice. Zahrnuje jak zpracování dřevní hmoty a výrobu buničiny, tak především produkci papírů, kartonů a lepenek a jejich následné zpracování, především na obaly. Finální papírenské produkty nacházejí uplatnění ve všech ostatních oborech nejen zpracovatelského průmyslu, ale i v polygrafickém odvětví a průřezovém oboru balení, včetně náročného balení potravinářské produkce. Světové statistiky uvádějí, že papírenský průmysl je druhým největším průmyslovým oborem, využívajícím obnovitelné zdroje a to hned za průmyslem potravinářským. Ve světě se dnes vyrábí asi 350 milionů tun papíru ročně a podle odhadů bude jeho spotřeba neustále stoupat.

Ze dřeva se nejprve musí získat buničina. Dřevěné štěpky se vaří ve vařáku s určenými chemikáliemi. Dochází k rozvláknování a postupné delignifikaci. Výsledným produktem je pak podle použitých chemikálií buničina sulfátová, sulfitová nebo natronová. Vlákna se případně ještě podle potřeby bělí. Přestože existuje velké množství druhů papírenských výrobků a různá uspořádání procesů v papírnách, princip výroby papíru od svého vynálezu spočívá vždy v mechanickém narušení vláknitého materiálu, odvodnění vodné suspenze vláken na síť a vysušení zplstěného papírového listu (obrázek 130). Pro vznik papíroviny je kromě vláken zapotřebí ještě přísad plniv, klízidel, barviv a dalších speciálních prostředků. Z ekologických a ekonomických důvodů se při výrobě papíru stále ve větší míře uplatňují sekundární, tedy recyklované vlákna, získané regenerací starého použitého papíru.



Obrázek 130 Zjednodušené schéma procesu výroby buničiny a papíru
(www.azom.com)

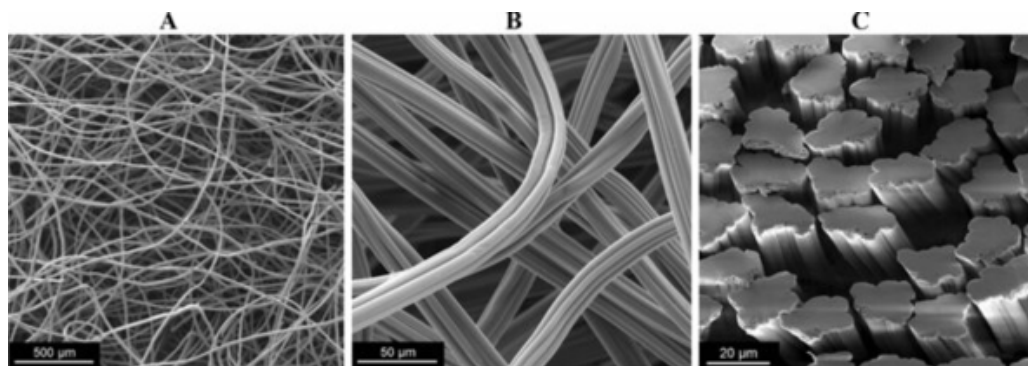
6.10 UMĚLÉ HEDVÁBÍ A VLÁKNA Z REGENEROVANÉ CELULÓZY

Se stále se zvyšujícími negativními dopady masové textilní a oděvní nadvýroby a na druhou stranu super populárního trendu udržitelnosti, se vytvořil tlak na inovace ve výrobě textilií. Začala tak vznikat vlákna, které využívají obnovitelné přírodní zdroje - například dřevo z udržitelně obhospodařovaných lesů nebo třeba nevyužitý textilní "odpad". Významným produktem a důležitou textilní surovinou od poloviny 20. století jsou tedy i vlákna z acetátu celulózy nebo viskóza.

Acetát je poměrně starý vynález - již v meziválečných letech se vyráběl jako náhražka hedvábí, tzv. „umělé hedvábí“. Na rozdíl od vláken viskózových, která jsou tvořena regenerovanou celulózą, jsou acetátová vlákna tvořena z acetátu celulózy, tj. esteru kyseliny octové s celulózą. Z rozdílného postupu výroby plynou i jejich odlišné vlastnosti. Textilie z acetátových vláken mají příjemný omak, lesk a velkou splývavost. Dnes se z něj tkají především oblíbené prodyšné podšívky, ale také satény, tafty nebo brokáty na společenské šaty. Díky odolnosti proti vodě a nabobtnání je acetátová příze vhodná na látky pro pláště do deště a deštníky. Vlákna jsou však termoplastická (nutnost žehlení na nízkou teplotu), málo pevná a látky jsou špatně odolné proti prodření. Od viskózy se acetát liší ještě jednou vlastností: tvarovatelností za tepla. Využívá se toho např. při plisování, ale také to znamená, že je nutné acetát žehlit na nízkou teplotu a nesusit ho v sušičce.

Viskóza (obrázek 131) je „poloumělé“ vlákno, které se vyrábí obdobně jako některá syntetická vlákna, avšak z rostlinné suroviny celulózy získávané ze dřeva (nejčastěji buku, smrku, eukalyptu) nebo odpadů při zpracování bavlny. Postup bývá zpočátku podobný výrobě papírenské sulfitové buničiny. Buničina se poté rozpouští v hydroxidu sodném v přítomnosti sirouhlíku a dochází ke vzniku xanthogenátu celulózy, jehož vodný roztok nazýváme viskózou. Necelý týden viskóza tzv. zraje a pak se buď zpracovává odléváním na fólie (celofán), anebo vytlačováním na vlákna (viskózové hedvábí). Výroba viskózy není z důvodu množství použitých chemikálií šetrná k životnímu prostředí. Vznikají při ní odpadní látky, které nelze recyklovat. Sama viskóza je biodegradovatelná podobně jako bavlna. Materiály z viskózových vláken jsou měkké, příjemné na nošení, prodyšné, lehce chladivé a levné. Vlákna mají vysokou sorpci, při vysoké teplotě se netaví, nýbrž shoří a mají nízkou náchylnost k tvorbě žmolků. Základní nevýhody jsou nízká pevnost za mokra a mačkovost. Na rozdíl od čisté bavlny je viskózový materiál splývavější a lesklejší. Z viskózy se vyrábějí převážně úplety na trička a lehké tkaniny na letní šaty nebo kalhoty. Vedle základního typu vlákna se zpravidla s pomocí chemické úpravy zvláknovací lázně vyrábějí i další modifikované druhy, např. Modal, Lyocel, Tencel™ (obrázek 132), aj. Vhodností pro alergiky se vyznačuje tzv. bambusová viskóza, vyráběná běžným způsobem, avšak z celulózy pocházející z bambusu.

V neposlední řadě lze uvést ještě měďnatá vlákna (Cupro) patřící mezi jedny z nejstarších umělých textilních vláken. Vynálezci Fremery a Urban s ním předstihli v roce 1883 asi o 10 let první výrobky z viskóзовých vláken a v poslední době nabývají opět na významu. Jedná se o regenerovaná celulóзовá vlákna získaná měďnato-amoniakálním způsobem. Jako základní surovina se používá odpad ze zpracování bavlny a i díky regeneraci chemikálií patří cupro mezi materiály šetrné k životnímu prostředí. Výroba je však značně nákladná. Cupro je lehké, měkké, prodyšné a chladivé. Jedná se o hypoalergenní materiál. Má jemný hedvábný lesk, krásně splývá a často se proto používá jako imitace hedvábí, na podšívky, spodní prádlo nebo letní dámské oděvy. Vlákna se velmi dobře barví. Nevýhodou je vyšší mačkavost.



Obrázek 131 SEM snímky netkané textilie z viskózy (A – povrch textilie, B – podélný směr vlákna, C – příčný řez vláknem) (Cieślak et al. 2023)



Obrázek 132 Tencel™ pro výrobu dámských šatů
(www.sartor.cz)

6.11 POČÁTEK „DOBY PLASTOVÉ“ A ZÁKLAD FOTOGRAFICKÉHO PRŮMYSLU

V roce 1933 francouzský chemik H. Braconnot položil základy nitrocelulóзовé chemii, když k rozpouštění rostlinných složek použil kyselinu dusičnou a vzniklému produktu dal název „xyloidin“. Nitrací byla poprvé připravena syntetická vlákna z přírodní celulózy. Uvedený výrobek, který se vyznačoval vysokou hořlavostí, představoval sice nepraktický, ale pionýrský krok v pozdějším obrovském rozvoji průmyslového využití celulózy.

Nitrocelulóza vzniklá přesně esterifikací celulózy působením kyseliny dusičné nebo silné nitrační směsí. Jedná se o silnou trhavinu náchylnou k deflagračně-detonačnímu přechodu. Hoří velmi jasným žlutým plamenem bez zápachu a bez nespalitelných zbytků a při reakci se uvolňuje velké množství tepla. Proto při výrobě následuje celá řada kroků, které mají za úkol nitrocelulózu tzv. vystabilizovat, tedy dostat do podoby bezpečné a použitelné pro další prodej a zpracování. Nitrocelulóza s obsahem dusíku 10–12 % je označována jako kolodiová bavlna, s obsahem 12–14 % dusíku jako střelná bavlna. Průmyslová nitrocelulóza nachází uplatnění v nitrocelulózových nátěrových barvách a lacích, v lacích na nehty, ale také v automobilových airbazích nebo v jemných filtrech na detekci čistoty vody či ve speciálních membránách používaných např. v těhotenských či HIV testech. Dříve se používala k výrobě celoidu, kolodia i lepidel (Kanagom). Schopnost prudkého rozkladu za současného uvolnění velkého množství energie je podstatou energetické nitrocelulózy, která se používá jako základní surovina při výrobě střelných prachů a některých výbušnin. Na bázi nitrocelulózy je založen i tzv. kouzelnický „bleskový papír“, který po zapálení shoří téměř okamžitě bez dýmu a popela.

Jako celoid se označuje skupina termoplastů připravených reakcí nitrocelulózy s kafrem. Celoid je považován za první termoplast (obrázek 133). Poprvé byl připraven roku 1856 angličanem A. Parkesem a patentován roku 1870 bratry Hyattovi z USA. Výsledkem byl mnohaletý soudní spor, který skončil až roku 1884 verdiktem, který vynález přiřkl Parkesovi a výrobu umožnil oběma stranám. Materiál byl vyráběn z nitrocelulózy s obsahem dusíku 11 %, kafru, barviv, etanolu a malého množství různých aditiv a stabilizátorů. Pro svou tavitelnost a tvárnost se celoid nejprve používal na výrobu různých ozdobných předmětů (např. hřebenu, rámečků brýlí, rukojetí nožů, psacích per), pravítek, panenek apod., a především jako laciná náhrada slonoviny, želvoviny, ebenového dřeva a perleti. V USA se z celoidu vyráběly lahve na nápoje, které bylo možné po použití spálit. Díky použití v podobě klasických celoidových filmů byl položen základ fotografickému průmyslu – začala výroba kinofilmů (24 × 36 mm) a svitkových filmů. Brzy se ovšem zjistilo, že celoid je vysoce hořlavý i bez přístupu vzduchu a časem křehne. To dodnes dělá potíže filmovým archivům po celém světě. Počátkem druhé poloviny 20. století proto celoid postupně nahradily různé acetáty celulózy nebo syntetické polymery, například polyestery. Celoidové míčky na stolní tenis či trsátka pro hru na strunné nástroje si však můžete pořídit i dnes.



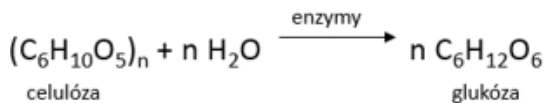
Obrázek 133 Výrobky z celoidu
(<https://cs.wikipedia.org>)

6.12 BIOETANOL JAKO ZELENÉ PALIVO BUDOUCNOSTI

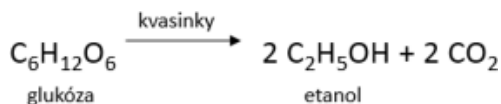
Dřevní štěpka nebo piliny mohou být výchozí surovinou druhé generace biopaliv. Tato biomasa se po předúpravě v prvním stádiu hydrolyzuje (obrázek 134) na směs hexózových a pentózových sacharidů, které se následně fermentují (obrázek 135) kvasinkami na bioetanol. Proces výroby je zakončen ještě jeho dočištěním pomocí destilace (obrázek 136). Bioetanol nachází své uplatnění jako palivo pro vozidla v čisté formě (E100), ale obvykle se používá jako přísada do benzínu pro zvýšení oktanového čísla a zlepšení emisí vozidel. Z 1 m³ dřevní štěpky lze vyrobit až čtyřicet litrů paliva. Bioetanol druhé generace se chemicky i možnostmi použití zásadně liší od nynějších biosložek první generace, které jsou vyráběny ze zemědělských plodin. Ve vztahu k tradičním fosilním palivům pak nabízí tento produkt vyšší cetanové číslo, což je základní výkonnostní parametr motorových naft. Mezinárodní energetická agentura (IEA) chce, aby biopaliva do roku 2050 pokryla více než čtvrtinu světové poptávky po pohonných

hmotách v dopravě, a snížila tak závislost na ropě. Už v blízké budoucnosti by měl být bioetanol běžně přimícháván do pohonných hmot za účelem plnění stále přísnějších emisních norem.

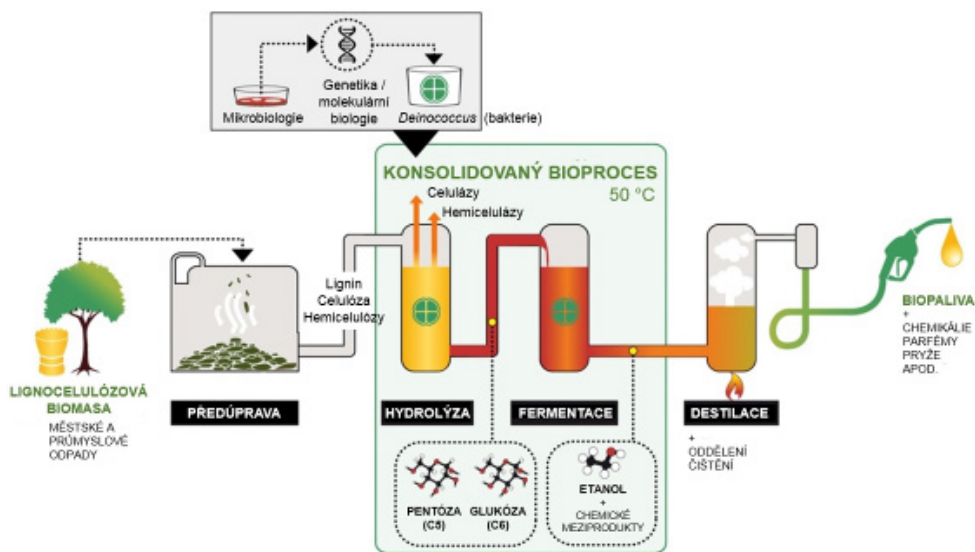
Proces výroby bioetanolu využívá především energii z obnovitelných zdrojů (biomasy) a reprezentuje uzavřený cyklus oxidu uhličitého - do atmosféry je spalováním uvolňováno nižší množství CO_2 oproti konvenčním palivům, které je následně recyklováno fotosyntézou zpátky do rostlinného materiálu. Kromě toho jsou výfukové plyny z etanolu méně toxické než při využití jiných ropných zdrojů. Bioetanol patří mezi paliva, které se nepodílí na skleníkovém efektu a neobsahuje, na rozdíl od některých benzínů, aromatické sloučeniny, což dělá z bioetanolu zdroj šetrnější k životnímu prostředí.



Obrázek 134 Rovnice hydrolýzy (sacharifikace) při výrobě bioetanolu



Obrázek 135 Rovnice fermentace při výrobě bioetanolu



Obrázek 136 Schéma výroby bioetanolu 2. generace konsolidovaným biologickým procesem (CBP) (upravené podle: <https://paulvandecruys.files.wordpress.com>)

6.13 VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH SLOŽEK DŘEVA

Z doprovodných látek dřeva jsou zajímavé silice, které se v podobě éterických olejů využívají v kosmetice nebo parfumerii (santalen, cedren). Za zmínku stojí jistě i terpeny, konkrétně 2 izoprenoidy mající stejné chemické složení, ale jinou strukturu molekuly, která způsobuje jejich diametrálně odlišné vlastnosti. Jedná se o přírodní kaučuk, který je elastický a vulkanizací z něj vyrobíte nejrůznější pryže, a gutaperču, která se používá např. k výrobě kulečnickových koulí nebo golfových míčků (obrázek 137).



Obrázek 137 Produkty zpracování vedlejších složek dřeva - éterické oleje (vlevo), kulečnickové koule (uprostřed), matrace z přírodního kaučuku (vpravo)
(iStock)

LITERATURA

- Andriyanti, W., Darsono, D., Faisal, W. 2010. Kajian metode vulkanisasi lateks karet alam bebas nitrosamin dan protein alergen. *Prosiding PPI - PDiptn 2010*, 161-169. ISSN 0216 - 3128
- Bacakova, L., Pajorova, J., Bacakova, M., Skogberg, A., Kallio, P., Kolarova, K., Svorcik, V. 2019. Versatile application of nanocellulose: From industry to skin tissue engineering and wound healing. *Nanomaterials*, 9(2), 164.
- Bajpai, P. 2012. *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*. Springer, US, 414 p. ISBN 978-1-4614-1408-7
- Blažej, A., Košík, M. 1985. *Fytomasa ako chemická surovina*. VEDA, vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava, 402 s.
- Blažej, A., Šutý, L., Košík, M., Krkoška, P., Golis, E. 1975. *Chémia dreva*. Alfa, Bratislava, 224 s.
- Blundell, C. D., Nowak, T., Watson, M. J. 2016. Measurement, interpretation and use of free ligand solution conformations in drug discovery. *Progress in medicinal chemistry*, 55, 45-147.
- Böhm, M., Reisner, J., Bomba, J. 2012. *Materiály na bázi dřeva*. Česká zemědělská univerzita v Praze. ISBN 978-80-213-2251-6.
- Böhm, M., Zeidler, A. 2021. Zajímavosti ze stavby dřeva – Jak stavba dřeva ovlivňuje jeho vlastnosti [online]. Dostupné z: <https://cemhub.fsv.cvut.cz/datamaterial/output/id/40/>
- Bowerman, W.V. 1979. Chemicals from wood. *Proceeding of Inter Energy 79 Symposium*, Winnipeg, Manitoba, Canada, 18 October 1979, VII.1–16.
- Bučko, J. 2001. *Chemické spracovanie dreva v teórii a praxi*. 2. vyd. Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, 427 s. ISBN 80-228-1089-4
- Ciahotný, K. 2005. *Vlastnosti, výroba a použití uhlíkatých adsorbentů*. Skripta. VŠCHT Praha, 50 s.
- Cieślak, M., Kowalczyk, D., Baranowska-Korczyc, A., Kamińska, I., Krzyżowska, M., Janicka, M., Kubacki, J. 2023. Viscose nonwoven fabric with copper and its multifunctional properties. *Cellulose*, 30(15), 9843-9859.
- Černý, M., Trnka, T., Buděšínský, M. *Sacharidy*. 1. vyd. Praha: Česká společnost chemická, 2010. 178 s. ISBN 978-80-86238-81-4.
- Čunderlík, I. *Štruktúra dreva*. Technická univerzita vo Zvolene, 2009. 135 s. ISBN 978-80-228-2061-5 <http://www.vos.volyne.cz/tu/soubory/st1.pdf>.
- De Groot, W.F., Pan, W.-P., Rahman, D., Richards, G.N. 1987. Early products of pyrolysis of wood. 193. National Meeting of the American Chemical Society, Denver, CO, USA, 5 Apr 1987. 12 s.
- Dodd, D., Cann, I. K. 2009. Enzymatic deconstruction of xylan for biofuel production. *Global Change Biology Bioenergy* 1, 2–17. DOI:10.1111/j.1757-1707.2009.01004.x.
- Drga, M. 2010. *Zplyňování biomasy*. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 48 s.
- Fahma, F., Febiyanti, I., Lisdayana, N., Arnata, I. W., Sartika, D. 2021. Nanocellulose as a new sustainable material for various applications: A review. *Archives of Materials Science and Engineering*, 109(2), 49-64.
- Farková, M. 2011. *Instrumentální analytická chemie – praktikum*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2011. 167 s. ISBN 978-80-210-5534-6.
- Faruk, O., Sain, M. 2015. *Lignin in polymer composites*. Elsevier, 249 s. ISBN: 9780323355650.
- Fengel, D., Wegener, G. 2003. *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Verlag Kessel, 613 s. ISBN 3935638-39-6
- Freudenberg, K. 1965. Lignin: Its Constitution and Formation from p-Hydroxycinnamyl Alcohol: Lignin is duplicated by dehydrogenation of these alcohols; intermediates explain formation and structure. *Science*, 148(3670), 595-600.
- Funaoka, M., Shibata, M., Abe, I. 1990. Structure and depolymerization of acid-condensed lignin. *Holzforschung*, 44(5), 357-366.

- Garaiová, M. Hapala, I. 2018. Skvalén: od tradičnej medicíny k moderným aplikáciám *Chemické Listy*, 112 (7), 427-433.
- Geffert, A. 2013. Chémické technológie dreva. Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, 87 s., ISBN 978-80-228-2619-8
- Guillchsen, J., Fogelholm C.J. 1999. Chemical pulping – A, B. 1. ed. Helsinki: Fapet Oy, 693 s./497 s. ISBN 952-5216-06-3
- Hahn, F. 2013. Kompozity na bázi prírodných vlákien. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Bakalářská práce, 2013, 67 s.
- Hill, C. A. S. 2006. *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*; Wiley: Chichester, UK, 239 s. ISBN 0-470-02172-1
- Holladay, J. E., Bozell, J. J., White, J. F., Johnson, D. 2007. *Top Value-Added Chemicals from Biomass*. Volume II—Results of Screening for Potential. DOE Report number PNNL-16983.
- Hon, D.N.S., Shiraishi, N. 2001. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker, New York, USA, 914 s. ISBN 0-8247-0024-4.
- Houser, P. 2016. Materiály na bázi průhledného dřeva. Sciencemag.cz. Dostupné na internetu: <https://sciencemag.cz/materialy-na-bazi-pruhledneho-dreva/>. (staženo 15. 9. 2024)
- Hrázský, J., Král, P. 1999. Výroba vláknin a papíru. 1. vydání. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita. Brno. 216 s. ISBN: 80-7157-355-8
- Chartier P., Beenackers, A.A.C.-M., Grassi, G. (eds.)1995. Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry. Pergamon Pr., 1st edition, Wien, 2426 s. ISBN 978-0080421353
- Churáček, J. Separace látek : kapalinová vysokoúčinná kolonová chromatografie. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981. 140 s.
- Janotka, M., Linhart, K. 1987. Řemesla našich předků. Svoboda Praha, 208 s.
- Jasmani, L., Rusli, R., Khadiran, T., Jalil, R., Adnan, S. 2020. Application of nanotechnology in wood-based products industry: A review. *Nanoscale research letters*, 15, 1-31.
- Jablonský, M., Ház, A., Orságová, A., Botková, M., Smatko, L., Kocis, J. 2013. In Procs. The 4th International Scientific Conference OZE 2013. Renewable Energy Sources, Tatranské Matliare - High Tatras, Slovak Republic, May 21-23, 2013, 67 s.
- Katz, J. L., Spencer, P., Wang, Y., Misra, A., Marangos, O., Friis, L. 2008. On the anisotropic elastic properties of woods. *Journal of materials science*, 43, 139-145.
- Kačík, F., Solár, R.: 2000. *Analytická chémia dreva*. 1. vyd. Zvolen : Vydavateľstvo TU vo Zvolene, 369 s. ISBN 80-228-0882-0.
- Kačík, F., Veľková, V., Šmíra, P., Nasswetrová, A., Kačíková, D., Reinprecht, L. 2012. Release of terpenes from fir wood during its long-term use and in thermal treatment. *Molecules*, 9990-9999.
- Kim, J. H., Shim, B. S., Kim, H. S., Lee, Y. J., Min, S. K., Jang, D., Abas, Z., Kim, J. 2015. Review of nanocellulose for sustainable future materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2, 197-213.
- Klein, D. R. 2020. Organic Chemistry. 4th edition, John Wiley & Sons, 2020, 1376 p. ISBN 978-0471756149.
- Klouček, L. 2020. Analytická chromatografie cukrů. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno, 2020, 68 s.
- Klouda, P. 2003. Moderní analytické metody. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 176 s. ISBN: 978-80-86369-22-8
- Kočan, J. 2009. Bioethanol jako obnovitelný zdroj energie. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie. 74 s.
- Komárek, J., Šrámek, M., Mrázek, J. 1966. Deriváty celulózy. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 181 s.

- Košíková, B., Bučko, J. 2002. *Biotechnologické a chemické způsoby využití rostlinné biomasy*. 1. vyd. Zvolen : Vydavateľstvo TU, 2002, 196 s. ISBN 80-228-1140-8.
- Kraitr, M., Sirotek, V. 2014. Environmentální aspekty chemických výrob. Vzdělávací materiály pro pracovníky škol v Plzeňském kraji. Dostupné na internetu: https://www.pc.fpe.zcu.cz/wp-content/uploads/02_dvpp/opory/exkurze_enviro.pdf. (staženo 3. 10. 2024)
- Kristensen, J.B., Thygesen, L.G., Felby, C., Jørgensen, H., Elder, T. 2008. Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. *Biotechnology for Biofuels*, 1(5), 9 s. ISSN 1754-6834
- Lauko, P. 2002. Termický rozklad dřeva – Ekologické aspekty zpracování dřeva v průmyslu. Seminární práce. Mendelova univerzita v Brně, Brno, 21 s.
- Le Floch, A., Jourdes, M., Teissedre, P.L. 2015. Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review. *Carbohydrate Research* 15, 417, 94–102.
- Li, A., Xu, D., Luo, L., Zhou, Y., Yan, W., Leng, X., Dai, D., Zhou, Y., Ahmad, H., Rao, J., Fan, M. 2021. Overview of nanocellulose as additives in paper processing and paper products. *Nanotechnology Reviews*, 10(1), 264–281.
- Lokaj, A., Vavrušová, K. 2012. Dřevo a materiály na jeho bázi ve stavebnictví. Stavební partner (online), 1(1) Stavební řada, článek č. 10. 11 s. 1-3 Dostupné na internetu: <http://www.msdk.cz/files/clanek-drevo-a-materialy-na-jeho-bazi.pdf>. (staženo 18. 9. 2024)
- McMurry, J. 2015. Organická chemie. 1. vyd. Brno: VUTIUM, VŠCHT Praha, 2015. 1200 s. ISBN 978-80-214-4769-1.
- Miles-Barrett, D., Neal, A., Hand, C., Montgomery, J., Panovic, I., Ojo, O. S., Lancefield, C. S., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Lebl, T., Westwood, N. J. 2016, The synthesis and analysis of lignin-bound Hibbert ketone structures in technical lignins. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 14(42):10023–10030. DOI: 10.1039/C6OB01915C.
- Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20, 848–889. ISSN 1520-5029
- Mulimani, V. H., Naganagouda, K. 2010. Simple laboratory exercise for induction of β -mannanase from *Aspergillus niger*. *Research Journal of Food Science and Education*, 9, 76–79. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4329.2009.00091.x>.
- Murr, A. 2022. Water vapour sorption and moisture transport in and across fibre direction of wood. *Cellulose*, 29(7), 4135–4152.
- Nabi Sahed, D., Jog, J.P. 1999. Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology*, 18(4), 351–363. ISSN 07306679
- Nishimura, H., Kamiya, A., Nagata, T., Katahira, M., & Watanabe, T. (2018). Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. *Scientific reports*, 8(1), 6538.
- Novotný, V. 1974. Chemie dřeva a pomocné papírenské přípravky pro 2. ročník SPŠ papírenských. Praha: SNTL, 102 s.
- Onoji, S. E., Iyuke, S. E., Igbafe, A. I., Daramola, M. O. 2021. Natural rubber (*Hevea brasiliensis* Mell.-Arg.) production, processing, and rubber wastes utilization: Challenges and prospects for economic diversification and sustainable development of Nigeria. *African Journal of Plant Science*, 15(1), 8–19.
- Paulsson, M., Parkas, J. 2012. Review: Light-induced yellowing of lignocellulosic pulps— Mechanisms and preventive methods. *BioResources* 7(4):5995–6040.
- Popl, M. 1981. Základy chromatografie. 2. přeprac. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981. 151 s.
- Pratt, Ch. W., Cornely, K. Essential Biochemistry. 3rd edition, Wiley, 2013, 626 s. ISBN 978-1118083505.
- Přikrylová, V. 2018. Úvod do studia terpenů. Brno: Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta, Katedra fyziky, chemie a odborného vzdělávání. 63 s.
- Quaschnig, V. 2010. Obnovitelné zdroje energií. Grada, 296 s. ISBN 978-80-247-3250-3.
- Reinprecht, L. 2016. *Wood deterioration, protection and maintenance*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 357 s. ISBN 978-1-119-10653-1.

- Reinprecht, L. 2008. *Ochrana dreva*. Technická univerzita vo Zvolene, 453 s. ISBN 978-1420066883.
- Rakotoveló, A. 2016. Fragmentation enzymatique de la lignine pour l'obtention de synthons phénoliques (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux), 261 s.
- Sarotti, A.M., Spanevello, R.A., Suárez, A.G. 2007. An efficient microwave-assisted green transformation of cellulose into levoglucosenone. Advantages of the use of an experimental design approach. *Green Chemistry*, 9(10), 1137–1140. ISSN 1463-9262
- Shabtai J., Zmierzczak, W., Chornet, E. 1997. Conversion of lignin to reformulated gasoline compositions. 1. Basic processing scheme. Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibers and Materials: Proceedings of the 3rd Biomass Conference of the Americas, Montreal August 24-29 1997, eds. Overend R.P., Chornet E., Pergamon (University of Michigan), 1037 s.
- Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T., Goswami, S. 2019. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. *Biotechnology Reports*, 21, e00316.
- Shmumsky, R., Jones, P.D. 2011. *Forest Products and Wood Science: An Introduction*. Wiley-Blackwell, 6th edition, 496 s. ISBN 9780813820743.
- Sikkema, R., Dallemand, J. F., Matos, C. T., van der Velde, M., San-Miguel-Ayanz, J. 2017. How can the ambitious goals for the EU's future bioeconomy be supported by sustainable and efficient wood sourcing practices? *Scandinavian Journal of Forest Research*, 32(7), 551-558.
- Sjöström, E. 1993. *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*. 2nd edition. Academic Press. 293 s. ISBN 978-0-08-092589-9.
- Smithson, M. (Ed.), Proceedings from 3rd Global conference on Polymers, plastics and composites. September 11–12, Barcelona, Spain. <https://polymers-plastics.org/>.
- Sommer, L. 2000. *Základy analytické chemie II*. Brno: Vutium, 2000, 347 s. ISBN, 8021417420
- Stewart, J. J., Akiyama, T., Chapple, C., Ralph, J., Mansfield, S. D. 2009. The effects on lignin structure of overexpression of ferulate 5-hydroxylase in hybrid poplar. *Plant physiology*, 150(2), 621-635.
- Šnévajsová, E. 2012. Chemické úpravy celulózy pro použití v polymerních kompozitech. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, bakalářská práce, 52 s.
- Šutý, L.: Výroba a vlastnosti buničín. 1.vyd. Bratislava : Alfa, 1982, 488 p.
- Thakur, V.K., Thakur, M.K., Kessler, M.R. 2017. *Handbook of Composites from Renewable Materials, Biodegradable Materials*. John Wiley & Sons, s. 688, ISBN 9781119224396.
- The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 15th Edition, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013 ISBN 978-1-84973-670-1.
- Tillman, D.A. 1981. *Wood as an energy resource*. Academic Press (University of Michigan), 252 s. ISBN 0126912602
- Smithson, M. (Ed.), Proceedings from 3rd Global conference on Polymers, plastics and composites. September 11–12, Barcelona, Spain. <https://polymers-plastics.org/>.
- Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin, N., Brosse, N., Hussin, M. H. 2020. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, 8, 392.
- Trávníček, P., Vitázek, I., Vítěz, T., Kotek, L., Junga, P. 2015. Technologie zpracování biomasy za účelem energetického využití. Monografie. Mendelova univerzita v Brně, Agronomická fakulta, 209 s. ISBN 978-80-7509-206-9
- Trofimova, N.N., Medvedeva, E. N., Ivanova, N. V., Malkov, Y. A., Babkin, V. A. 2012. *Polysaccharides from Larch Biomass*. In: Karunaratne DDN, editor. The Complex World of Polysaccharides. InTech. <https://www.intechopen.com/books/the-complex-world-of-polysaccharides/polysaccharides-from-larch-biomass>.
- Valenzuela, M. B. 2006. Batch aqueous-phase reforming of lignocellulosic biomass for hydrogen production (Master's thesis, Georgia Institute of Technology). 144 s.

- Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., Boerjarr, W. 2010. Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiology*, 153, 895–905, DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>.
- Van Loo, S., Koppejan, J. 2007. *The handbook of Biomass Combustion & Co-firing*, Earthscan publishing house, ISBN 978-1-84407-249-1, London.
- Vodrážka, Z. Biochemie. Praha: Academia, 2007, 180 s. ISBN 978-80-200-0600-4.
- Vrška, M., Šutý, Š., Jablonský, M., Vizárová, K. 2011. Lignocelulózové materiály. 1. časť: Technológia výroby buničín. Bratislava, 280 s. ISBN 978-80-227-36
- Wang, H., Gurau, G., Rodgers, R. D. 2012. Ionic liquid processing of cellulose. *Chemical Society Reviews*, 41, 1519-1537 DOI:10.1039/C2CS15311D
- Wertz, J.L., Bédoué, O., Mercier, J.P. 2010. *Cellulose science and Technology*, EPFL Press, 350 s., ISBN 978-1420066883.
- Windeisen, E., Wegener, G. 2012. *Lignin as building unit for polymers*. K. Matyjaszewski, M.I. Martin (Eds.), Polymer science: A comprehensive reference, Elsevier, Amsterdam 255-265.
- Zakzeski, J., Bruijninx, P. C., Jongerius, A. L., Weckhuysen, B. M. 2010. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews*, 110(6), 3552-3599.
- Ziobro, G.C. 1990. Origin and Nature of Kraft Colour Part 1. Role of Aromatics. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 10(2), 133–149. ISSN 0277-3813
- Zýka, J. 1988. Analytická příručka. 4. upravené vydání. Praha: SNTL, 1988, 678 s.

NORMY

- ASTM D1106-96. 2013. Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. DOI: 10.1520/D1106-96R13.
- ASTM D1107-96. 2013. Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. DOI: 10.1520/D1107-96R13.
- Seifert, K. 1956. Über ein neues Verfahren zur Schnellbestimmung Der Rein-Cellulose. *Das Papier*, 10, 301–306.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. 2012. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Lab. Anal. Proced. NREL/TP-510-42618*. 1-18. National Renewable Energy Laboratory.
- Tappi T 210 cm-03. 2003. Sampling and Testing Wood Pulp Shipments for Moisture. Georgia: Tappi Press Atlanta, 5 s. ISBN 1-930657-33-1.
- Tappi T 211 om-02. 2007. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C Georgia: Tappi Press Atlanta, 7 s. ISBN 1-930657-33-1.
- Tappi T 257 cm-02. 2012. Sampling and preparing wood for analysis. Georgia: Tappi Press Atlanta, 21 s. ISBN 1-930657-33-1.
- Wise, L. E., Murphy, M., D'Addico, A. A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 122(3), 35–43.

WEBOVÉ STRÁNKY

(dostupnost všech zdrojů ověřena na internetu 7. 10. 2024)

http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky_lipidy.html

<https://cz.vwr.com>

<https://www.p-lab.cz>

<https://cz.vwr.com/store/product/592367/mlynek-mikrojemny-mf-10-basic>

<https://www.p-lab.cz/prosevacna-laboratorni-as-200-basic-retschi>

http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky_lipidy.html

<https://www.gerhardt.de/en/know-how/analytical-methods/extraction-methods-in-fat-analysis/>

<https://www.verkon.cz/odparka-rotacni-vakuova-rvo-400/>

<https://www.thermofisher.cz/produkty/pec-mufova-l15-11-p330-1100>

<https://cs.wikipedia.org/wiki/Monosacharidy>

<https://cs.wikipedia.org/wiki/Nitrocelul%C3%B3za>

<https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/662>

<https://www.wikiskripta.eu/w/Glykogen>

<http://www1.lsbu.ac.uk/water/polysaccharides.html>

<http://www.mojechemie.cz/Biochemie:Sacharidy>

<https://futuremarketsinc.com/the-market-for-nanocellulose-in-japan/>

<https://www.upsc.se/about-upsc/news/4972-nanowood-formas-grants-an-interdisciplinary-project-placed-at-the-interface-between-wood-biology-and-material-science.html>

<http://bugs.bio.usyd.edu.au/2003A+Pmodules/graphic>

<https://www.slideshare.net/slideshow/lignin-biomass-recalcitrance/24081403>

<https://green-ecolog.com/15339247-transparent-wood-the-future-of-solar-energy-and-architecture>

<https://motorsportengineer.net/how-floor-work-boosts-performance-in-formula-1/>

www.jabrock.com

<https://www.fastechus.com/blog/pyrolysis-the-future-of-hydrogen-production>

<https://www.asb-portal.cz/architektura/rodinne-domy/blackbird-dum-s-fasadou-z-opalovaneho-dreva>

<https://tappwater.co/blogs/blog/what-activated-carbon-filters-remove>

<https://carboncredits.com/what-is-lignin-definition-uses-and-processes/>

<https://www.caredesignnews.com/interiors/nano-cellulose-vehicle-highlights-potential-of-plants/39577.article>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Nanocellulose#/media/File:Nanocellulose.JPG>

<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=23381>

<https://www.sartor.cz/clanek/13/mnoho-tvari-viskozity>

<https://cs.wikipedia.org/wiki/Celuloid>

<https://paulvandecruys.files.wordpress.com/2014/03/blog-8.jpg>

<https://www.elomatic.com/en/elomatic/expert-articles/towards-a-circular-economy-with-multiple-product-biorefineries.html>

LESYČR




Podporujeme oborové vzdělávání

Název: Chemie dřeva

Autoři: Ing. Tereza Jurczyková, PhD., prof. RNDr. František Kačík, DrSc.

Lektorovali: prof. doc. Ing. Michal Jablonský, PhD., ÚPSP, FCHPT STU v Bratislave

Vydavatel: Česká zemědělská univerzita v Praze

Schváleno ediční komisí FLD

Publikace prošla recenzním řízením.

Tisk: Tisk Kvalitně s.r.o.

Počet stran: 124

Vydání: 2. rozšířené

Rok vydání: 2025

ISBN: 978-80-213-3419-9

Vydavatel: Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchbát

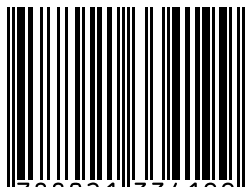
Publikace vznikla za podpory Fakulty lesnické a dřevařské.

Tisk: Tisk Kvalitně s.r.o., Petržílkova 13, 158 00 Praha 13

Chemie dřeva

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.
prof. RNDr. František Kačík, DrSc.

2025



9 788021 334199