

A FLAVONOIDOK SZEREPE A FAANYAG HŐHATÁS OKOZTA ÁTALAKULÁSAIBAN

CSONKÁNÉ RÁKOSA RITA*

THE ROLE OF FLAVONOIDS IN HEAT CAUSED CHANGES OF WOOD

Extractives occur in relative small quantities in wood, but have an important part in characterization. Flavonoids influence the thermal changes of wood. Examining thermal behaviour of flavonols it has been established that the chemical structure is in close connection with thermal stability even in case of small differences existing between flavonol homologes. The results showed that among flavonols only robinetin has chemical reaction below 200°C, which has been detected by DSC both in oxidative and inert atmosphere. Thermal analysis supported the results of colour changes well. The MALDI-MS analysis of degraded robinetin refers to dimerization. The processes provide an explanation for the colour changes due to heating.

Key words: Flavonoids, TG, DSC, Thermal stability

Bevezetés

A fa, mint természetesen megújuló kémiai forrás azért is jelentős, mert fenolos komponenseket is szintetizáló anyag. A fa 30%-a aromás lignin és más típusú aromás vegyület. Ezek hasznosítására (szemben a cellulózzal) jóval kevesebb figyelmet fordítottak. A fában levő ezen járulékos anyagok és a többi fenolos komponensek jelentősen befolyásolják a fa ellenálló képességét biotikus és abiotikus hatásokkal szemben (Sjöström 1993). A flavonoidok a sikiminsav-malonsav út kombinációjával jönnek létre az élő fa védelmi funkcióinak ellátása érdekében. Az élő fában valamilyen stressz, holt fa esetében a környezeti tényezők, a napsugárzás, hó hat a védőrendszerre (Németh és mtsai 1998). Abiotikus hatásokra a faanyagban lejátszódó legjobban meghatározható átalakulás a színváltozás, melyben a legfontosabb szerepet a lignin és a járulékos anyagok-elsősorban a flavonoidok- töltik be. A flavonoidok a fotodegradáció ellen védik a fát, a fény hatására kialakuló viszonylag stabil gyökök segítségével (Pandey 2005). Termikus kezelés hatására az egyedi faanyagok a fafaj kémiai összetételétől függően változtatják tulajdonságaikat. Előző vizsgálatainkban kimutattuk, hogy a színváltozás jellegét a faanyagban levő flavonoidok kémiai felépítése alapján lehet osztályozni (Csonkáné és Németh 1998).

Vizsgálataink célja a faanyagban előforduló jellegzetes flavonolok termikus tulajdonságainak tanulmányozása volt. Mivel a flavonolok szabad molekulaként, valamint glikozidjaik formájában egyaránt igen nagy mennyiségben fordulnak elő, vizsgáltuk a hidroxil-csoportok elhelyezkedésének és számának, valamint a 3-O-glikozid kapcsolódásának hatását a termikus stabilitásra.

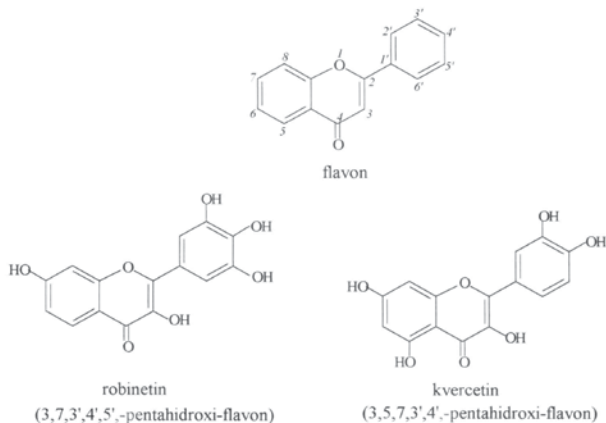
Kísérleti körülmények

A vizsgálsorozatban az egyes fafajokban jelentősebb mennyiségben előforduló flavonol vegyületeket: kvercetin és robinetin, illetve az ezekkel homológ sort képező vegyületeket (fizetin, kempferol, miricetin) és cukorszármazékait (rutin és miricitrin) vizsgáltuk (**1. ábra**). A felhasznált anyagok analitikai tisztaságú termékek voltak (Roth, Fluka).

A termoanalitikai vizsgálatokat Perkin Elmer DSC-7-es differenciál szkennig kaloriméterrel és TG-7-es termomérleggel hajtottuk végre. A méréseket 40-500°C hőmérséklet tartományban, 10, 20, 40°C/perc felfűtési sebességgel, inert és oxidatív atmoszférában végeztük. A kémiai átalakulások tisztázására a vizsgálatokat MALDI-TOF tömegspektroszkópiás valamint FTIR spektrometriás elemzéssel egészítettük ki. Az analízishez LASERMAT 2000 típusú (Finnigan)

*Csonkáné Rákosa Rita, egy. adjunktus, NyME Kémiai Intézet

tömegspektrométert használtunk. A mintákból 10⁻² mol/dm³ koncentrációjú acetonitril:víz = 70:30 v/v% összetételű oldatokat készítettünk. A spektrumokat oldatból beszárított mintáról, mátrix hozzáadása nélkül vettük fel. Az infravörös felvételeket KBr pasztillás technika alkalmazásával 450-1850 cm⁻¹ hullámhossz tartományban M-2500 típusú (MIDAC) spektrofotométerrel készítettük.



- fisetin (3,7,3',4'-tetrahydroxi-flavon)
- kempferol (3,5,7,4'-tetrahydroxi-flavon)
- miricetin (3,5,7,3',4',5'-hexahydroxi-flavon)
- rutin (5,7,3',4'-tetrahydroxi-3-O-ramnozilglükózid)
- miricitrin (5,7,3',4'5'-pentahydroxi-3-O-ramnozilid)

1. ábra. A vizsgált flavonolok és szerkezetük

1. táblázat. A kvercetin termogravimetriás adatai

	Nitrogén atmoszféra		Levegő atmoszféra	
	10 °C/perc		10 °C/perc	
Hőmérséklet intervallum (°C)	60-106	195-357	64-130	250-355
Tömegcsökkenés (%)	9,9	34,0	9,8	18,4
	40 °C/perc		40 °C/perc	
Hőmérséklet intervallum (°C)	75-109	253-364	67-115	243-350
Tömegcsökkenés (%)	4,2	29,4	5,5	26,8

2. táblázat. Flavonol vegyületek termogravimetriás adatai nitrogén atmoszférában 10°C/perc felfűtési sebességgel

	T _i (°C)	T _b (°C)	Δm (%)
kempferol	283	303	54,5
kvercetin	294	318	30,5
miricetin	312	325	21,8
fizetin	274	317	25,1
robinetin	311	321	21,0

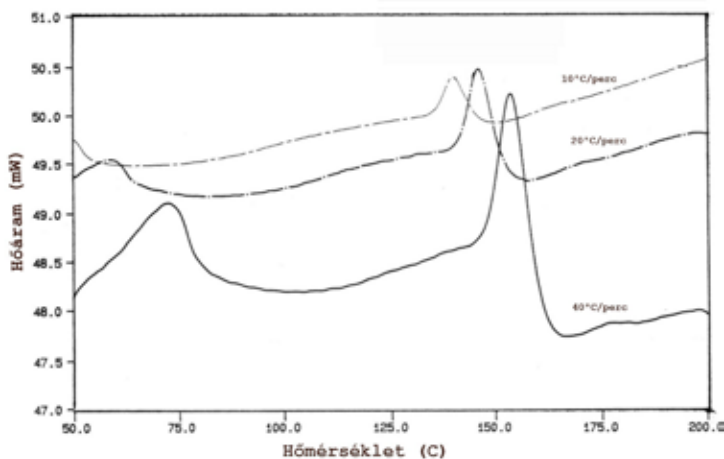
T_i: a bomlás induló hőmérséklete, T_b: a bomlás csúcshőmérséklete (derivált görbéről)
 Δm: a tömegcsökkenés mértéke

Eredmények

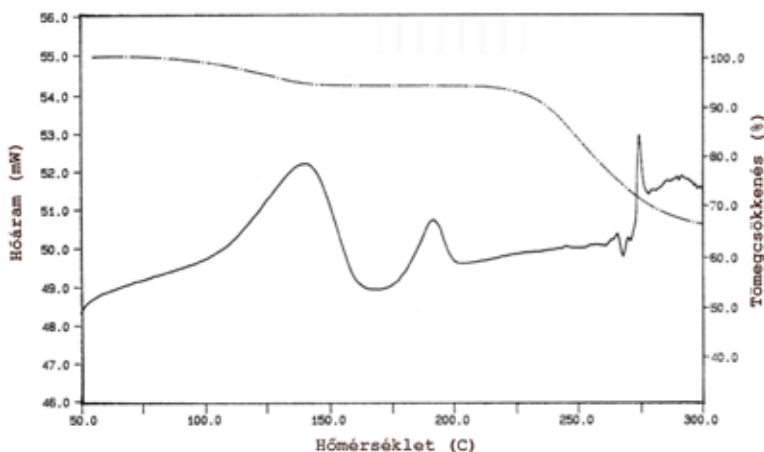
A vizsgálatokhoz a legalkalmasabb kísérleti feltétel rendszert kellett meghatározni, mert a várható hőeffektusok nagyon kicsik voltak. A hőeffektust a bemérés növelésével nem tudtuk tovább növelni, mert az anyag kismértékű szublimációja a DSC kemence elszennyeződését okozta, amely alapvonal eltolódást eredményezett. Különböző felfűtési sebességeket alkalmazva megállapítottuk, hogy növekvő felfűtési sebességgel nőtt a csúcshőmérséklet, a csúcsmagasság és a csúcsterület. Túl lassú felfűtés esetén a csúcsok mérete jelentősen csökkent (2. ábra), így vizsgálatainkhoz leggyakrabban a 40°C/perc felfűtési sebességet alkalmaztuk az analitikai gyakorlatban megszokott 5, 10°C/perc felfűtés helyett.

A gyakorlati felhasználás szempontjából a mérsékelt hőmérsékletű kezelés (200°C-ig) hatására lejátszódó folyamatok jelentősek. Az eredmények kiértékelését így elsősorban ebben a hőmérséklet tartományban végeztük el, amíg a vegyületek nem bomlanak el.

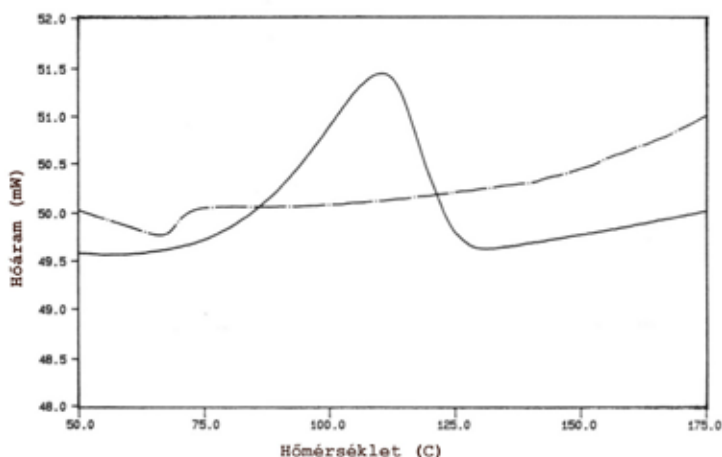
A termogravimetriás görbéket vizsgálva kvercetin esetében a tömegcsökkenés mértéke az alkalmazott gáz atmoszférától és a felfűtési sebességtől is függ (1. táblázat). Az első lépcső a víz eltávozásra, a második lépcső termikus bomlásfolyamatra utal. Robinetin esetén nem volt olyan jelentős eltérés a nitrogén illetve levegő atmoszférában különböző felfűtési sebességgel felvett görbéken. A homológ vegyületek vizsgálatá-



2. ábra. A robinetin DSC görbéje nitrogén atmoszférában 10, 20, 40°C/perc felfűtési sebességgel felvéve



3. ábra. A rutin DSC (—) és TG (- -) görbéje



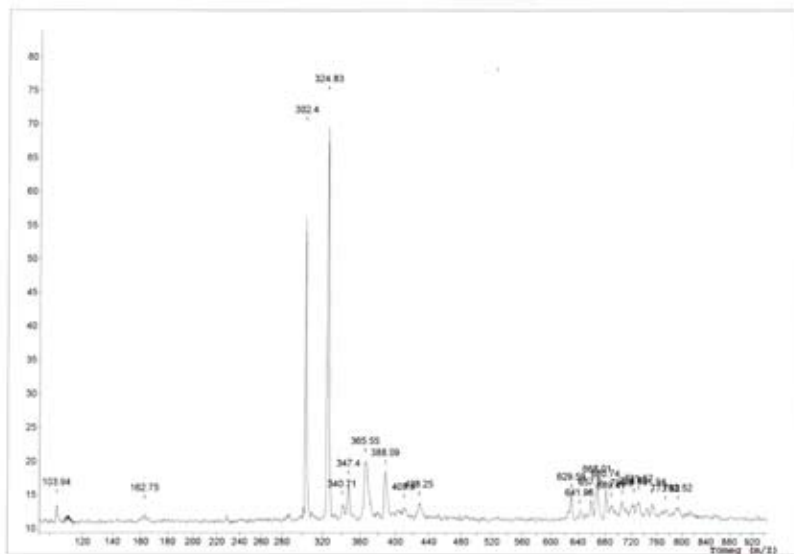
4. ábra. A kvercetin DSC görbéje 10°C/perc felfűtési (—), illetve hűtési (- -) sebességgel

val arra az eredményre jutottunk, hogy a molekula termikus stabilitása a „B” gyűrű hidroxil-csoportjainak számával nő, látszólag legstabilabb a „B” gyűrűn 3 hidroxil-csoportot tartalmazó miricetin illetve robinetin (2. táblázat), mivel bomlásuk magasabb hőmérsékleten indul, és kisebb a tömegcsökkenés mértéke.

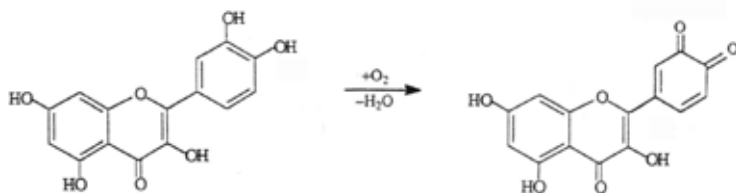
Az egymással szerkezeti izomert alkotó kvercetin és robinetin, illetve fizetin és kempferol TG görbét összehasonlítva megállapítottuk, hogy a hidroxil-csoportok elhelyezkedése is befolyásolja a molekula termikus bomlását. Hasonlóan a homológ vegyületek vizsgálatánál kapott eredményekhez, itt is érvényes az megállapítás, hogy a B-gyűrűn több hidroxil csoportot tartalmazó vegyület a termikusan stabilabb.

A rutin görbét elemezve látható, hogy kisebb hőstabilitást mutat 250°C-os bomlási csúcshőmérséklettel. A rutin és miricitrin összehasonlításából megállapítottuk, hogy a glikozidos kötésben levő szénhidrát jellege is befolyásolja a termikus stabilitást. Ezeknél a cukorszarmazékoknál egy viszonylag korán induló és hosszan elnyúló bomlást figyelhetünk meg (3. ábra).

A kvercetin DSC görbéje 110°C-nál a vízeltávozás endoterm hőeffektusát jelzi, amit a TG görbén látható tömegcsökkenés is alátámaszt. A kvercetin dihidrát formából anhidriddé alakul (Merck Index 1996). A kiértékelést jelentősen segítette a görbék deriválási lehetősége, ami azt mutatta, hogy ennél a változásnál két lépésből álló folyamatról van szó. A hűlési görbét is felvéve 70°C-nál egy másodlagos átalakulásra utaló jelet kaptunk (4. ábra). A felfűtési és hűlési görbék 10 egymást követő felvételéről megállapítottuk, hogy egy reverzibilis folyamatról van szó, az átalakulási hőik azonosak voltak. Eredményeink azt mutatták, hogy a vízeltávozáson kívül egy reverzibilis másodlagos átalakulás is lejátszódik, ami feltehetően egy kedvezőbb energetikai állapotú konformációs átmenet. Tehát a vízeltávozáson kívül egy reverzibilis másodlagos átalakulás is lejátszódik, ami feltehetően egy kedvezőbb energetikai állapotú molekula átrende-



5. ábra. H₂O-kezelt robinetin MALDI-MS spektruma



6. ábra. A kvercetin oxidációja kinonos szerkezetű vegyületté

ződés (Olejniczak és Potrzebowski 2004). 300°C felett a kvercetin megolvad, majd elbomlik (Moreira és tsai 2002, Pralhad és Rajendrakumar 2004).

Robinetin esetében 150-170°C között is található egy endoterm hőeffektus mind inert, mind oxidatív atmoszférában (2. ábra). 70°C-nál szintén molekula átrendeződés történt, 150°C-nál pedig feltehetően egy irreverzibilis polimorf átalakulás, mivel a TG görbe nem jelez tömegcsökkenést. A DSC görbe deriválásával láthatóvá válik, hogy egy összetett átalakulásról van szó. 300°C felett a robinetin bomlása figyelhető meg.

A homológ vegyületeknél a kvercetinénél tapasztalt átalakulásokat figyeltük meg. Érdekes módon a szintén három hidroxil-csoportot tartalmazó miricetin nem mutatja a robinetinre jellemző 150-170°C közötti csúcsot. A rutin DSC görbéjén 180°C-nál egy tömegcsökkenés nélküli polimorf átalakulást láthatunk (Moreira és mtsai 2002). 220°C-nál pedig megindul a vegyület bomlása a glikozidos kötés hasadásával, és egy többlépcsős bomlási folyamatot figyelhetünk meg. (3. ábra)

A bomlási folyamatok tisztázása érdekében tömegspektrométerrel vizsgáltuk a hőkezelt mintákat. Kvercetin és robinetin tömegspektrumán az eredeti molekulacsúcs kismértékű csökkenését figyeltük meg, kisebb molekulatömegű fragmentumok megjelenését detektáltuk. Azonban az oxidatív és különösen az inert atmoszférában dimerek képződése mutatható ki. Hasonló dimerizációt észleltünk a többi flavonoid homológjánál is, a robinetinhez képest azonban kisebb mértékben. (5. ábra)

Infravörös spektroszkópiás eredményekből megállapítottuk, hogy a flavonolok termikus kezelés hatására levegő atmoszférában kinoidális szerkezetű vegyületekké oxidálódnak. (6. ábra) A kinoidális szerkezet valamint az oligomerek kialakulásának következménye a jelentős színváltozás.

Összefoglalás

A különböző flavonolok termikus tulajdonságait vizsgálva megállapítottuk, hogy a kémiai szerkezet és a termikus stabilitás között szoros összefüggés van. Szembetűnő eltérés mutatkozott a két modell-vegyület, a kvercetin és robinetin termikus görbéin, annak el-

lenére, hogy azonos összegképletű vegyületekről van szó, amelyek egymás szerkezeti izomerjei. Kimutattuk, hogy a hidroxil-csoportok elhelyezkedésének és számának jelentős szerepe van. A molekula termikus stabilitása a „B” gyűrű hidroxil-csoportjainak számával nő. Az eredmények azt mutatták, hogy a flavonolok közül a robinetin esetében játszódik le kémiai reakció 200°C alatt inert és oxidatív atmoszférában, a többi vegyület esetében nem. A flavonoidok viszonylag jó termikus stabilitása a hőhatás elleni degradációt gátolja 200°C alatti hőmérsékleten. A flavonoidok gyökstabilizáló hatásuknál fogva lassítják a folyamatot.

Megállapítottuk, hogy a korábban vizsgált fotodegradációs, illetve hőigénybevétel hatására lejátszódó folyamatok azonosak. A flavonoidok hő hatására részben oxidatív degradációt szenvednek, részben polimerizálódnak, mindkét esetben színes vegyületek képződése közben. Ezt a vegyületekkel végzett MALDI-MS vizsgálataink is egyértelműen igazolták. Az eredmények magyarázatot adnak az extraktanyag tartalmú faanyag hőkezelés hatására bekövetkező gyors színváltozásra.

Irodalomjegyzék

Csonka-Rákosa, R. Németh, K. 1998: **Thermal behaviour of hardwood polyphenols**. *Proceedings of 5th EWLP* pp. 333-336, Aveiro, Portugal, August 30-Sept. 2.

Merck Index 1996: **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals**, 12th edition, Merck&CO Inc., Whitehouse Station, NJ

Moreira da Costa, E.-Barbosa Filho, J. M.-Gomes do Nascimento, T.-Macedo, R. O. 2002: **Thermal characterization of the quercetin and rutin flavonoids**. *Thermochimica Acta* 392-393. 79-84.

Németh K. 1998: **A faanyag degradációja**. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest

Németh, K.-Varga, V.-Albert, L. 1998: **Differences Between the Modification of Flavonols Caused by Stress and Abiotical Effects**. *Proceedings of 5th EWLP* pp. 341-343, Aveiro, Portugal, August 30-Sept. 2.

Olejniczak, S. – Potrzebowski, M. J. 2004: **Solid state NMR studies and density functional theory (DFT) calculations of conformers of quercetin**. *Org. Biomol. Chem.* 2: 2315-2322.

Pandey, K. K. 2005: **A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood**. *Polymer Degradation and Stability* 87. 375-379

Pizzi, A. 1994: **Advanced Wood Adhesives Technology**. Marcel-Dekler, Inc. pp. 149-217.

Pralhad, T.-Rajendrakumar, K. 2004: **Study of freeze-dried quercetin-cyclodextrin binary systems by DSC, FT-IR, X-ray diffraction and SEM analysis**. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 34. 333-339.

Sjöström, E. 1993: **Wood Chemistry-Fundamentals and Applications**. Academic Press, New York

AZ ELSŐ ÖTVEN ÉV

DALOCSA GÁBOR*

„A mult a jövőnek tükre” (Kossuth)

A fafeldolgozással és famegmunkálással foglalkozó szakágazatok ipari rendszerű tömeges termelésbe való szerveződése a XX. század közepén hazánkban is elkezdődött. Ehhez a tevékenységhez az elmélet és a szélesebb munkamegosztáson alapuló szervezetek kialakítása sürgető problémaként jelentkezett. Ide tartozott a szakágazatoknak műszaki szakképzettséggel rendelkező, az elméletet a gyakorlattal egyesíteni tudó munkavállalók ellátottságának biztosítása is.

Ebben az időszakban a faiparban mindössze nyolc – különböző szakképesítésű – mérnököt foglalkoztattak. Ezt a hiányt igyekezett pótolni a Budapesti Műszaki Egyetem mely 19 hallgatóval az 1951/52 tanévben szakirányú mérnökképzést indított. Ennek eredményeként az 1954/55 tanévben 17 végzős hallgató kapott mérnöki diplomát. A Műegyetem 1955. szeptember 8-án nyilvánított faipari mérnökké egy hallgatót, ezért a faiparnak a tulajdonképpeni mérnökellátottságát ezen időponttól számíthatjuk. Ennek ötven éve.

A kezdetektől fogva napjainkig a faipari mérnök-képzés jelentős fejlődésen, többirányú átszervezésen ment át, melynek eredményeképpen a faiparhoz tartozó szakágazatokba ma már jelentős számú mérnök eredményesen tevékenykedik. A részletesebb történeti áttekintést itt nem tartom feladatommak, csupán az első képzés befejezésével elkezdődött mérnöki munka szükségességére, és néhány eredményére kívánok

utalni. Az pedig közismert, hogy az elkezdődött mérnöki munka hatása a tudományos-műszaki fejlesztés és a gazdaság eredményeiben meghatározóak voltak, és a termelőtevékenységben ma is visszatükröződnek.

Az igény kielégítés lehetséges útja

Az ipari méretű termelés-szervezés tömeges kialakulása a faiparban is a szakmai tudás mellett mindinkább igényelte – de egyben meg is követelte – a műszaki ismeretekkel rendelkező mérnökök munkáját. Így ahhoz, hogy a faipar fejlődése lépést tartson a követelményekkel, egyre sürgetőbbé vált a szakágazatok műszaki kultúrájának megteremtése, a fokozódó igények, szükségletek kielégítése, a termelékenység növelése. Egyidejűleg a különböző szaktudományokban elért eredményeknek a famegmunkálásban történő sürgető hasznosítása is a mérnöki munka alkalmazásának elengedhetetlen feltételévé vált. Az ehhez szükséges utat az iparvezetés a faipari mérnökképzés megszervezésében látta, s ezt az utat választotta. Így történt döntés a faipari mérnökképzés első generációja egyetemi hallgatóinak beiskolázására, melyet joggal nevezhetünk az iparfejlődés későbbi meghatározójának. Ezek után az elsőként végzett hallgatók – gépészek, faipari mérnökök – kezdetől fogva a faipar fejlődését, a műszaki haladást szolgálva dolgoztak és alkottak.

* Dalocsa Gábor