

A faanyag savassága mind az élő mind a holt faszövet szempontjából alapvető fontosságú. Elsődleges szereppel bír a szöveti pH-érték meghatározásán keresztül az enzim folyamatok befolyásolásában, a közeg redoxi tulajdonságainak kialakításában. A biotikus károsítókkal szembeni védelem egyik alapvető eszközét a savas karakterű anyagok képezik.

A faanyag savassága az ipari felhasználást is sokféleképpen befolyásolja:

- Szintetikus gyanták felhasználásakor (forgácslap-, rétegelt lemez-, furnérlap gyártás) a faanyagban lévő savak (a reakcióban katalizátor szerepük miatt) alapján meghatározzák a savasságot [1].
- Cementkötésű forgácslap gyártás során az alacsony pH-érték rontja a cementkötés szilárdságát.
- A favédőszeres megkötődését meggyorsítja a magasabb savtartalom.
- A fa pH-értéke befolyásolja a festési eljárásokat.
- A magas savtartalom a fém alkatrészek korrózióját fokozza.

A vizsgálatokat - a hazai fontos gazdasági szereppel bíró fafajok közül - akác, bükk és kocsánytalan tölgyön végeztük el. Mindhárom fafaj esetében három egyedet választottunk ki, az egyedek életkora 28-110 év között volt. A vizsgált egyedek a Soproni-hegység területéről, illetve a SEFAG Rt-től származtak. A vegetációs időszak alatt a szíjácsból, illetve a gesztből származó mintákat fűrással vettük, majd a lefagyasztást követően másnap dolgoztuk fel. A mintaelőkészítés során aprított mintákból történt a savasság paramétereinek meghatározása. A savtartalmak potenciometrikus meghatározását az összes savtartalom esetén 0,1 M Na-acetátban történő áztatást, a szabad savtartalom esetén pedig desztillált vízben történő áztatást követően nyert szűrletből végeztük. Az összecukor és az összfenol meghatározáshoz, illetve a fenoloidok vizsgálatához a mintaoldatot 4:1 MeOH-H₂O extrakcióval nyertük. Az ecetsav beazonosítására GC-MS technikát, a fenoloidok elválasztásához és azonosításához vékonyréteg kromatográfiát és túlnyomásos rétegekromatográfiát alkalmaztunk.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

1. A savasság változása a vegetációs időszak alatt és a száradás során

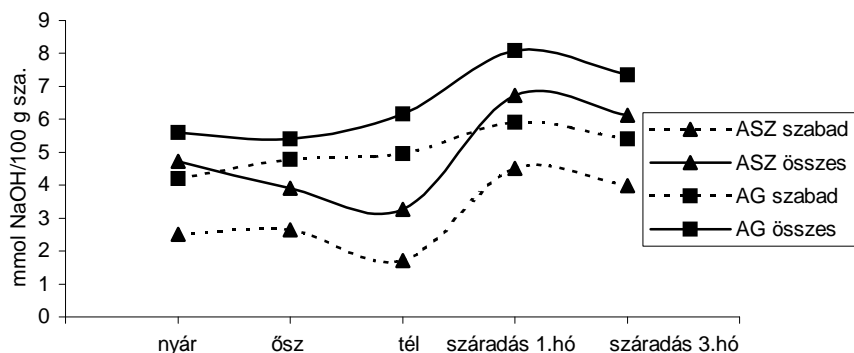
Vizsgált paraméterek: vizes extraktum pH-értéke, potenciometrikusan mérhető savtartalom (összes- és szabad savtartalom), inflexiós ponthoz tartozó pH-érték.

1.1 A különböző fafajok vizes extraktumainak pH-értékei

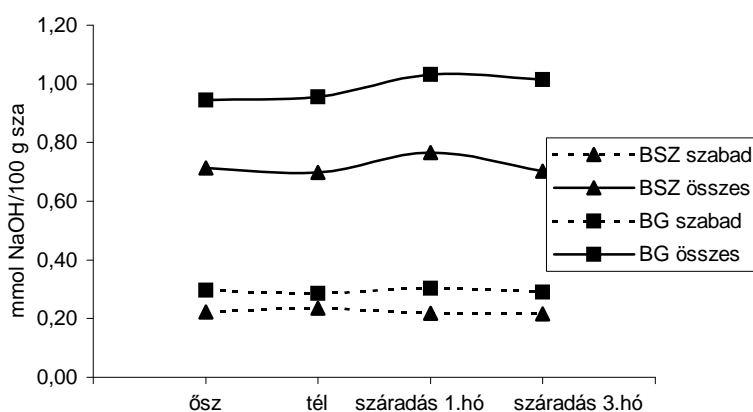
Az akác vizsgálata során 5,06 és 5,72 között, a bükk esetében 5,68-6,15, a kocsánytalan tölgy esetében pedig 3,7-5,71 között változtak a különböző vizes extraktumok pH-értékeinek átlagai. A geszt extraktum pH-értéke minden fafaj esetében alacsonyabb volt, mint a szíjács esetében mért érték, a legnagyobb különbség a kocsánytalan tölgy esetében figyelhető meg (3,7-4,15, illetve 4,96-5,71). A vegetációs időszak, illetve a száradás szignifikáns eltérést nem okoz a pH-értékben, száradás során enyhe csökkenés figyelhető meg [1,2].

1.2 A szabad és az összes savtartalom meghatározása potenciometrikus titrálással

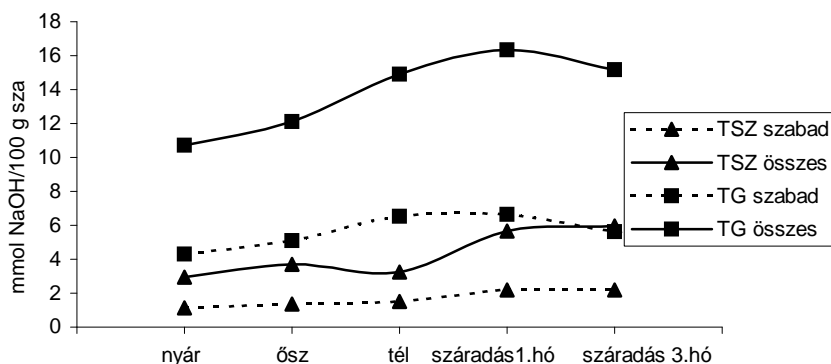
Az akác, a bükk és a kocsánytalan tölgy szabad és összes savtartalmait az 1-3. ábrák tartalmazzák.



1. ábra Az akác szabad- és összes savtartalmának átlagértékei a vegetációs időszakban és a száradás során (ASZ- akác szíjács, AG- akác geszt)



2. ábra A bükk szabad és összes savtartalmának átlagértékei a vegetációs időszakban és a száradás során (BSZ- bükk szíjács, BG- bükk geszt)



3. ábra A kocsánytalan tölgy szabad és összes savtartalmának átlagértékei a vegetációs időszakban és a száradás során (TSZ- tölgy szíjács, TG- tölgy geszt)

Az 1-3. ábrákat összehasonlítva látható, hogy a legalacsonyabb savtartalommal a bükk rendelkezik, a legmagasabb savtartalmat pedig a kocsánytalan tölgy esetében lehet mérni. Ez a megállapítás mind a szíjács, mind a geszt vonatkozásában igaz. Az élő fa szövet savtartalma alacsonyabb, mint a holt szöveté. A különbségek azonban a különböző fafajok esetében

jelentősen eltérnek. A vizsgált fajok esetében megállapítható, hogy az évszakhatás nem okoz jelentős változást a savtartalmakban, a száradás során a savtartalmak kismértékben növekedik, azonban az elvégzett varianciaanalízis nem mutatott ki szignifikáns hatást. A száradás során a kezdeti növekedést a különböző enzimek által történő hidrolízis (ecetsav felszabadulás) okozhatja, majd az idő teltével az ecetsav egy része elillan, ami a savasság enyhe csökkenését eredményezi. A vizsgálatok során megállapítható, hogy az egyes egyedek savasságra jellemző paraméterei eltérnek, a legnagyobb egyedi hatás az akácnál figyelhető meg. Ennek valószínűleg élettani okai lehetnek.

1.3 Korreláció a pH-érték és a savtartalmak között

A gyakorlat számára nagy jelentőségű, hogy a vizes extraktum pH-értékéből mennyire pontosan lehet a különböző savtartalmakra következtetni. Az I. táblázat tartalmazza a vizsgált paraméterek korrelációs együtthatóit. Megállapítható, hogy a vizsgált fajok közül a kocsánytalan tölgy esetében lehet jó megbízhatósággal következtetni a szabad és az összes savtartalomra a vizes szűrlet pH-értéke alapján. A másik két faj esetében az - egyébként evidensnek tűnő - összefüggést vélhetően más komponensek is befolyásolják.

I. táblázat A vizes extraktum pH-értéke és a savtartalmak közötti korreláció értékei

	akác	bükk	kocsánytalan tölgy
extraktum pH-érték vs szabad savtartalom	-0,52	-0,60	-0,86
extraktum pH-érték vs összes savtartalom	-0,48	-0,52	-0,94

A szabad savtartalom és az összes savtartalom között szoros összefüggés tapasztalható mindhárom faj vonatkozásában ($R = 0,74$ – akác, $R = 0,79$ – bükk és $R = 0,74$ – kocsánytalan tölgy).

Ez az alkalmazott mérési módszerek megbízhatóságát is alátámasztja.

1.4 Fenolkarbonsav tartalom meghatározása potenciometrikus végpontmeghatározással

A titrálási görbe végpontmeghatározása során az akác és a kocsánytalan tölgy minták esetén megfigyelhető egy 6-os pH-érték körüli végpont is, amit a titrálási görbe számítógépes adatfeldolgozásával számított első és második deriváltak segítségével lehet kiértékelni. A bükk esetében csak az ecetsavra utaló végpont figyelhető meg. Galluszsavval történt modellezési vizsgálatok megerősítették, hogy feltételezhetően fenolkarbonsavak okozzák a gyengén savas tartományban jelentkező végpontot [2].

II. táblázat Az akác és a kocsánytalan tölgy esetében mért fenolkarbonsav okozta savasság változása [mmol NaOH/100 g szá]

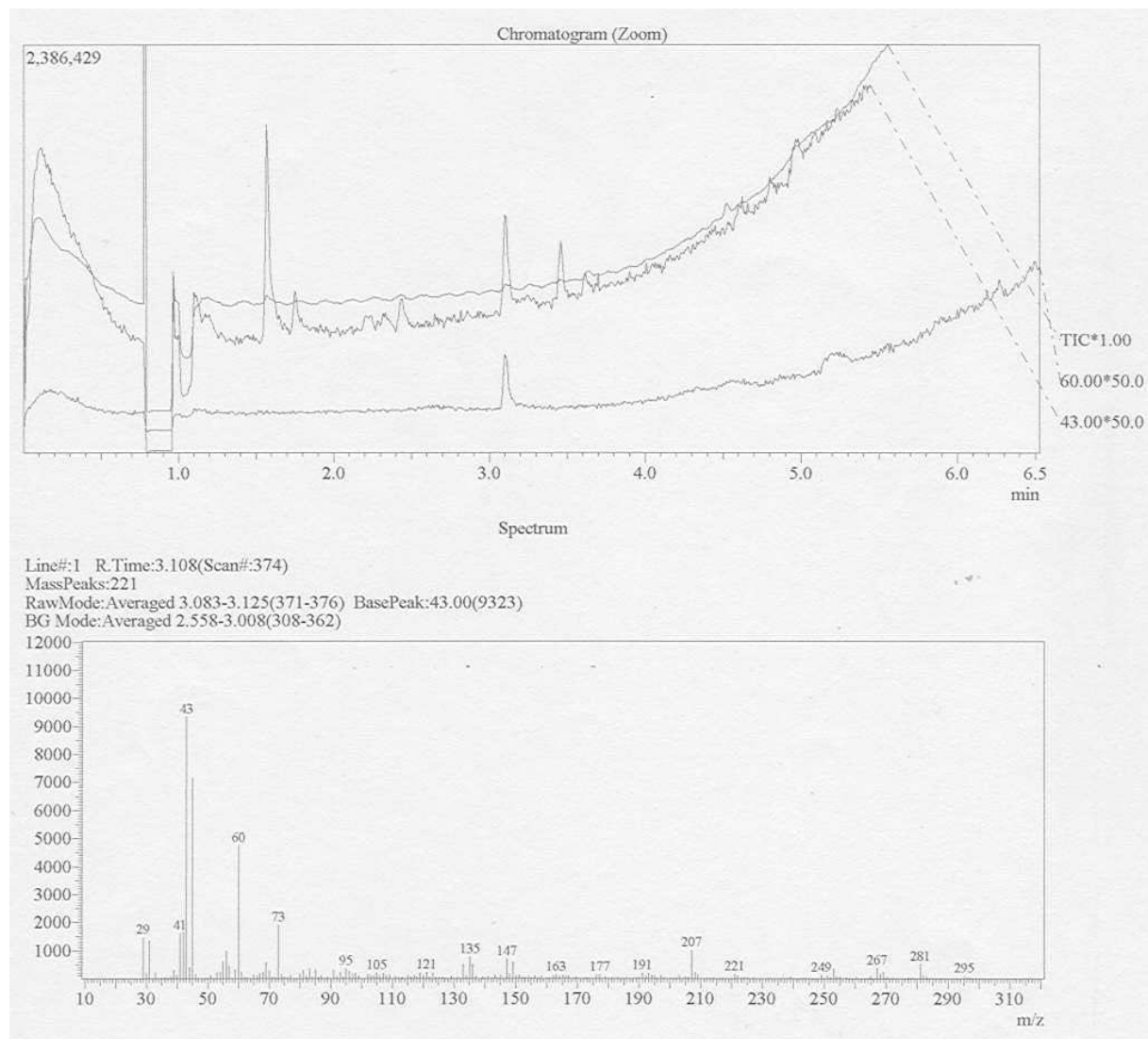
		nyár	ősz	tél	száradás 1 hó	száradás 3. hó
Akác	szíjács	0,85 ^a	0,74 ^a	0,63 ^a	1,09 ^{ab}	1,50 ^b
	geszt	0,79 ^a	0,67 ^a	0,57 ^a	0,69 ^a	1,08 ^a
Kocsánytalan tölgy	szíjács	0,37 ^a	0,28 ^a	0,36 ^a	0,58 ^b	0,56 ^b
	geszt	1,66 ^a	1,75 ^a	2,07 ^a	1,81 ^a	1,21 ^a

Az azonos sorban szereplő eltérő betűk szignifikáns különbséget jeleznek P=0,05 szinten.

A II. táblázat alapján megállapítható, hogy a fenolkarbonsavak szerepe az akác szíjács savasságának meghatározásában nagyobb mértékű, mint a geszté, ami szembetűnő, mivel a geszt savtartalma nagyobb, mint a szíjácsé. A kocsánytalan tölgy esetében a geszt szignifikánsabban nagyobb fenolkarbonsav tartalommal rendelkezik. A vegetációs időszak, illetve a száradás hatását illetően az 1.2 pontban foglaltakkal hasonló következtetések vonhatók le.

2. Ecetsav gázkromatográfiás beazonosítása

A savasságot szakirodalmi adatok alapján legnagyobb mértékben egyszerű karbonsavak okozzák, ezek közül is elsősorban az ecetsav. A potenciometrikus titrálás során kapott titrálási görbe végpontjához tartozó pH-érték jellemző a savasságot okozó anyagokra. Az akác esetében pH = 7,74, a bükk esetében a pH = 7,58, míg a kocsánytalan tölgy esetében a pH = 7,75 pH-érték figyelhető meg. Irodalmi adatok szerint ezen értékek az ecetsav titrálási végpontjához esnek közel. A kocsánytalan tölgy geszt vizes extraktumának GC-MS vizsgálata során kapott kromatogramot, illetve tömegspektrumot a 4. ábra tartalmazza.



4. ábra A kocsánytalan tölgy geszt vizes extraktumának GC kromatogramja és az ecetsav tömegspektruma

A 4. ábrán jól látható az ecetsav kromatográfiás csúcsa (3,2 min), illetve az erről a csúcsról készített tömegspektrum, amely egyértelműen az ecetsavnak felel meg. Az akác és a bükk különböző szöveteinek vizes extraktumának vizsgálatakor is hasonló eredményeket kaptunk [3].

3. Fenoloidok vizsgálata

3.1 Összfenol tartalom meghatározás

Mivel szakirodalmi adatok, illetve a saját korábbi vizsgálataink alapján a faanyag savassága összefüggésben van a fenolos anyag tartalommal, ezért a savtartalom meghatározás mellett vizsgáltuk a minták összfenol tartalmát [2].

III. táblázat Az összfenol tartalmak a döntéskor [mmol kvercetin/100 g sza]

	Akác		Bükk		Kocsánytalan tölgy	
	szíjács	geszt	szíjács	geszt	szíjács	geszt
\bar{x}	1,7767	14,1767	1,0371	2,3319	4,0064	13,1498
SD	0,6857	1,1009	0,3480	0,2830	1,3749	5,0514

A III. táblázat alapján megállapítható, hogy a vizsgált fafajok között az akác és a kocsánytalan tölgy gesztje rendelkezik a legmagasabb összfenol tartalommal, ugyanakkor a szíjács esetében kocsánytalan tölgyben figyelhető meg a legnagyobb érték.

Mivel a savtartalmak esetében hasonló tendenciák figyelhetők meg, ezért a IV. táblázatban a különböző savtartalmak és az összfenol tartalom között összefüggést tüntettük fel.

IV. táblázat A korrelációs együttható értékei a különböző savtartalmak és az összfenol tartalom között

	Akác		Bükk		Kocsánytalan tölgy	
	szabad savt.	összes savt.	szabad savt.	összes savt.	szabad savt.	összes savt.
Összfenol tartalom	0,37	0,23	0,78	0,57	0,87	0,92

Az akác esetében feltűnően alacsony értékek figyelhetők meg, ennek magyarázata további vizsgálatokat igényel.

3.2 Fenolkarbonsavak vékonyréteg kromatográfiás (TLC) meghatározása

Tanulmányoztuk a kocsánytalan tölgy, az akác és a bükk szíjácsában és gesztjében a fenolkarbonsav és fenolok minőségi és mennyiségi összetételét. Nagyteljesítményű rétegekromatográfiás (HPTLC) és túlnyomásos rétegekromatográfiás (OPLC) módszereket dolgozunk ki, illetve alkalmaztunk az egyes növényi szövetek vizsgálatára.

A kocsánytalan tölgy esetében megállapítottuk, hogy ezen fafaj szíjácsának és gesztjének fenoljai főleg fenolkarbonsav típusúak. A tölgy fenolkarbonsavjai elsősorban ellagsav és annak származékai, illetve oligomerjei; ezek mellett veszkalagin és kasztalagin is

kimutatható mint fő komponensek. A tölgy gesztjében lényegesen nagyobb mennyiségben fordulnak elő a fenti karbonsavak mint a szíjácsban.

A kocsánytalan tölgy szíjácsából a kevés fenolkarbonsav-jellegű vegyületen kívül négy, kvercetin glikozidot sikerült elválasztani. Az elválasztáshoz és azonosításhoz vékonyréteg kromatográfiát és túlnyomásos rétegekromatográfiát alkalmaztunk. A módszer előnye, hogy 366 nm-en a fenolkarbonsavak (világoskék fluoreszcencia), 436 nm-en a kvercetin-vegyületek (narancssárga fluoreszcencia) szelektíven mutathatók ki. Foszfomolibdénsavas előhívás után megállapítottuk, hogy a szíjácsban nincs, vagy csak nyomokban fordul elő a galluszsav. A kocsánytalan tölgy gesztjéből nagy mennyiségű fenolkarbonsav-jellegű vegyületen kívül szabad kvercetin mutatható ki, a glikozidok hiányoznak. A különböző hullámhosszakon történő kiértékeléssel (366, 436 nm) a fenolkarbonsavak és a kvercetin szelektíven mutatható ki egymás mellett. A kocsánytalan tölgy gesztjében galluszsav és ellagsav is található nagy mennyiségben.

Az akácból szinte teljesen hiányoznak a fenolkarbonsavak, a fő fenolos komponens a robinetin, dihidrorobinetin illetve származékai, melyek figyelemreméltóan magas koncentrációban fordulnak elő a gesztben. Az akác szíjácsa nagyon kevés fenoloidot tartalmaz. Csak nyomokban mutatható ki, vagy teljesen hiányoznak belőle a robinetin és származékai. Elsősorban fenolkarbonsav-jellegű vegyületeket tartalmaz, de csak kis mennyiségben. Ezek az eredmények teljes mértékben összhangban vannak az 1.3 pontban kapott megfigyelésekkel.

A bükkből rétegekromatográfiás eljárással (TLC) elválasztottuk és azonosítottuk a (+)-katechint és a (-)-epikatechint. Ezen komponensek (valamit származékaik) mennyisége a szíjácstól a geszt irányába monoton növekszik. A bükkből OPLC technikával elválasztottuk 5 glikozidot, melyek kvercetin illetve taxifolin glikozidok. Ezek mennyisége a szíjácstól a geszt irányába fokozatosan csökken. A bükk faanyagában csak kis számú fenolkarbonsav jellegű vegyületet tudtunk kimutatni, tehát a bükk fenoljait a fent említett flavan-3-ol-ok, és a taxifolin valamint kvercetin glikozidok teszik ki [2,4].

4. Cukortartalom meghatározás

A szakirodalmi adatok alapján feltételeztük, hogy a savas karakterű anyagok egy része kis molekulatömegű szénhidrátokból keletkezik, ezért megvizsgáltuk az összecukor tartalmat is. Az V. táblázatban látható eredményekből kitűnik, hogy a bükk összecukor tartalma a legalacsonyabb, legnagyobb cukortartalom pedig az akác gesztben mérhető.

V. táblázat Az összecukor tartalmak a döntéskor [mg/ g sza]

	Akác		Bükk		Kocsánytalan tölgy	
	szíjács	geszt	szíjács	geszt	szíjács	geszt
\bar{x}	33,86	58,97	13,89	7,08	39,18	25,26
SD	8,72	5,30	5,30	3,50	31,61	8,17

A vizsgált fajok savtartalmainak és az összecukor tartalmainak korrelációinak vizsgálata (VI. táblázat) során a legszorosabb összefüggést a bükk szíjácsban találtunk, ami megerősíti azt a feltételezést, hogy a szénhidrátok lebomlása során savas karakterű anyagok is keletkeznek. Ezzel ellentétben a többi faj esetében kapott együttható értékek alapján megállapítható, hogy nincs közvetlen összefüggés az összecukor tartalom és a savtartalmak között.

VI. táblázat A korrelációs együttható értékei a különböző savtartalmak és az összecukor tartalom között

	Akác		Bükk		Kocsánytalan tölgy	
	szabad savt.	összes savt.	szabad savt.	összes savt.	szabad savt.	összes savt.
Összcukor tartalom	-0,16	-0,36	-0,76	-0,59	0,22	0,04

5. Módszerfejlesztés

1. A potenciometrikus titrálás adatainak felhasználásával a számítógépes szimulációval illesztett görbe aszimmetrikus módszerrel történő derivált képzésével a titrálás végpontja(i) pontosabban meghatározhatók. Ennek segítségével a szabad és az összes savtartalom mellett a fenolkarbonsav tartalom is meghatározható.

2. A vékonyréteg kromatográfiás módszerfejlesztés során optimalizáltuk a szakirodalomban általánosságban megadott eluens összetételt, amelynek segítségével lehetővé vált a fenoloidokon belül a fenolkarbonsavak és az egyéb fenolos anyagok elválasztása.

6. Következtetések

A fontos gazdasági szereppel bíró magyarországi fafajok közül az akác, a bükk és a kocsánytalan tölgy savasságát vizsgálva a következők állapíthatók meg:

1. A vizsgált fafajok között a legalacsonyabb savtartalommal a bükk rendelkezik, ezt követi az akác és a legnagyobb savtartalommal a kocsánytalan tölgy. Általánosságban megállapítható, hogy a geszt esetében mind a szabad, mind az összes savtartalom magasabb értéket mutat a szíjácshoz viszonyítva. A különböző savtartalmak vegetációs időszakon belüli változását illetően megállapítható, hogy nyáron és ősszel alacsonyabb, a téli nyugalmi időszak alatt magasabb értékek figyelhetők meg, azonban ez a változás nem minden esetben szignifikáns. Az egyes egyedek savasságát jellemző paraméterek egyedi sajátyságnak foghatók fel, ezt vélhetően a fiziológiai, egészségi állapot nagymértékben befolyásolja. A száradás során az összes és a szabad savtartalom - a kezdeti emelkedést követően - lényegében csökken, ennek valószínűsíthető oka a különböző élettani és száradási folyamatok során felszabaduló ecetsav elillanása.

2. A potenciometrikus végpontmeghatározás során a szabad és az összes savtartalom mellett a fenolkarbonsav tartalom is mérhető. Az eredményeket megerősítik a vékonyréteg kromatográfiás vizsgálatok is. Ez fontos gyakorlati jelentőséggel is bír, mert egy gyors és egyszerű módszer segítségével mérhető az adott faanyag fenolkarbonsav tartalma, amit a különböző faipari technológiai folyamatokban figyelembe kell venni (pl. hordókészítés). Mivel a különböző faegyedek eltérő koncentrációban tartalmazzák a vörösbor készítéshez szükséges fontos fenoloidokat, a módszer a hordókészítés alapanyagául szolgáló faanyag előválogatására is alkalmazható.

3. Az ipari gyakorlatban a faanyag savasságát a vizes extrakció pH-értéke alapján becsülik meg. Jóllehet egy oldat pH-értéke és a savassága között valóban szoros összefüggés van, de ugyanakkor figyelembe kell venni a faanyag egyéb kémiai paramétereit is, amelyek a pH-értéket befolyásolják. A faanyag egyes ipari célokra történő felhasználásakor tehát a faanyag vizes extraktumának pH-értékét csak korlátozottan, kellő megfontolással lehet a savasság meghatározására felhasználni.

A kutatás témakörében megjelent publikációk

1. Rétfalvi, T., Hofmann, T., Visi-Rajczi, E., Takács, P., Albert, L., Markó, G. (2004). The acidity of red-heartwooded beech and its effects on the mechanical features of the chipboard. Proceedings of the 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp Riga, Latvia 547-550.
2. Rétfalvi T., Albert L., Hofmann T. (2005). Az akác és a tölgy savasságának vizsgálata. MTA Természeti Polimerek Munkabizottsága ülése. Budapest. 2005. november 24.
3. T. Rétfalvi, L. Albert, L. Tolvaj, É. Szócs (2003). Analysis of the acidity of the waste water originating at steaming of beech and black locust woods. WPP Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper. Proceedings of the International Conference „Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper” September 17-19 2003, Bratislava, Slovak Republic. 321-325.
4. Hofmann, T., Albert, T., Rétfalvi, T. (2004). Quantitative TLC analysis of (+)-catechin and (-)-epicatechin from *Fagus sylvatica* L. with and without red heartwood. Journal of Planar Chromatography, Vol. 17. September/October 2004, 350-353. IF 0,879