

## Dělení vodorozpustných složek výluhu po zpracování dřeva methanolsou

L. PAVLÍČKOVÁ, M. ŠTOLBOVÁ, J. VELEK

*Ústav teoretických základů chemické techniky Československé akademie věd,  
Oddělení výzkumu dřeva, Praha*

K rozdělení ligninových podílů a jejich oddělení od ostatních aromatických i nearomatických látek obsažených ve vodorozpustné části methanol-ligninu bylo použito adsorpční chromatografie na iontoměničích a gelové filtrace.

Předpokládá se, že lignin získaný methanolsou, methanollignin [1], je směsí molekul o nestejně molekulové váze, při čemž je z největší části provázen nízkomolekulárními až vysokomolekulárními podíly sacharidového charakteru. Tyto složky, jinak obtížně oddělitelné, jsou zpravidla fyzikálně, po případě chemicky vázány a často bývá problémem jejich zařazení buď do kategorie příměsí, či látek, které se zúčastňují na stavbě ligninu, a jsou tudíž následkem heterogenity ligninu jeho nedílnou součástí.

Po izolaci je methanollignin, převážně vysokomolekulární, provázen součástmi výluhu, které mají zpravidla nižší molekulovou váhu a jsou více nebo méně rozpustné ve vodě. Tyto látky jsou zadržovány oklusi či sorpcí v množství až 50 % a ovlivňují do značné míry jeho reaktivitu.

Dosavadní pokusy o rozdělení vodorozpustného podílu methanolligninu obvyklými postupy byly neuspokojivé. Skutečnost, že jde o látky, které se liší především svou molekulovou váhou, dala podnět k provedení frakční analýzy za použití molekulárního síta (Sephadex G 25, 50, 75) [2]. Ukázalo se, že gelová filtrace umožňuje pouze hrubou frakcionaci a nemůže rozdělit aromatické látky od sacharidických složek v dostatečné míře. V této práci bylo použito předběžné frakcionace iontoměničem v cyklu  $H^+$ , Dowex 50 W [4].

### Experimentální část

#### *Kolona I*

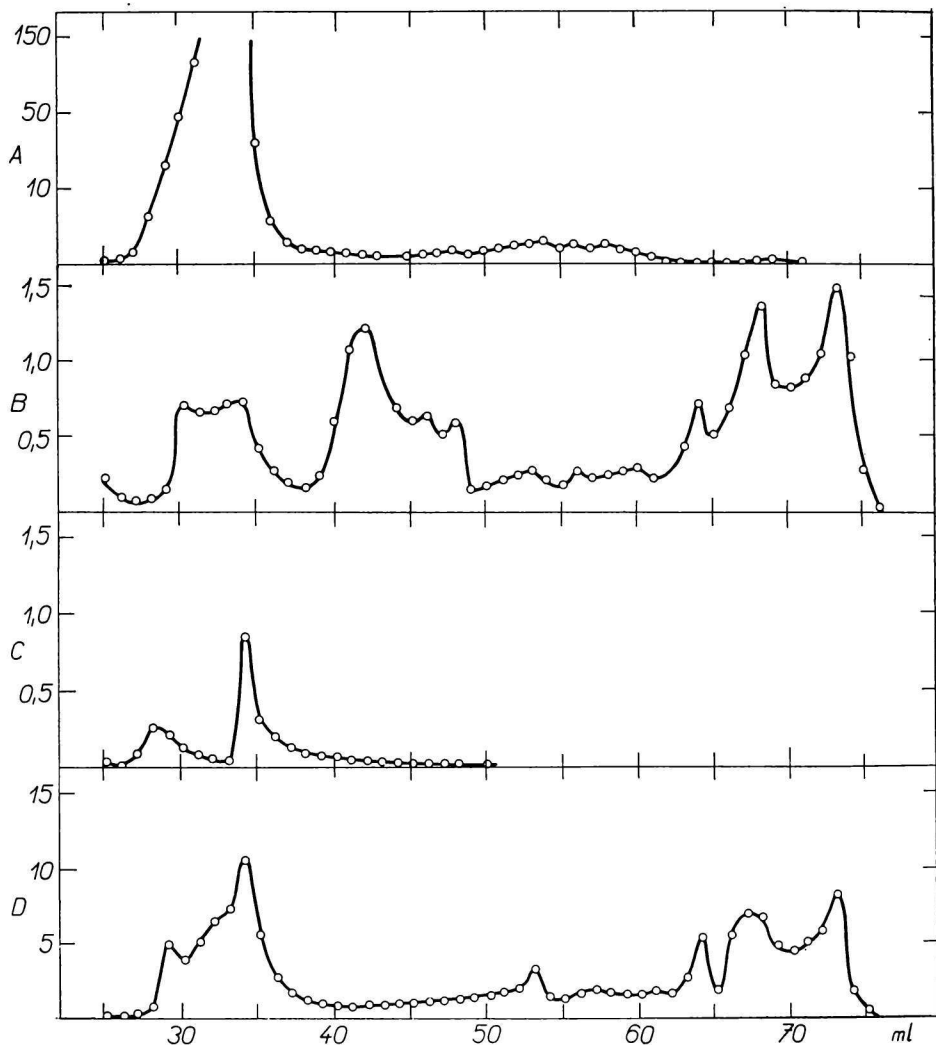
Výška 250 cm, vnitřní průměr 1 cm, náplň Dowex 50 W X2 200/400 v cyklu  $H^+$  (výrobek Fluka AG v licenci Dow Chemical Co., USA). Sloupec byl promýván vodou. Rychlost průtoku byla 0,13 ml/min.

#### *Kolona II*

Výška 250 cm, vnitřní průměr 1 cm, náplň Sephadex G 75 (výrobek Pharmacia — Uppsala, Sweden). Sloupec byl promýván vodou. Rychlost průtoku byla 0,1 ml/min.

## Vzorek I

Vodorozpuštný podíl získaný z methanolickeho výluhu. Podmínky methanolysy: modul 1 : 4, 5 hodin, 140 °C; methanolickeý varný roztok obsahoval 1,5 g SO<sub>2</sub>/l, 3 g HCOONa/l, štěpky s 18 % vlhkostí. Methanolickeý výluh z poloprovodní várky smrko- vého dřeva byl vysrážen v destilované vodě při normální teplotě za intenzivního míchání. Srážecí voda byla oddělena filtrací a filtrát zahuštěn na malý objem. Navázka vzorku na kolonu I byla 0,327 g sušiny.



Obr. 1. Eluční diagram kolony I.

A. acidita mval KOH . ml<sup>-1</sup> . 10<sup>-1</sup>; B. absorbance po reakci s trifenylnetrazoliumchloridem;  
C. absorbance při vlnové délce 280 nm; D. sušina v mg . ml<sup>-1</sup>.

*Vzorek 2*

Spojené frakce 25–48 z kolony I byly vakuově zahuštěny na malý objem.

Pro nastavení průtoku a odebírání frakcí byl použit automatický jímač frakcí s mikropumpou (výrobek Vývojové dílny ČSAV).

*Analýza*

Absorbance frakcí byly měřeny na spektrofotometru CF-4 Optica Milano při vlnové délce 280 nm. Ředění bylo 1 : 100.

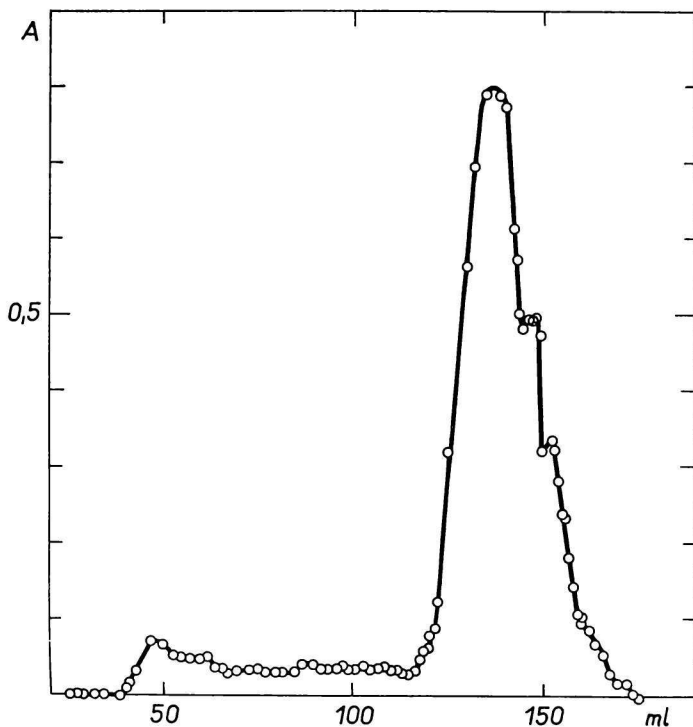
Absorbance frakcí po reakci s trifenylnitrobenzylchloridem byly měřeny na Pulfrichově fotometru (výrobek Zeiss, Jena).

Ředění bylo 1 : 150.

Acidita frakcí byla stanovena titrací standardním roztokem KOH.

**Výsledky a diskuse**

Rozdělení látek přítomných ve vodorozpustném podílu po průchodu kolonou obsahující Dowex 50 W X2 200/400 ukazuje eluční diagram na obr. 1. Z absorpč-



Obr. 2. Eluční diagram kolony II.

ní křivky měřené při vlnové délce 280 nm je zřejmé, že došlo k oddělení aromatického podílu ligninového charakteru, který se vyznačuje dvěma maximy v rozsahu frakcí 27—45, od ostatních nearomatických látek, u kterých je podle rozložení váhové křivky patrné rovněž dělení (frakce 45—78). Na rozdíl od ostatních látek aromatický podíl vykazuje podle křivky acidity silně kyselé vlastnosti. Přítomnost sacharidických složek nastiňuje vznik červeného trifenylformazanu po reakci s trifenyltetrazoliumchloridem a odlišné absorbance jednotlivých frakcí, jak vyplývá z křivky. Původní předpoklad, že použitý iontoměnič oddělí aromatický ligninový komplex, byl splněn. Došlo i k hrubé frakcionaci ostatních nearomatických složek.

Eluáty (frakce 25—48), absorbující ultrafialové světlo při vlnové délce 280 nm, byly spojeny a dále děleny gelovou filtrací na Sephadexu G 75. Frakce byly analyzovány opět měřením absorbancí při vlnové délce 280 nm. Z elučního diagramu na obr. 2 je patrné, že Sephadex G 75 je schopen rozdělit vysokomolekulární a středněmolekulární podíly (frakce 39—67 a 67—117), zatímco nízkomolekulární složky jsou jen částečně rozděleny (frakce 117—176).

Z výsledků je zřejmo, že použitým iontoměničem se dosáhlo do značné míry rozdělení vodorozpustného podílu na dvě základní složky, aromatickou a nearomatickou, a současně i hrubé frakcionace těchto složek. Gelová filtrace umožnila oddělení středněmolekulárních a vysokomolekulárních podílů aromatické složky od nízkomolekulárních, které zůstaly jen částečně rozděleny. Je zřejmé, že předběžná frakcionace iontoměniči a vhodná kombinace molekulárních sít je jednou z možností, která usnadní další studium heterogenity ligninhemicelulozového komplexu methanolligninu.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНОРАСТВОРИМЫХ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ ЭКСТРАКТА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДЕРЕВА МЕТАНОЛИЗОМ

Л. Павличкова, М. Штолбова, Й. Велек

Институт теоретических основ химической техники Чехословацкой академии наук,  
Лаборатория по изучению дерева, Прага

Для разделения лигниновых составных частей и их отделения от остальных ароматических и неароматических веществ, находящихся в воднорастворимой части метанолизата лигнина, была применена адсорбционная хроматография на ионнообменных смолах и фильтрование на гелях.

*Preložila T. Dillingarová*

TRENNUNG DER WASSERLÖSLICHEN BESTANDTEILE DER ABLAUGE  
NACH DER HOLZVERARBEITUNG DURCH METHANOLYSE

L. Pavlíčková, M. Štolbová, J. Velek

Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik,  
Abteilung Holzforschung, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Praha

Zur Verteilung der Ligninanteile und deren Absonderung von den übrigen aromatischen und nichtaromatischen Stoffen, die im wasserlöslichen Teil des Methanollignins enthalten sind, wurde die Adsorptionschromatographie auf Ionenaustauschern und die Gelfiltration verwendet.

*Preložil K. Ulrich*

## LITERATURA

1. Lohr B., *Methanolysa*. Laboratorní zpráva ÚMCH-ČSAV, 1960.
2. Porath J., Flodin P., *Nature* **183**, 1657 (1959).
3. Porath J., *Biochim. Biophys. Acta* **39**, 193 (1960).
4. Jensen W., Fremer K. E., Forss K., *Tappi* **45**, 122 (1962).

Do redakcie došlo 27. 11. 1964  
V revidovanej podobe 2. 2. 1965*Adresa autorů:**Inž. Libuše Pavlíčková, inž. Milena Štolbová, Jiří Velek, Ústav teoretických základů chemické techniky ČSAV, Oddělení výzkumu dřeva, Praha 8, Libeňský ostrov 272.*