

Csonkáné Rákosa Rita

A FLAVONOLOK ÉS A FAANYAG TERMIKUS
ÁTALAKULÁSA

Doktori (PhD) értekezés

Témavezető:
Dr. DSc. Németh Károly
egyetemi tanár

Nyugat-Magyarországi Egyetem
Faipari Mérnöki Kar
Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori
Iskola

2005

A Ph.D értekezés tartalmi kivonata

A disszertáció a faanyagban termikus kezelés hatására lejátszódó folyamatok értelmezésére keres választ. Két kiválasztott faanyag, illetve a faextraktanyagok közül a flavonoidok jellegzetes képviselőinek vizsgálata során elért eredményeit mutatja be a szerző. A hőkezelés hatására lejátszódó fizikai jellemzők mellett, mint a színváltozás, a tömegcsökkenés, a jelenségek mögött meghúzódó kémiai átalakulásokat is vizsgálja korszerű analitikai eljárások felhasználásával.

A szerző tanulmányozta az akác, fekete nyár, továbbá az extrahált akác színváltozását a hőkezelés hőmérséklete és a kezelési idő függvényében. A színváltozásban bizonyítottan fontos szerepet játszó flavonoidok összehasonlító vizsgálatát is elvégezte, amivel rámutat, hogy a színváltozás jellegét döntően a faanyagban levő flavonoidok kémiai felépítése alapján lehet osztályozni.

Az értekezés részletesen tárgyalja a faanyagok eredeti és extrahált mintáinak, valamint a flavonolok termoanalitikai vizsgálatát. Az eredmények magyarázatot adnak a faanyag termikus kezelés során bekövetkezett változásaira és az extraktanyagok hatására is. A flavonolok összehasonlító termogravimetriás vizsgálatával a szerző bemutatja, hogy a kémiai szerkezet és a termikus stabilitás között szoros összefüggés van, még olyan kis szerkezeti eltérés esetén is, mint ami a flavonol homológoknál található.

A disszertáció fontos része a flavonolok spektrális tulajdonságainak tanulmányozása, ami a színmérési eredményeket kívánja alátámasztani. A kvercetin és robinetin oldatbeli sajátságainak vizsgálata mellett a szilikagél rétegen bekövetkező termikus degradációs folyamatokat is elemzi a szerző, ami lehetőséget ad a fafelületek színváltozásának molekuláris szinten történő értelmezésére. Az eredmények rámutatnak, hogy az eltérő kezelési hőmérsékleteken lejátszódó folyamatok különböznek egymástól, illetve a vizsgált két flavonol vegyület átalakulásának mechanizmusa sem azonos. A flavonolok tömegspektroszkópiás analízise dimerek képződését mutatja, amelyek kialakulása szintén jelentős szerepet játszik a hőhatás okozta színváltozásban.

A dolgozatban ismertetett kutatási eredmények egyes részfolyamatok tisztázásával számos új, fakémiai vonatkozású tudományos eredményre vezetett, amelyek magyarázattal szolgálnak a hőkezelt faanyag fizikai tulajdonságainak változása során lejátszódó kémiai folyamatok értelmezésére.

Thermal Changes of Flavonols and Wood

Abstract of Dissertation

The processes produced by thermal treatment in wood of robinia (*Robinia pseudoacacia L.*) and poplar (*Populus nigra L.*) have been studied in the dissertation. On the effect of heating different chemical and physical-chemical processes take place in wood, which result in the change of wood colour, too. The extent and character of discolouration depends on the type of flavonoids in wood. Flavonoids also influence the thermal changes of wood. The results showed that wood containing large amount of flavonoids decomposes at higher temperature rather than wood, which has only slight of them. The examination of the thermal behaviour of flavonols established that the chemical structure is closely related to thermal stability. Spectrophotometric analyses supported the results of colour changes well. It was proved by the two kinds of measurements methods that the processes taking place at lower and higher temperature diverge basically from one another. Mass-spectrometric measurements of heat-treated flavonols indicated dimerization. The processes provide an explanation for the colour changes of wood due to heating.

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS	3
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
II. 1. Faanyag vizsgálati módszerek	6
II. 2. A termikus átalakulások jellemzői, befolyásoló tényezők	8
II. 3. A faanyag termikus degradációja.....	12
II. 3. 1. A faanyag hőbomlása inert atmoszférában	11
II. 3. 2. A faanyag hőbomlása oxidatív atmoszférában	13
II. 3. 3. A fakomponensek és a járulékos alkotórészek szerepe a faanyag termikus degradációjában	14
II. 3. 4. A termikus degradáció kinetikája	18
II. 3. 5. A termikus kezelés hatása a fa színére	22
II. 4. A faanyag járulékos alkotórészei	23
II. 4. 1. A flavonoidok.....	24
II. 4. 2. A flavonoidok színmeghatározó szerepe.....	27
II. 4. 3. A flavonoidok spektrofotometriás jellemzése	26
II. 4. 3. 1. UV-VIS abszorpciós spektrofotometria	26
II. 4. 3. 2. Szilárd minták fényreflexiója	29
II. 4. 3. 3. Infravörös spektroszkópia	30
II. 4. 3. 4. Tömegspektrometria	30
II. 4. 4. A flavonoidok termikus sajátságai	32
III. KÍSÉRLETI MUNKA	34
III. 1. Vizsgált anyagok és vegyszerek	34
III. 2. Kísérleti körülmények	36
III. 3. Alkalmazott vizsgálati módszerek	37
IV. KUTATÁSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	38
IV. 1. Színmérés	38
IV. 1. 1. A faanyag hőkezelés hatására bekövetkező színváltozása	38
IV. 1. 2. A flavonolok színváltozásának vizsgálata	41
IV. 2. Termoanalitikai vizsgálatok	44
IV. 2. 1. A faanyag termogravimetriás vizsgálata	44
IV. 2. 2. A flavonolok termogravimetriás vizsgálata	47

IV. 2. 3. Flavonolok DSC vizsgálata	51
IV. 3. Spektrális sajátságok	56
IV. 3. 1. A faanyag reflexiós spektrumának változása hőkezelés során	56
IV. 3. 2. A kvercetin és robinetin oldatbeli sajátságainak vizsgálata	58
IV. 3. 3. A kvercetin és robinetin szilárd felületen felvett spektruma	61
IV. 3. 4. A kvercetin és robinetin MALDI-MS spektruma	69
V. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	71
IRODALOMJEGYZÉK	73
MELLÉKLETEK	

I. BEVEZETÉS

A fa, mint megújuló nyersanyagforrás a történelmi idők kezdete óta fontos szerepet tölt be az ember életében. A felhasznált famennyiség jelenleg is növekvő tendenciát mutat, melyen belül azonban az arányok jelentősen megváltoztak. A szerkezeti anyagként történő meghatározó felhasználási területen kívül, az energiahordozóként való alkalmazás jelentősége mellett, a kémiai átalakítást is igénylő termékek iránti igény jelentősen megnőtt.

A fa, mint kémiai anyagforrás azért is jelentős, mert aromás komponenseket is szintetizáló anyag. A fa alkotói kb. 30%-ban aromás lignin és más típusú aromás vegyületek, amelyek hasznosítására (szemben a cellulózzal) jóval kevesebb figyelmet fordítottak. A fában levő járulékos anyagok és többi fenolos komponensek jelentősen befolyásolják a fa ellenállóképességét biotikus és abiotikus hatásokkal szemben. A faanyag komplex átalakulásai közé tartoznak olyan a gyakorlati felhasználás szempontjából is fontos folyamatok, mint a fény és hő hatására lejátszódó degradáció, valamint a biokémiai folyamatokra bekövetkező bomlás. Az abiotikus és biotikus hatásokra a faanyagban rendkívül összetett folyamatok játszódnak le, melyek egy része az egyes komponensekre vezethető vissza, mások a komplex rendszerre jellemzőek. A főkomponensek elsődlegesen a faanyag degradációs folyamataiban, illetve a teljes lebomlásában meghatározóak. A kevésbé mélyreható kémiai átalakulásokban a vázanyagok mintegy mátrixhatást idéznek elő, és jelentős változás főleg a színező hatású extraktanyagok szerkezetében történik (NÉMETH 1998). A degradációs folyamatok elemzése kialakította a védekezési eljárások új elvi alapjait és gyakorlati megoldását.

A faanyag feldolgozása során gyakran kerül magasabb hőmérsékletre, így elsősorban szárításkor, gőzöléskor, rost- és forgácslap gyártásakor. A faanyagok hidrotermikus kezelése (gőzölés és főzés) régóta használatos a fafeldolgozásban, célja a mechanikai tulajdonságok előnyös megváltoztatása, illetve színváltozás elérése. Nem elhanyagolható hőterhelés érheti a faanyagot mechanikai megmunkálás során is. A hőmérséklet ilyen esetekben ritkán haladja meg a 200°C-ot, és a hőkezelés legtöbbször – a szárítást kivéve – viszonylag rövid ideig, maximum 1-2 óráig tart.

A faanyag felhasználása és megmunkálása során bekövetkező hő-, fény- és vegyi hatásokra összetett kémiai és fizikai-kémiai változások játszódnak le, amelyek a faanyag mechanikai tulajdonságainak megváltozása mellett színének és más fizikai jellemzőinek módosulását is eredményezik.

A faanyagot ért fizikai és kémiai effektusok együttes hatását olyan vizsgálati módszerekkel lehet nyomon követni, amelyek az összetett folyamatok egészére adnak felvilágosítást – pl. színérés (NÉMETH és FAIX 1988; NÉMETH 1988-1989, NÉMETH és VANÓ 1996) vagy az összes fenolos komponens meghatározása (ALBERT és mtsai 2003). Viszont a valóságosan reagáló és megváltozó részecskék felderítéséhez, a folyamatok részleteinek – esetleg mechanizmusának, vagy kinetikájának – tisztázásához olyan vizsgálati eljárások szükségesek, amelyek speciálisak (NÉMETH és STIPTA 2002), egyes molekulaszervezeti változások jelzésére alkalmasak (NÉMETH és mtsai 2003).

A faanyag színe a felhasználás szempontjából igen fontos jellemző. A kutatásunk kiinduló alapja az a gyakorlati tapasztalat volt, hogy egyes fák színe fény, illetve hő hatására jobban változik, másoké kevésbé. Hőkezelés hatására a faanyagban bekövetkező színváltozásról OKUYAMA és mtsai (1990), BOURGOIS és mtsai (1991), TOLVAJ és mtsai (2000), AYDIN és COLAKOGLU (2005) számoltak be.

A színüket jobban változtató fák környezeti-biológiai hatásokkal szemben ellenállóbbak. Elsődlegesen az extraktanyagok okozzák a faanyag színét, és a szín legtöbbször különböző hatásokra (napfény, hőkezelés, nedvesség, gombák) megváltozik. A színező anyagok kémiai sajátosságainak jobb megismerése hasznos tanácsot adhat abban is, hogy a fafeldolgozás során elkerülhetők legyenek a nemkívánatos színváltozások (IMAMURA 1989).

A flavonoidok a fotodegradáció ellen védik a fát, a fény hatására kialakuló viszonylag stabil gyökök segítségével (PANDEY 2005). Bizonyított, hogy a DNS-t károsító ultraibolya sugárzás kiváltja a fényabszorbeáló flavonoidok felhalmozódását a növényi test bőrszövetében (STRACK 1997). Kimutatták, hogy azok a flavonoidok a leghatékonyabb „UV-védők”, amelyeknek maximális fényelnyelése a 280-320 nm hullámhossz tartományban van (HARBORNE és WILLIAMS 2000).

SMITH és MARKHAM (1998) számos növény flavonoid-összetételének analízise során kimutatta, hogy a növényt ért UV-B sugárzás hatására növekszik a B-gyűrűn *o*-dihidroxilcsoportot tartalmazó származékok (pl. kvercetin) relatív aránya a monohidroxiflavonoidokkal szemben (pl. kempferol).

YOSHIMOTO (1989), SMITH és MARKHAM (1998) a flavonoidok funkciós csoportjai, a kettőskötések, a szubsztituensek és a fény hatására bekövetkező színváltozás közötti kapcsolatot vizsgálták. Megállapították, hogy jellemző folyamat a kinoidális átrendeződés mellett végbemenő vízkilépés és dehidrogénezés, valamint gyakran keletkeznek teljesen konjugált rendszerek. A flavonolokban fontos a 7-OH csoport jelenléte a fényabszorpcióhoz, mivel a kinoidális rész mindig ennél a funkciós csoportnál alakul ki a flavonok molekulájában, és nem a B-gyűrűnél.

A szakirodalom áttanulmányozása során megállapítottam, hogy míg a flavonoidok fény hatására történő átalakulásainak a vizsgálatára számos kutatás folyt, a hő hatására lejátszódó folyamatokra lényegesen kevesebb figyelmet fordítottak.

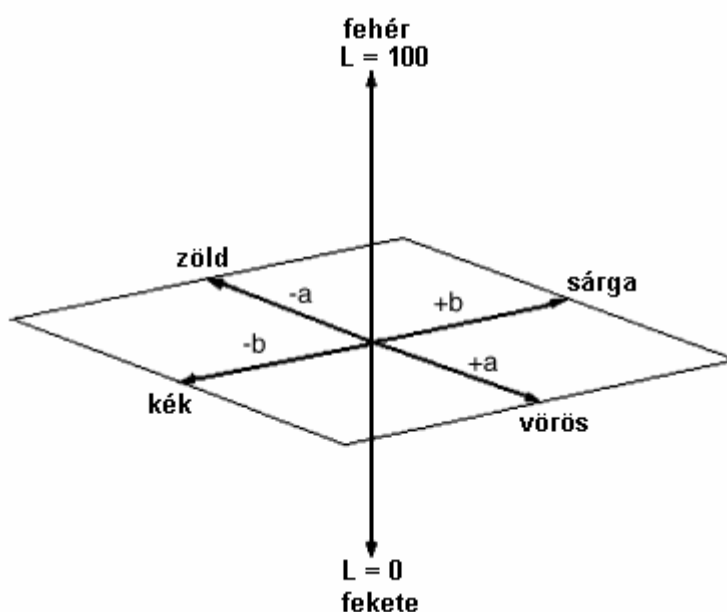
Munkám célja:

- A faanyag hőkezelése során lejátszódó folyamatok vizsgálata két modellértékű fafaj felhasználásával.
- A faanyag termikus degradációjának jellemzése a fában jelenlévő flavonoidok átalakulási folyamatainak a segítségével.
- A faanyagban előforduló jellegzetes flavonoidok termikus és spektrális tulajdonságának tanulmányozása.
- A flavonoidok termikus stabilitását befolyásoló szerkezeti tényezők (hidroxilcsoportok elhelyezkedése és száma, valamint a 3-O-glikozid kapcsolódása) felderítése.
- A degradációs folyamatok tisztázása és a kapott eredmények alátámasztása spektroszkópiás (UV-VIS, MALDI-MS) módszerekkel.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

II. 1. Faanyag vizsgálati módszerek

A faanyag színének hőkezelés hatására bekövetkező változása az egyik, vizuálisan is könnyen követhető felületi jellemző. A faanyag színe objektíven mérhető, és valamilyen színrendszerben kvantitatívan megadható. A színkülönbség megadására legáltalánosabban két rendszer terjedt el, ezek a hazánkban is elfogadott és szabványosított CIELAB($L^* a^* b^*$) és a CIELUV($L^* u^* v^*$) rendszerek. A CIELAB-rendszer faanyag esetén mindig használható, és viszonylag jó egyezést mutat a vizuális érzékeléssel (NÉMETH 1981, 1985).



1. ábra: A CIELAB színmérő rendszer (AYDIN 2005) alapján

L: a világosság, a: a színezet, b: a telítettség információhordozója

A színváltozás mértéke a faanyag fényabszorpciójában vagy reflexiójában bekövetkező különbséggel is jól kifejezhető (STIPTA, NÉMETH és MOLNÁRNÉ 2004). A faanyag a kémiai felépítés mellett a kromoforcsoportok koncentrációjától függően abszorbeálja a fényt. A fény a faanyagba csak csekély mértékben hatol be, ezért a lejátszódó folyamatok elsősorban a felület tulajdonságának átalakulását eredményezik. A modern kétsugármenetes spektrofotométerek – megfelelő feltét alkalmazásával – lehetővé teszik fafelületek UV-VIS diffúz reflexiós spektrumának felvételét is (STIPTA és mtsai 2002, MOLNÁRNÉ 2003), amellyel pontosabb ismeretek nyerhetők a lejátszott kémiai folyamatokról.

A faanyag színváltozását eredményező folyamatok feltárására az infravörös (IR) spektrofotometria általánosan használt eljárás (HON és CHANG 1984; PARK és mtsai 1996; KOSIKOVÁ és TOLVAJ 1998; KATAOKA és KIGUCHI 2001, MÜLLER és mtsai 2003). Az infravörös spektrum elsősorban kvalitatív analitikai célokat szolgál, a vizsgált anyag különböző kötéseire, atomcsoportjaira jellemző abszorpció sávokat tartalmaz.

A színváltozás közvetlenül jelzi a fafelületen megkezdődött degradációs folyamatokat. A fafelületek diffúz reflexiós infravörös spektroszkópiás vizsgálata alkalmas a bekövetkező változások nyomkövetésére (FAIX és NÉMETH 1988, 1994; TOLVAJ és FAIX 1995; BARTA és mtsai 1998; MITSUI és mtsai 2003).

Hő hatására a legtöbb anyagban, így a faanyagban is, különféle fizikai és kémiai átalakulások mennek végbe. Az átalakulás hőmérséklete az anyagra jellemző. Azokat a módszereket, amelyeknek célja az anyagban hevítés hatására bekövetkező anyagszerkezeti változások időbeli vagy hőmérséklet szerinti lefolyásának vizsgálata, termoanalitikai eljárásoknak nevezik. Ezek általános jellemzője, hogy a vizsgálati anyagból vett minta hőmérsékletét hőmérséklet-program szerint változtatják, s eközben valamilyen fizikai (fizikai-kémiai) sajátság változását követik (POKOL és SZTATISZ 2000). A fontosabb termoanalitikai módszereket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: A fontosabb termoanalitikai módszerek (POKOL és SZTATISZ 2000) alapján

Vizsgált tulajdonság	Elnevezés	Rövidítés
tömeg	termogravimetria derivatív termogravimetria	TG DTG
felszabaduló gázok mennyisége	fejlődő gáz kimutatása fejlődő gáz analízise	EGD EGA
entalpiaváltozás	differenciális termikus analízis differenciális pásztázó (scanning) kalorimetria	DTA DSC
méret	termodilatometria	TD
mechanikai tulajdonság	termomechanikai analízis dinamikus termomechanikai analízis	TMA DMA
mágneses/elektromos tulajdonság	termomagnetometria termoelektrometria	
külső megjelenés, optikai tulajdonságok	termomikroszkópia termooptometria	

II. 2. A termikus átalakulások jellemzői, befolyásoló tényezők

A termoanalitikai vizsgálatok lehetővé teszik, hogy a fát, mint komplex makromolekulás rendszert vizsgáljuk anélkül, hogy az egyes komponenseket kinyernénk, így azok, vagy a köztük fennálló kötések változást szenvednének. A faanyagban lejátszódó termikus változások a kémiai, fizikai, anatómiai felépítés – mint belső tényező – mellett többek között az alkalmazott hőmérséklettől és nyomástól, a hőkezelés idejétől, a rendszert körülvevő atmoszférától, mint külső paraméterektől is függnék (FENGEL és WEGENER 1984).

A belső tényezők közül az egyik legfontosabb, hogy a faanyag szerves anyag, a felépítő molekulák szerves vegyületek. Így a kémiai felépítés, a főkomponensek jellege, egymással való kapcsolata játszik fő szerepet a hőokozta változásokban. Jelentősen befolyásolhatják a folyamatokat a kismennyiségben jelenlevő járulékos anyagok is, így iniciálhatnak, vagy inhibeálhatnak egyes folyamatokat (NÉMETH 1998).

Hasonló hatásúak lehetnek a faanyagban eredetileg jelenlévő, vagy kezelés során bevitt szerves anyagok is (BROWNE és TANG 1963; ANTAL 1985; FONT és mtsai 1991; KLEEN és GELLERSTEDT 1995). A kationok katalitikus hatása ismeretes a fa és biomassza anyagok hőbomlása során, azonban ezt főleg a cellulóz bomlására kifejtett hatásnak tulajdonítják. Kis mennyiségű, egyszerű szerves sók hozzáadása cellulózhoz, változatos katalitikus effektusokat eredményezett. Az elszenesedett szilárd maradék mennyisége minden esetben növekedett (VÁRHEGYI és mtsai 1988a).

Fontos szerepet játszik a hőokozta átalakulásokban a faanyagban jelenlevő víz, nedvességtartalom is. A víz is katalitikus hatású, és azokat a reakcióutakat részesíti előnyben, amelyek magasabb reakcióhőt és magasabb szerves maradékot eredményeznek (PAPP és mtsai 1981; WHITE és DIETENBERGER 2001; DEMIRBAS 2004).

Befolyásolja a folyamatokat a faanyag fajlagos felülete és szemcsemérete. A porítottság, illetve az átlagos szemcseméret esetenként a DTA jel alakját módosítja. A finomabb méretű szemcsék előbb bomlanak, mint a nagyobbak, ezért a bomlás kezdeti hőmérsékletét a legkisebb méretű szemcsék szabják meg. Ha a minta szemcseeloszlása homogén, a DTA-csúcsok keskenyebbek, hegyesebbek. Heterogén szemcseösszetétel esetén viszont széthúzódnak, laposabbak lesznek (MEISEL 1986).

A mérésekhez használt minta mennyisége is meghatározó. A termikus bomlás a legkisebb anyagmennyiség mellett tökéletes, a DTG és DTA csúcsok élesebbek, a minta tökéletesen elég. A minta mennyiségének növelése hatására a DTA csúcsok hőmérséklete a magasabb hőmérsékletű tartomány felé tolódik el. Feltételezhetően ebben a folyamatban a hővezetőképesség játszik szerepet (VÁRHEGYI és mtsai 1988b).

A külső tényezők között a faanyagot körülvevő atmoszféra jellege alapvetően meghatározza a lejátszódó folyamatokat. Inert gáz alkalmazásakor az oxidációs folyamatok visszaszorulnak, inert atmoszféra a termikus bomlásfolyamatoknak kedvez (BILBAO és mtsai 1987; WEI-PING és GEOFFREY 1989; ZERIOUH és BELKBIR 1995). Oxigén, illetve levegő jelenlétében, különösen magas hőmérsékleten az oxidációs folyamatok a mérvadóak (HSHICH és RICHARDS 1989, 1990). Vízgőz mind oxidatív, mind inert gázatmoszférában a hidrolitikus folyamatokat segíti elő (ALDO 1988).

A hőokozta változásokra értelemszerűen a legjobban az alkalmazott hőmérséklet, a hőhatás ideje, illetve nem izoterm folyamatoknál a hőmérséklet-emelkedés sebessége van a legnagyobb befolyással (MEISEL 1986). Túl lassú felfűtés esetén a csúcsok mérete nagyon csökken, túl gyors hevítéskor pedig annyira megnőhet, hogy a szomszédos csúcsok összeolvadnak. Az egymás után végbemenő folyamatok jobb felbonthatóságának a lassú felfűtés kedvez (NAGIEB 1990, ZERIOUH és BELKBIR 1993).

II. 3. A faanyag termikus degradációja

A faanyag első közelítésben is három fő komponensből álló rendszer, melyből mindegyik komponens önmagában is összetett, vagy a molekulatömeg eloszlását tekintve, vagy a kémiai összetételből adódóan. Ebből következően a faanyag termikus bomlása számos egymást követő (konzekutív) és versengő (kompetitív) folyamatnak az eredője. A degradációs folyamatokat csak az egyes komponensekre jellemző és a komplex rendszernél lejátszódó átalakulások együttes ismeretében lehet helyesen értelmezni, a degradációt a kívánt irányba vinni, vagy meggátolni.

A faanyag termikus degradációja hosszú ideje kutatások kiemelt tárgya (SANDERMANN és AUGUSTIN 1963, ATREYA 1983; SHAFIZADEH 1984-1985; MILLER és BELLAN 1996; BRYDEN 1998). Jelentős különbség van az inert, illetve az oxidatív atmoszférában lejátszódó folyamatok között (HON és SHIRAISHI 1991).

A hőhatás következtében lejátszódó változások jellegzetesen hőmérsékletfüggők, adott hőmérséklet-intervallumokhoz jellemző folyamatok kapcsolhatók (NÉMETH 1998, WHITE és DIETENBERGER 2001):

- 100°C-ig a fában levő vízzel összefüggő folyamatok játszódnak le, így elsősorban a fagyás, olvadás, szorpciós folyamatok, párolgás. Ebben a hőmérséklet tartományban található a hidrogénhidas kötésben bekövetkező változásokhoz kapcsolható átalakulások, illetve az ezeket jelző másodlagos átalakulási hőmérsékletek is.
- 100-200°C között hasadnak a gyengébb kémiai kötések. Oxidatív atmoszféra esetében ebben a tartományban oxidálódnak jelentősebb mértékben a járulékos alkotórészek, a fa színének jelentős változását eredményezve. Már keletkeznek kisebb mennyiségben gázok, elsősorban szén-dioxid.
- 200-400°C között játszódik le a faanyag legintenzívebb átalakulása mind inert, mind oxidatív atmoszférában. Gyakorlatilag minden fakomponensben alapvető kémiai változások zajlanak le, jelentős mennyiségű gáz- és gőzalakú termék keletkezése közben.
- 400°C felett elsősorban szenesedési folyamatok zajlanak az eredeti kémiai struktúra teljes elbomlásával.

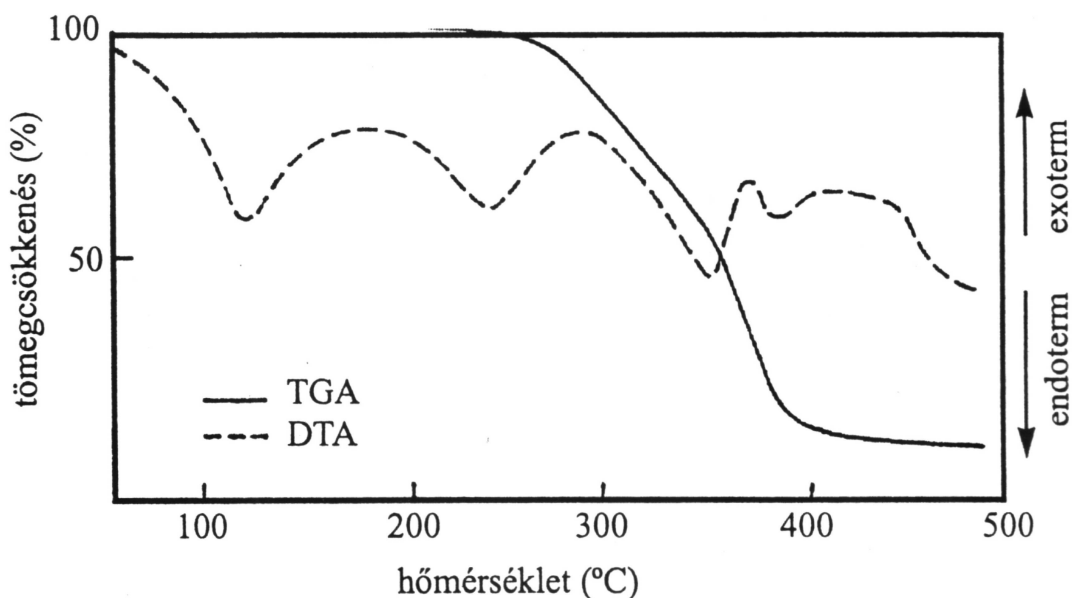
A gyakorlati felhasználás szempontjából a mérsékelt hőmérsékletű kezelés (200°C-ig) hatására lejátszódó folyamatok jelentősek. A megemelt hőmérséklet hatására megváltoznak a fa fizikai, szerkezeti és kémiai sajátosságai. Ebben a hőmérsékleti tartományban lejátszódó változásokról viszont kevesebb információ van. Az idézett munkákban túlsúlyban a magas, 200-250°C felett lejátszódó folyamatok vizsgálata és elemzése szerepel.

100-200°C között már viszonylag rövid időtartam alatt is jelentősebb változások játszódhatnak le. Ezek követésének kritikus kérdése az, hogy olyan jellemzőket kell találni, amelyek a termikus bomlással arányosak. Ez számos esetben problematikus, mivel sokszor párhuzamosan ellentétes hatású folyamatok eredménye az észlelt változás. A hőhatásra lehasadó gázok mennyiségén keresztül, vagy közvetett módszerekkel a szín, valamint fizikai-mechanikai tulajdonságok mérésével próbáltak információhoz jutni egyes szerzők (SHAFIZADEH 1985, NÉMETH és VANÓ 1996).

II. 3. 1. A faanyag hőbomlása inert atmoszférában

A faanyagban bekövetkező változások a 200-400°C-os tartományban a legintenzívebbek. Lignocellulóz anyagok termikus bomlásának jellegét erősen befolyásolja a kémiai összetétel (cellulóz, hemicellulóz és lignin tartalma) (BAKER 1978, SHAFIZADEH és BRADBURY 1979, LIPSKA-QUINN és mtsai 1985). A termikus degradációt tanulmányozva megállapították, hogy a hemicellulóz bomlik először 200-260°C között, ezt követi a cellulóz 240-350°C-os tartományban, és végül a lignin bomlása figyelhető meg 280-500°C-on (RAMIAH 1970, SHAFIZADEH és DEGROOT 1976, NGUYEN és mtsai 1981, GAO és mtsai 2005). A faanyag DTA görbéjén található endoterm és exoterm csúcsok az egyes makromolekuláris komponensek egymásra szuperponálódott csúcsaiból tevődnek össze.

HON és SHIRAISHI (1991) vizsgálatai alapján inert atmoszférában a tömegcsökkenés 220°C-on indul és viszonylag jól elkülönülő két lépésben 400°C-ig döntően le is játszódik (2. ábra). Meg kell jegyezni, hogy a szerzők nem említik meg, hogy milyen fafajt vizsgáltak, holott – ahogy ezt már az idézett publikációkban többen is leírták – a termikus bomlás jellegét befolyásolja a faanyag kémiai összetétele.



2. ábra: A faanyag termikus bomlása inert atmoszférában
(HON és SHIRAISHI 1991) alapján

A tömegcsökkenés sebessége ZERIOUH és BELKBIR (1995) vizsgálatai szerint erősen függ a kísérleti körülményektől. Az eredményeik azt mutatták, hogy az egyes komponensek bomlásának hőmérséklet tartománya a felfűtési sebességgel kismértékben változik. A bomlási tartományok átfedésbe kerülnek magasabb felfűtési sebességnél. Az egyes komponensek bomlási folyamatának elkülönítéséhez kedvezőbb a lassúbb felfűtés. A fő bomlásfolyamat endoterm, két jól definiált DTA csúccsal. Az első endoterm csúcs 250-260°C körüli induló hőmérséklettel, az egyes komponensek bomlási folyamatának elemzése alapján a hemicellulóz frakcióhoz kapcsolható. A második endoterm csúcs 355°C-os csúcshőmérséklettel a cellulóz bomlásához rendelhető (NAGIEB 1990). Az endoterm hőeffektusú folyamatot egy exoterm lépés követi 380°C-os maximummal. A folyamat tömegcsökkenéshez nem kapcsolható, az exoterm effektust a bomlástermékek polimerizációjából eredő hő okozza.

BOURGOIS és mtsai (1989) különböző hőmérsékleten 30 percig hőkezelt fenyő faminták elem analízisekor azt tapasztalták, hogy a hőmérséklet növelésével a széntartalom növekszik, míg az oxigéntartalom csökken (2. táblázat). A faanyag hidrophil karakterének drasztikus csökkenését érzékelték a pirolízis kezdeti szakaszában, ami lassan tovább csökkent, mikor a hőmérsékletet emelték. Alacsony hőmérsékleten az extraktanyagok mennyiségének csökkenését figyelték meg, amit egy éles növekedés követett 260°C-nál. A folyamatot azzal magyarázták, hogy a pirolízises reakció lejátszódott, a hemicellulóz és már a lignin molekulák is tördelődtek.

2. táblázat: *Hőkezelt és kezeletlen fenyőminták összetételének változása*

(BOURGOIS és mtsai (1989) alapján)

Hőmérséklet (°C)	Kezeletlen	240	250	260	270	290
Elemi C, %	50,98	51,14	51,93	53,78	53,57	58,08
összetétel O, %	42,80	42,70	42,18	40,66	40,67	36,40
Pentózok, %	9,61	5,93	5,90	3,10	2,54	1,40
Lignin, %	22,84	24,90	28,72	33,44	39,23	53,47
Extraktanyag, %	14,67	8,19	14,09	19,35	16,49	17,98
Nedvesség, %	10,80	5,66	4,08	3,96	3,76	3,88

A tömegcsökkenés mértékében és az endoterm csúcsok helyzetében a lignin és a járulékos anyagok is szerepet játszanak. A lignin ugyanis ha kismértékben is, de bomlik ebben a hőmérsékleti tartományban (DOMBURG és mtsai 1974). A járulékos anyagok, valamint a bevitt szerves és szervetlen anyagok a részfolyamatok befolyásolásával játszanak fontos szerepet az összetett folyamatban (NÉMETH 1998).

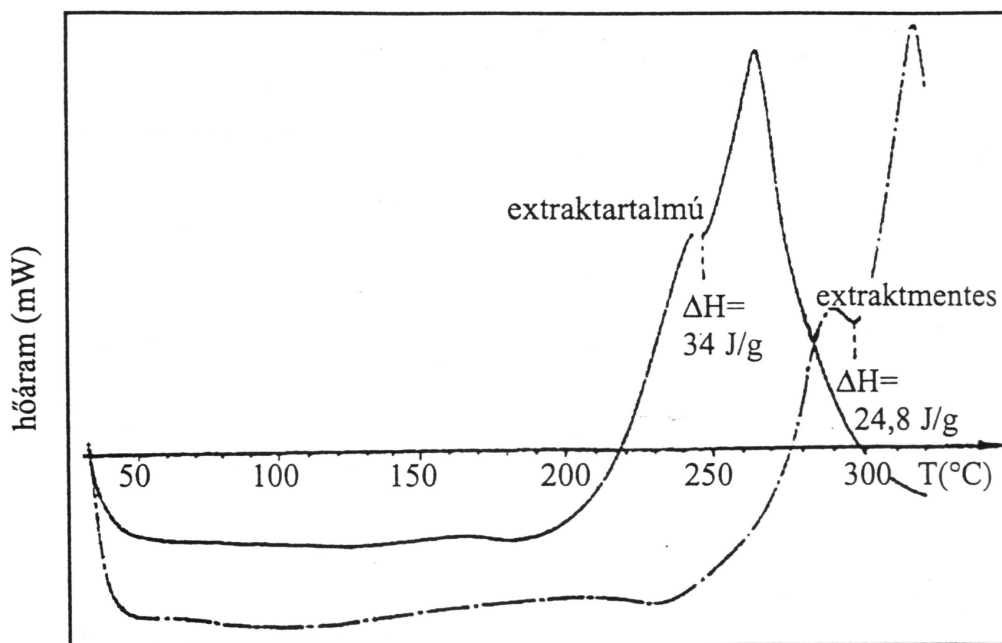
A fa termikus bomlásából származó illó anyagok analízise egy sajátos jellemzést ad a fáról, illetve a fa, mint nyersanyagról (FAIX és mtsai 1990). A faanyag levegőtől elzárt térben lejátszódó hőbomlását pirolízisnek, a folyamat ipari alkalmazását falepárlásnak nevezik. A folyamat 400°C-ig jelentős mértékben lejátszódik, miközben a fából gáznemű termékek, cseppfolyósítható anyagok és elszenesedett maradék keletkezik. Analitikai pirolízisből eredő termikus bomlás termékeit gázkromatográfiás módszerrel különítették el és tömegspektrométerrel azonosították. Ezek az analitikai eredmények hasznosak alapfokú égetési kísérleteknél, valamint az égéskésleltetők ellenőrzésénél, illetve jól használhatók különféle faanyagok jellemzésére.

II. 3. 2. A faanyag hőbomlása oxidatív atmoszférában

A faanyag oxidatív atmoszférában lejátszódó bomlása során már 200°C-ig is keletkeznek kis mennyiségben gázok, elsősorban szén-dioxid. 280°C-ig a folyamat endoterm, ami a faanyag termikus bomlására utal. E szakaszban már éghető gázok is keletkeznek, elsősorban szén-monoxid. 280°C felett indul meg az intenzív oxidatív bomlás exoterm folyamatban. A bomlás szakaszában nagymennyiségű illékony anyag, elsősorban levoglükozán keletkezik, amely oxidatív körülmények között elég (ERGÜDENLER és GHALY 1994).

PEREIRA (1992) tölgy (*Quercus suber L.*) faminták vizsgálata során megállapította, hogy a degradáció mértéke erősen függ a hőmérséklettől. A tömegcsökkenés már 200°C-on jelentős (15%) és gyorsan növekszik a hőmérséklet emelésével (27% 250°C-on, 49% 300°C-on és 62% 350°C-on) egészen az elszenesedésig.

CHOW (1971) szerint az extraktanyagok a faanyag oxidatív reakciójában folyamatot gyorsító szerepet töltenek be. BOURGOIS és munkatársainak (1989) DSC vizsgálatai is ezt támasztották alá: az exoterm csúcsok a magasabb hőmérsékletű tartományba tolódnak el extraktmentes faanyagnál, az extraktanyagok viszont katalizálják a folyamatot (3. ábra). Hőkezelés hatására az extraktanyagok közül elsősorban az aromás szerkezetűek homolitikus bomlásakor keletkező stabil gyökökön keresztül hatnak, mint antioxidánsok.



3. ábra: *Fenyő és extrahált fenyő faminta termikus bomlása oxidatív atmoszférában*
(A járulékos anyagok hatása) (BOURGOIS és mtsai 1989) alapján

Az oxidatív körülmények között végzett vizsgálati mód alapul szolgált az égésgátló szerekkel kezelt fa termikus vizsgálatának (ROWELL és mtsai 1984, WOO és SCHNIEWIND 1987, HIRATA és mtsai 1991, WHITE és DIETENBERGER 2001, GAO és mtsai 2005).

II. 3. 3. A fakomponensek és járulékos alkotórészek szerepe a faanyag termikus degradációjában

A faanyag termikus degradációjában, illetve termikus oxidációjában a fő szerepet a cellulóz tölti be mennyiségéből és a kémiai változáshoz kapcsolódó jól definiált hőeffektusából adódóan. A cellulóz bomlása a legtöbb kutató által tanulmányozott termikus reakció, mely során depolimerizáció és dehidratáció következtében illékony levoglükozán keletkezik (DOLLIMORE és HOATH 1981, PAPP és mtsai 1981, BHATNAGAR 1984, SHAFIZADEH 1985, HON és SHIRAISHI 1991, GAO és mtsai 2005).

A polióz frakció a legkevésbé áll ellen magasabb hőmérsékletnek, a faanyag termikus degradációja a hemicellulóz komponensek bomlásával indul, szerepük a fa termikus hatásokra bekövetkező változásában csekély (CHAUVETTE és mtsai 1985, DEGROOT és mtsai 1988).

A lignin is jelentősen befolyásolja a folyamatokat. A nagyobb lignintartalom a fa hővel szembeni ellenállóképességét növeli. A lignin viszonylag nagyobb hőstabilitása mellett a homolitikus bomlásakor keletkező stabil gyökök gyökakceptor jellege is befolyással van a termikus hatásra lejátszódó folyamatokra, elsősorban az oxidatív atmoszférában végbemenő reakciókra (NASSAR és MCKAY 1984; BOURGOIS 1989; SCHMIDT és mtsai 1995). A nagy szénhozammal szenesülő lignin a faanyag hővezető képességét is csökkenti, ezzel is növeli a faanyag hőstabilitását.

A járulékos alkotórészek közül az aromás szerkezetűek, elsősorban a tanninok, mérsékelt hőmérsékleten (140-190°C) stabilizálják a fát a hőhatás ellen mind oxidatív, mind inert atmoszférában (NÉMETH 1998). E komponensek is a stabil gyökképződésen keresztül hatnak, mint antioxidánsok, illetve mint a depolimerizációs folyamatok inhibitorai. A terpének, gyanták és olajok az előző vegyületcsoporttal ellentétesen viselkednek. Különösen oxidatív atmoszférában a belőlük keletkező gyökök iniciátorai az oxidatív bomlásfolyamatnak.

Meg kell jegyezni azonban, hogy a fő fakomponensek, különösen izolálva jelentősen eltérő termikus sajátságokat mutatnak (MÜLLER-HAGEDORN és mtsai 2003). Az izolált lignin termikus tulajdonságai eltérnek a fáétól (JAKAB és mtsai 1997).

II. 3. 4. A termikus degradáció kinetikája

Heterogén és homogén fázisú átalakulások, bomlások kinetikájának tanulmányozására a dinamikus termoanalitikai módszerek, elsősorban a TG, DTA, DSC használhatók. Ezekkel a módszerekkel nyert mérési adatokból – megfelelő adatgyűjtési és feldolgozási eljárással – a reakciósebességi paraméterek, mint az aktiválási energia (E_0) és a preexponenciális tényező (A) meghatározhatók a konstans felfűtési sebesség adataiból, a módosított Arrhenius egyenlet felhasználásával. A dinamikus hőprogram esetében érvényes:

$$k(T) = A \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

A kinetikai egyenlet a bomlatlan hányad és ennek deriváltja segítségével írható fel (SZÉKELY 1973):

$$w = \frac{m_t - m_\infty}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

Heterogén anyagokban, mint pl. a lignocellulóz, különböző polimer molekulák bomlanak különböző hőmérsékleten és így w_∞ (bomlatlan anyaghányad végtelen időnél) értéke nem konstans. A kinetikai modell, amelyet CABALLERO és mtsai (1995) ajánlanak feltételezi, hogy van egy maximálisan pirolizálható frakció minden egyes hőmérsékleten. A feltételezett modelljük tekintetbe veszi, hogy termikus bomlás során (heterogén anyagok esetében) nagyszámú reakció megy végbe, és egy adott hőmérsékleten csak egy adott frakció tud bomlani. A kinetikai paraméterek (A , E_0) végig változhatnak a bomlási folyamat során. Az Arrhenius egyenletet használták, és az egyenletet a következő alakban adták meg:

$$\frac{dw}{dt} = -k(w - w_\infty)^n = A \exp(-E_0/RT) (w - w_\infty)^n \quad (3)$$

Anizoterm körülmények mellett a kísérleti adatokkal egyezést kaptak, w_∞ -t konstansnak tekintették, és ez megegyezett a TG görbén végtelen időnél vett tömegcsökkenéssel. Azonban izoterm körülmények között, különböző hőmérsékleten, a bomlási tartományban különböző értékeket kaptak w_∞ -re. Megállapították, hogy ez az érték csak a végső hőmérséklettől és az anyag típusától függött, és független volt az időtől ($w_\infty = f(T)$). Ezt figyelembe véve az egyenletet a következő formában adták meg, amellyel már az izoterm és a dinamikus termogravimetriával kapott kísérleti adatokkal jól egyező eredményeket kaptak:

$$\frac{dw}{dt} = -k(w - w_\infty(T))^n \quad (4)$$

MEISEL (1986) szerint a dinamikus TG-nek számos előnye van az izoterm vizsgálattal szemben, ha a kinetikai paramétereket szeretnénk meghatározni:

- a reakció teljes hőmérséklet tartományára meghatározhatók a paraméterek,
- lényegesen kevesebb időt igényel a szükséges adatok összegyűjtése, mivel egy dinamikus kísérlet nagyszámú izoterm méréssel egyenértékű,
- a tömegcsökkenést folyamatosan regisztrálja.

SIDDHARTHA és REED (1994) megállapították, hogy a cellulóz hőbomlása összetett folyamat. Annak ellenére, hogy a cellulóz kémiai szempontból homogén anyag, egy sor konkurrens és konszekutív reakciót foglal magában. Ezek lejátszódását erősen befolyásolja a cellulóz jellege, kristályosságának mértéke, a polimerizációs fok, tisztaság. A cellulóz hőbomlásának leírására a tömegcsökkenés alapján megállapítható ún. globálkinetikát alkalmazták, mely a lejátszódó összes folyamatnak az összegeződését adja. A bomlást különböző felfűtési sebességeknél mérték, és azt tapasztalták, hogy az irodalomban közölt egyenletek csak egy felfűtési sebességnél (amelyben a paramétereket meghatározták) magyarázza meg az adatokat. Az így kapott paraméterek nem írják le a bomlást egy másik fűtési sebességnél. A cellulóz bomlásának vizsgálatánál a következő egyenletet alkalmazták:

$$dw/dt=A_0/a_2(a_1/a_2)^m \exp(-E_0/RT)f(w)^n \quad (5)$$

ahol A_0 és E_0 a hőmérséklettől független állandók,

a_1 : felfűtési sebesség, melynél A_0 és E_0 meghatározása történt,

a_2 : másik felfűtési sebesség,

m : kitevő $\sim 0,5$ körüli érték,

$f(w)^n$: a szilárd fázisú anyag átalakulási függvénye.

Különböző szilárd anyagokra is megvizsgálták ezt az egyenletet, és alkalmasnak találták.

VÁRHEGYI és munkatársai (1989) szervesen sók katalitikus hatását vizsgálták a cellulóz és hemicellulóz termikus degradációjában. A folyamatok kinetikai leírására 5 különböző matematikai modellt alkalmaztak. Megkülönböztettek egyszerű, elsőrendű reakciót; egymást követő reakciókat; kompetitív reakciókat; független párhuzamos reakciókat és két egymást követő és egy önálló független reakció kombinációját. A modellek kombinációjával leírták a különböző biomassza anyagok bomlását. Vizsgálataik alapján a szilárd fázisú szerves anyagok bomlására a legelfogadottabb közelítés az elsőrendű elemi reakciókból felépült kinetikai modell feltételezése. Másodrendű reakciók gátoltak a szilárd fázisban. Az illékony bomlástermékek jelenléte nem csökkenti a bomlásebességet a lignocellulóz anyagokban, mert a bomlástermékek nem tudják elnyomni a bomlást a minta egészében.

A legáltalánosabban alkalmazott modell anizoterm reakciók kinetikájának leírására a következő egyenlet (WENDLANDT, 1974, VÁRHEGYI és mtsai 1989, GHALY és mtsai 1994):

$$dX/dt=A \exp(-E_0/RT)(1-X)^n, \text{ ahol X:a konverzió} \quad (6)$$

WHITE és DIETENBERGER (2001) a fa pirolízisét tanulmányozva megállapították, hogy a folyamat összetett, a kinetikai paramétereket külön meghatározták az alacsony és magasabb hőmérsékleti tartományban. Mindkét szakaszra elsőrendű kinetikai rendet feltételezve, a konszekutív folyamatokra levezethető összefüggést alkalmazták:

$$dm/dt = (m_{\text{végső}} - m) \cdot [A_1 \cdot \exp(-E_1/RT) + A_2 \cdot \exp(-E_2/RT)] \quad (7)$$

Matematikai szempontból a DTG adatok kiértékelése közelítőleg azonos a TG adatok kiértékelésével. A gyakorlatban azonban könnyebb különbséget tenni egy jól egyező és egy kevésbé egyező modell között akkor, amikor a DTG görbét értékelik ki.

NÉMETH és mtsai (2003) által végzett vizsgálatok során a faanyag mérsékelt hőmérsékletű kezelésének kinetikájával is foglalkoztak. Az összetett folyamat sebességére jó közelítéssel felírható konszekutív folyamatokra levezethető exponenciális összefüggést alkalmazták, mely elsőrendű kinetikai rendet feltételezve a következő:

$$y = A k_1 / (k_2 - k_1) \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (8)$$

ahol k_1 a degradációs, k_2 pedig az azt követő oxidációs folyamat sebességi állandója. A mérési eredményekből számítógépes iterációs módszerrel az egyes hőmérsékleteken meghatározták a sebességi állandókat. Megállapították, hogy a vizsgált két fafajnál (akác- *Robinia pseudoacacia L.* és a fekete nyár- *Populus nigra L.*) a két szakaszra meghatározott sebességi állandó értékei csak a hibahatáron belül térnek el egymástól, a termikus bomlás és oxidáció sebessége a vizsgált esetekben nem fafajfüggő.

II. 3. 5. A termikus kezelés hatása a fa színére

A faanyag színváltozását okozhatják fizikai tényezők (fény sugárzás és termikus hatások), kémiai tényezők (pl. savas, bázikus anyagok, fémionok), biológiai hatások (pl. gombák), illetve mesterséges hatások (pl. pácolás). A szín nem a szerkezeti főkomponensektől függ – a cellulóz, a hemicellulóz és a lignin színtelenek vagy csaknem színtelenek –, hanem sokkal inkább a kis molekulatömegű szerves összetevőktől (MONONEN, ALVILA és PAKKANEN 2002b).

A faanyag hő hatására bekövetkező elszíneződését ebben a hőmérséklet tartományban döntően a járulékos anyagok kémiai átalakulása okozza, de a fény hatására történő színváltozáshoz hasonlóan a lignin szerepe is jelentős a folyamatban (NÉMETH 1998). A fa termikus kezelésének hatására bekövetkező színváltozásáról KOLLMANN és mtsai (1951) adtak először részletes információt. Az elszíneződés sebességét és mértékét az alkalmazott hőmérséklet határozza meg, hiszen magasabb hőmérsékleten a termikus folyamatok felgyorsulnak, így intenzívebb lesz a színváltozás. Megállapították, hogy a színváltozás mértéke a hőmérséklet növekedésével exponenciálisan nő.

BOURGOIS és mtsai (1991) vizsgálatai szerint a hőkezelés (240-310°C) hatására bekövetkező világosság csökkenést és a színeltolódást a hemicellulóz, különösen a pentozán mennyiségének csökkenése okozza.

NÉMETH (1988, 1989a, 1998) vizsgálatai alapján megállapította, hogy termikus kezelés során is a világosságváltozás adja a faanyag szempontjából a legtöbb információt, és ez az érték közelít legjobban a szubjektív színmegítélés adataihoz is. A termikus kezelés hatására bekövetkező világosságváltozás sebességére jó közelítéssel alkalmazni tudta a következő időfüggvényt:

$$\Delta L^*(t) = A [1 - \exp(-t/B)^c] + D \quad (9)$$

ahol A, B, D a folyamatot leíró időfüggvények együtthatói, c pedig a látszólagos kinetikai rend.

A környezeti atmoszféra jellege termikus kezelés esetében is befolyásolja a színinger-jellemzők alakulását. Az oxidatív atmoszféra extrakttartalomtól függetlenül a kezdeti színeltolódás sebességét csökkenti, az inert atmoszféra pedig növeli. Ez a kezelés során lejátszódó kémiai folyamatok jellegével magyarázható. Adott hőmérsékletű, illetve

meghatározott ideig tartó termikus kezelés azonos fafaj esetén azonban a környezeti atmoszféra jellegétől függetlenül közel azonos színváltozást okoz.

TOLVAJ és FAIX (1996) kutatásai szerint az akác faanyag 90°C-os gőzölése során a világosság a gőzölési idő függvényében eleinte rohamosan csökken, majd telítődést mutat. Gőzölés során az akác faanyag természetes formában előforduló inhomogén színezetének csökkenését figyelték meg (HORVÁTH-SZOVÁTI 2000, TOLVAJ és mtsai 2000). Ez a gőzölt akác ipari felhasználása szempontjából fontos tulajdonság. A homogénebb esztétikai megjelenés magasabb hőmérsékleten előbb elérhető.

A faanyag hőkezelés hatására bekövetkező átalakulásáról infravörös spektroszkópiával kapott adatok alapján megállapították, hogy a folyamat két részre osztható: egy degradációs, a karbonilcsoportok csökkenésével járó, és egy oxidációs szakaszra, melyben a karbonilcsoportok száma nő. Az oxidatív folyamatok 180-190°C feletti hőmérsékleten már rövid idő alatt túlsúlyba jutnak a degradációs folyamatokkal szemben (NÉMETH, MOLNÁRNÉ és STIPTA 2003).

NÉMETH (1989a) vizsgálatai során megfigyelte, hogy viszonylag rövid idejű termikus hatásnak kitett, igen finom felületmegmunkálású faanyagnál nedvesítési problémák jelentkeztek a korábban jól alkalmazható laktípussal. A vizsgálatok rámutattak, hogy a jelenségben a faanyag felületét ért hőhatásnak jelentős szerepe van. A termikus kezelés hatására kialakuló világosság és színezeti szög, illetve a peremszögméréssel meghatározott kritikus felületi energia közötti kapcsolat a vizsgált időtartamban lineárisnak mutatkozott.

II. 4. A faanyag járulékos alkotórészei

A makromolekulás anyagok mellett a faanyag kis molekulatömegű, rendszerint vízben vagy szerves oldószerben könnyen oldódó vegyületeket is tartalmaz, a főkomponensekhez képest viszonylag kis mennyiségben (száraz fára vonatkoztatva általában 2...10 tömegszázalék). A fából való kioldhatóságuk miatt ezeket az anyagokat összefoglaló néven extraktanyagoknak nevezik.

A járulékos anyagok kémiai felépítésük alapján több csoportra oszthatók: alkoholok, mono-, di- és oligoszacharidok, alifás savak és származékaik, zsírok és olajok, fenolok, terpének és származékaik. Ezeknek az anyagoknak a hatása a fa tulajdonságaira

más, mint a fő fakomponenseknek, elsősorban nem a mechanikai tulajdonságokat befolyásolják, hanem olyan sajátságok kialakításában vesznek részt, mint a szín, szag és tartósság, így befolyásolják a fa olyan tulajdonságait, mint ragaszthatósága, felületkezelhetősége, száríthatósága és kémiai feldolgozhatósága (NÉMETH 1997).

Az extraktanyagok minősége jelentős mértékben függ a fa családjától, nemzetségétől, fajtától és még fajtájától is (UCAR és FENGEL 1995), mivel bioszintézisük genetikailag meghatározott. A fa szerkezetében adott morfológiai helyeken található meg elsősorban, ezért az extraktanyagok egy törzsön belül is jelentős mennyiségi és minőségi különbségeket mutathatnak (HELM 2000). Általánosságban érvényes, hogy a szíjács lényegesen kisebb mennyiségben tartalmaz extraktanyagokat, mint a geszt (BURTIN és mtsai 1998). A gesztben a polifenolok nagyobb mennyiségben és magasabb molekulatömeggel találhatóak, mint a szíjácsban. A szíjács polifenoljai redukív, a geszté oxidatív típusúak (CONDE és mtsai 1995). Az értékek függenek továbbá az extraháló oldószer polaritásától (PASSIALIS és GRIGORIOU 1999), a kioldás módjától, időtartamától és a fa kivágásának időpontjától is (MONONEN, ALVILA és PAKKANEN 2002a).

A járulékos alkotórészek kémiai felépítésük alapján csoportosíthatóak (MOLNÁR 1999):

- fenolos gesztanyagok (fenolok, lignánok, flavonoidok, tanninok, sztilbének),
- gyanták és terpének,
- egyéb járulékos anyagok (cukrok, zsírok, viaszok, ciklitek, alkaloidok, szuberin).

II. 4. 1. A flavonoidok

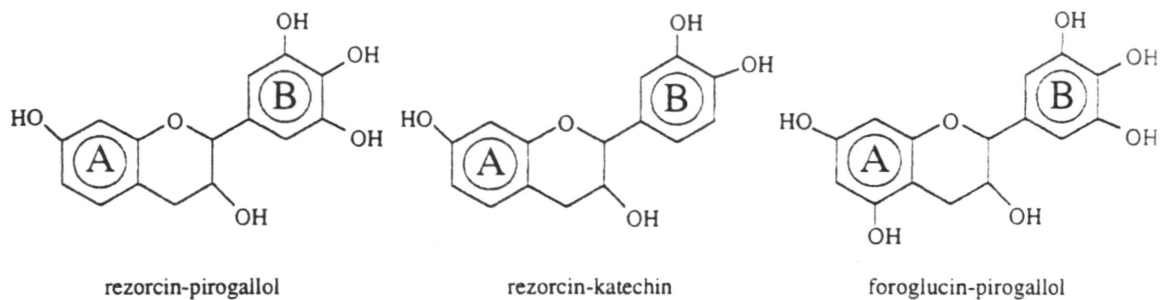
A flavonoid-kutatás eredményeit ismertető közlemények száma az 1970-es évektől kezdődően rohamos növekedést mutat. Ennek elsődleges oka, hogy többszörösére nőtt az elmúlt évek során a növényekben kimutatott, illetve izolált flavon-származékok száma. MABRY, MARKHAM és THOMAS (1970) még csak néhány száz, HARBORNE (1989) már több, mint 4000 különböző ismert flavonoidról számol be, manapság pedig 6500 körüli flavon-származékot említenek (HARBORNE és WILLIAMS 2000). A flavonoidok *in vitro* vizsgálata elsősorban arra irányul, hogy a növényekben lejátszódó különböző folyamatokat kontrollált körülmények között lehessen megfigyelni, modellezni és azokból következtetni az összetett reakciók végbemenetelére.

Az aromás, fenolos extraktumok főbb csoportjai közül a legfontosabb fenolos alkotók a flavonoidok csoportjába tartoznak. Ezek a vegyületek analóg kémiai felépítésük ellenére változatos szerkezetűek, a fa tulajdonságaira kifejtett hatásuk igen sokrétű, és a faanyag felhasználása során a sajátságok kialakításában is jelentős szerepet játszanak (SJÖSTROM 1993).

A természetes flavonoidok a magasabb rendű növények mindegyikében megtalálhatóak. A flavonoidok bioszintézisének elsődleges célja, hogy lassítsák vagy megakadályozzák a kórokozók benyomulását, amelyek a növények sejtfalának szerkezeti anyagát pusztítanak el. A sikiminsav és malonsav bioszintetikus út kombinálásával jönnek létre, szerkezetükben közös a difenil-propán váz ($C_6-C_3-C_6$). A két benzolgyűrű (A és B) egy oxigénatomot tartalmazó heterociklusos pirán- vagy pirongyűrűn (C gyűrű) keresztül kapcsolódik. Az egyes vegyületek a váz oxidáltsági fokában, illetve az egyes vegyületekben levő hidroxil- és metoxicsoport számában és elhelyezkedésében különböznek egymástól (MARBY és ULUBELEN 1980). A fákban ezek a vegyületek általában glikozidos formában vannak jelen. A flavonoidok tehát a flavonoidok aglükonjai. Az alapvázhhoz (aglükon) különböző mono- és diszacharidok kapcsolódhatnak, és a glikozidokban más-más a cukormolekulák jellege, száma és helyzete. A flavonoidok aglükonjaihoz O-glikozidos kötést rendszerint hat monoszacharid létesít: a glükóz, a galaktóz, a xilóz, a ramnóz, az arabinóz és a glükuronsav. Ezek a monoszacharidok általában piranóz formában vannak jelen. A diszacharidokban is ezek a cukormolekulák kombinálódnak. A két glükózból felépülő diszacharid a leggyakoribb, míg a két különböző cukrot tartalmazó diszacharidok közül messze a legelterjedtebb az α -D-glükózból és β -L-ramnózból felépülő rutinóz (HARBORNE és WILLIAMS 1988).

A flavonoidok általában a növényi szervezetek epidermisz sejtjeiben halmozódnak fel (SAKIHAMA és mtsai 2002).

A flavonoidok csoportosítása a difenil-propán váz szerkezete alapján oldható meg a legjobban (NÉMETH 1997). A flavonoidok csoportosíthatók a két aromás gyűrű helyettesítése alapján is. Ez különösen a reakciók szempontjából jelentős. Az első csoportba – mely a kondenzált tanninok mintegy 70 %-a – azok a vegyületek tartoznak, melyeknél az „A” helyzetű, rezorcin típusú építőkőhöz „B” helyzetben egy pirogallol típusú gyűrű kapcsolódik. Ezen kívül még rezorcin-katechin, floroglucin-pirogallol és floroglucin-katechin típusok alakulhatnak ki (4. ábra).



4. ábra: A flavonoidok csoportosítása az A- és B-gyűrű hidroxil csoportjai alapján (NÉMETH 1997)

A növényt érő biotikus és abiotikus stressz legkülönbözőbb formái (pl. ultraibolya sugárzás, erős megvilágítás, alacsony hőmérséklet, sérülés, kevés tápanyag, kórokozók behatolása) a növényben kiváltják a flavonoidok felhalmozódását. Az abiotikus stressz ugyanis előidézi az aktív oxigén fokozott keletkezését a sejten belül. A szuperoxid ($O_2^{\bullet -}$) diszproporcionálódik hidrogén-peroxiddá, amely képes keresztül diffundálni a sejt falakon, és átmeneti fémek jelenléte esetén igen veszélyes hidroxilgyök ($\bullet OH$) keletkezik belőle. Így a H_2O_2 eltávolítása elengedhetetlen a növényi sejtek oxidatív bomlásának megakadályozásához. Kimutatták, hogy a flavonoidok, elektrondonor sajátjaik révén, alkalmasak a hidrogén-peroxid megkötésére (SAKIHAMA és mtsai 2002).

Stressz hatására a flavonoidokban az enzimekatalizált folyamat eredménye kinoidális szerkezet, valamint oligomer polifenol képződés, mely fokozott biológiai védelmet biztosít. Hasonló feladatot látnak el a faanyagban jelen lévő fenolos anyagok is. A biológiai védőhatás faanyag esetében kiegészül a fény és bizonyos mértékig a hő elleni védelemmel (NÉMETH, VARGA és ALBERT 1998).

A növényvilágban azonosított közel 6500 flavonoid között a flavonolok, valamint glikozidjaik a legáltalánosabbak és a legelterjedtebbek. Képződésük kapcsolatban áll a levelekben és a fában végbemenő lignifikációs folyamatokkal is, aminek következtében a 3, 5, 7, 3' és 4' helyzetű hidroxilcsoportok jelenléte a leggyakoribb (MARKHAM 1989). A kvercetin és kempferol jelenléte egyaránt általános mind a lombos fák (pl. *Quercus robur*, *Castanea sativa*, *Juglans regia*), mind a fenyőfélék (pl. *Pinus sylvestris*, *Pseudotsuga menziesii*) faszöveti részeiben, a fizetin és a robinetin a fehérakác (*Robinia pseudoacacia*) jellegzetes flavonolja, a miricetin pedig a vörösfenyőben (*Larix decidua*) található jelentős mennyiségben. A glikozidok közül a rutin elsősorban a japánakácra (*Sophora japonica*) jellemző, míg a miricitrin a mogyoró (*Corylus avellana*) termésében fordul elő (DUKE).

3. táblázat: *Néhány természetes flavonol és flavonol-glikozid (BRUCKNER 1979)*

Név	Szubsztituensek jellege és helyzete	Op. (°C)	Szintézisét megvalósította
kempferol	5,7,4'-tri-(OH)	278	Kostanecki, 1904
fizetin	7,3',4'-tri-(OH)	330	Kostanecki, 1904
kvercetin	5,7,3',4'-tetra-(OH)	314	Kostanecki, 1904
morin	5,7,2',4'-tetra-(OH)	288	Kostanecki, 1906
robinetin	7,3',4',5'-tetra-(OH)	325*	Brass, Kranz, 1932
miricetin	5,7,3',4',5'-penta-(OH)	357*	Kalff, Robinson, 1925

* Bomlási hőmérséklet

Név	Aglükon	Glikozilcsoport jellege és helyzete	Op. (°C)	Szerkezetét felderítette
kvercitrin	kvercetin	3-ramnozil	168	Herzig, 1912
rutin	kvercetin	3-rutinozil	190	Zemplén, Gerecs, 1935
miricitrin	miricetin	3-ramnozil	198	Hattori, Hayashi, 1931

II. 4. 2. A flavonoidok színmeghatározó szerepe

Számos flavonoid meghatározza egy-egy adott fafaj színét. Az ún. színes fák extraktanyagának zöme flavonoid, illetve azok származékai. Gyakran a flavonoidok a fában szintelen, leuko formában vannak jelen, a színt úgy kell kezeléssel (oxidáció, savak-lúgok, fémionok) kialakítani (SJÖSTRÖM 1993).

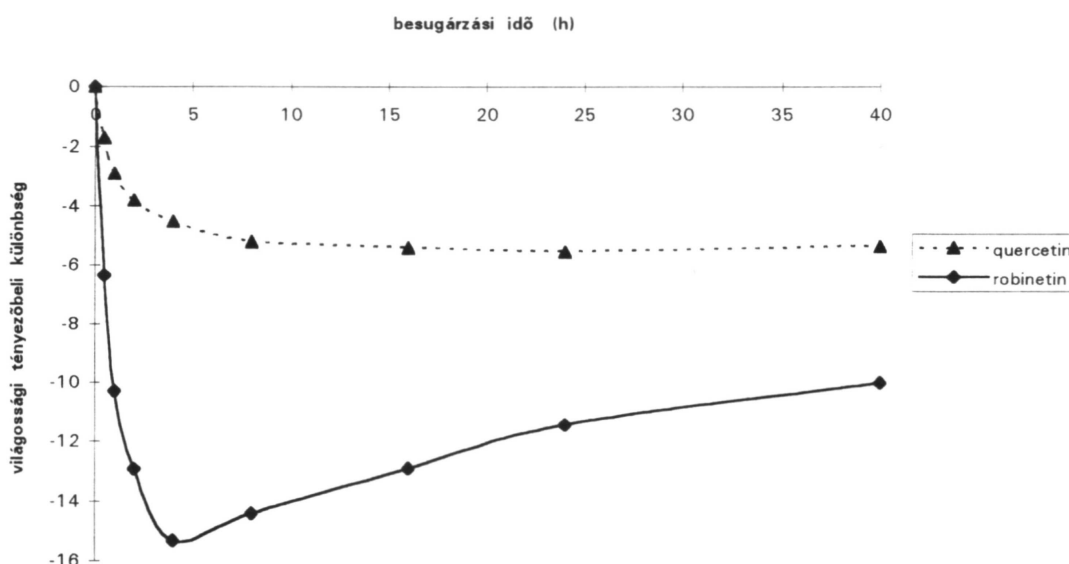
A színező anyagok kémiai sajátosságainak jobb megismerése hasznos tanácsot adhat abban is, hogy a fafeldolgozás során elkerülhetők legyenek a nemkívánatos színváltozások (IMAMURA 1989), mivel a fafelületet ért napfény, hőkezelés, illetve sav vagy bázis hatására csaknem valamennyi faanyag színváltozást mutat.

NÉMETH (1989b) a flavonoidok fotostabilizáló szerepét igazolta, rámutatva, hogy több kromoforcsoportot és -szerkezetet tartalmazó anyag alkalmazása esetében a fény hatására bekövetkező színváltozás is jelentős lesz.

A robinetin és kvercetin, mint a keményfákban előforduló két jellemző flavonol vegyület UV-fény okozta színváltozása megfelelő modellként alkalmazható a faanyag színváltozásának leírására (VARGA 1997). Az UV-besugárzás kezdetén a robinetin világossága gyorsan és jelentősen csökken. Négy órás besugárzási idő elteltével a degradációs folyamatok hatására a világosság jelentősen növekszik, mely oxidatív valamint polimerizációs folyamatok eredményeként fogható fel. Kvercetin esetében a

világosság különbség gyors csökkenése viszonylag rövid idő után állandósul (5. ábra). A „kvercetin típusú” változást olyan lombos faanyagok mutatnak, melyek extraktanyagot egyáltalán nem, vagy csak igen kis mennyiségben tartalmaznak (pl. nyár, fűz, nyír). Itt elsősorban a lignin változása játsza a főszerepet. A „robinetin típusú” változás megfelelően reprezentálja a nagy mennyiségű, jórészt színes extraktanyaggal rendelkező faanyagot (pl. akác, fekete dió, szilek). E típusú változásnál jól megfigyelhetők az UV-fény hatására végbemenő egymást követő (konszekutív), illetve párhuzamosan lejátszódó folyamatok.

A fenyőfélék fény hatására bekövetkező színváltozásának jellege általában a fotostabilizáló hatást eredményező járulékos anyagokat nem tartalmazó lombos fafajokéhoz hasonló. A fenyőfélések közül a vörösfenyő színváltozása eltér az átlagostól, extrakttartalmának megfelelően a „robinetin típusú” változást mutatja (FABICH, CSONKÁNÉ és NÉMETH 1998).



5. ábra: Kvercetin és robinetin világosság különbség változása a besugárzási idő függvényében (VANÓ 1997) alapján

Kimutatták, hogy a foto-indukált gyökök mennyisége nagyobb azokban a fákban, amelyek könnyen változtatják a színüket, mint a nem színeződő faanyagban (YOSHIMOTO 1989), ezért elsősorban a flavonoidok kémiai átalakulásának vizsgálata adhat további információt a lejátszódó folyamatokról (MOLNÁRNÉ és mtsai 2003).

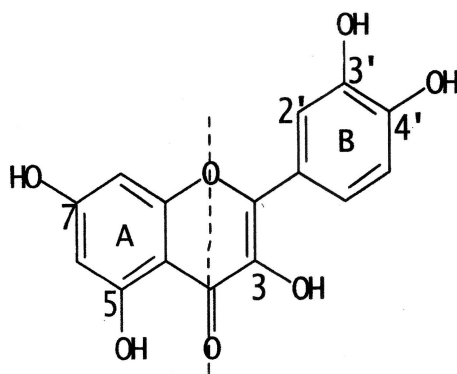
RICHTER és KÜHL (1998) szerint az akác faanyag gőzölése során a színváltozást az okozza, hogy a járulékos anyagok jelentős mennyiségben kimosódnak, illetve kémiai összetételükben megváltoznak. Konkrétan az akác gesztjében jelentős mennyiségben levő flavonoidok kémiai reakcióit említik. Az extraktanyag-tartalom színváltozásban játszott szerepére TOLVAJ és FAIX (1996) is rámutatott.

KARCHESY és mtsai (1986) azt vizsgálták, hogy a flavonoidok a fában sav hatására és enzimatis úton, a polifenoloxidáz enzim hatására oligomerekké kondenzálódnak. Az intermolekuláris kondenzáció eredményeképpen a kötés a C4-es, C6-os és C8-as helyzetű szénatom között alakul ki.

II. 4. 3. A flavonoidok spektrofotometriás jellemzése

II. 4. 3. 1. UV-VIS abszorpciós spektrofotometria

Az ultraibolya-látható abszorpciós spektrofotometria klasszikus módszere a flavonoidok vizsgálatának, mivel molekuláikban könnyen gerjeszthető kromoforcsoportok vannak jelen (aromás, delokalizált és nemkötő elektronok egyaránt megtalálhatók) (MABRY MARKHAM és THOMAS 1970). A spektrumok felvétele, a maximum és minimum hullámhosszának meghatározása egyik fontos lépése a flavonolok azonosításának, mert a szerkezethez jellemző fényelnyelési sávokat lehet hozzárendelni.



6. ábra: A kvercetin szerkezete és felosztása az I. és II. sáv szerint (MARKHAM 1982)

A flavonolok általában két jellemző abszorpciós csúcsot mutatnak. Az I. sáv (320-385 nm) a B-gyűrű cinnamoil részéhez, míg a II. sáv (240-285 nm) az A-gyűrű benzoil-csoportjához rendelhető hozzá (6. ábra). Megfigyelték, hogy a B-gyűrűn levő hidroxil-csoportok számának növekedésével az I. sáv a magasabb hullámhosszak felé tolódik el

(batokróóm eltolódás), és hatással van a II. sáv alakjára is. Az O-metil, vagy O-glikozidos kötés kialakulása az abszorpciós sávot az alacsonyabb hullámhosszak felé tolja el (hipszokróóm eltolódás) (4. táblázat).

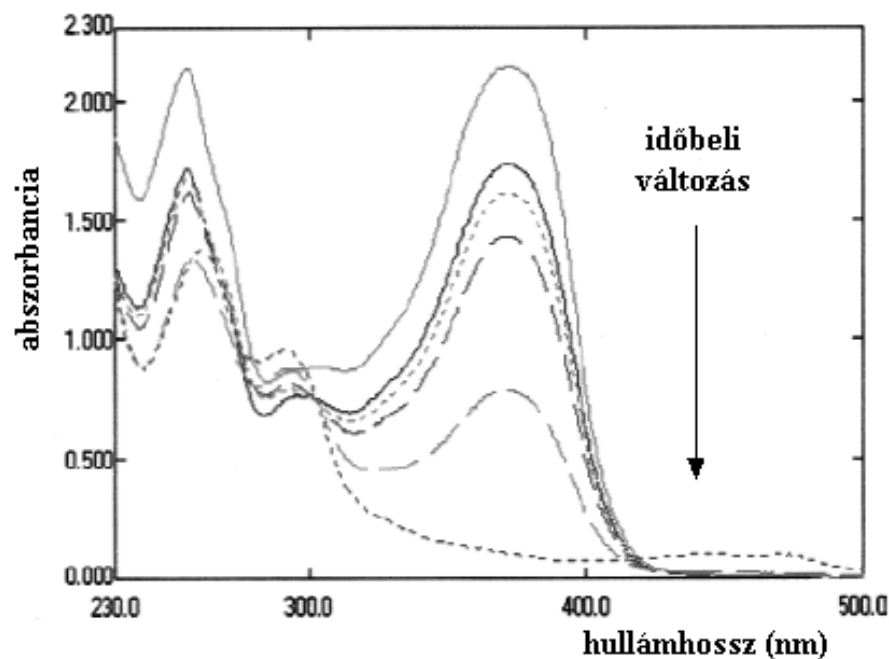
A fényelnyelési sáv eltolódásának irányából és mértékéből a kémiai kölcsönhatások során bekövetkező molekulaszervezeti átalakulásokra lehet következtetni (MOLNÁRNÉ és mtsai 2002).

4. táblázat: *Flavonolok jellemző abszorpciós maximumainak helye metanolos oldatban (MARBY, MARKHAM és THOMAS 1970) alapján*

	OH-csoportok helye	hullámhossz (nm)				
		266	294v	301v	322v	367
kempferol	3, 5, 7, 4'	266	294v		322v	367
kvercetin	3, 5, 7, 3', 4'	255	269v	301v		370
miricetin	3, 5, 7, 3', 4', 5'	254	272v	301v		374
fisetin	3, 7, 3', 4'	248	262v		319	362
robinetin	3, 7, 3', 4', 5'	252	266v		320	367
rutin	3-O-Ru, 5, 7, 3',4'	259	266v	299v		359

MOLNÁRNÉ (2003) részletesen vizsgálta a kvercetin, a robinetin és a rutin abszorpciós spektrumának változását erősen lúgos- és gyengén bázikus közegben. A kvercetin és robinetin különböző körülmények között felvett spektrumának elemzése alapján a molekulák szerkezetváltozásának valószínű útvonalát állította fel, amely tartalmazta a disszociációs lépést, mezomer és tautomer átalakulásokat, valamint az oldószer szolvólízisét.

MAKRIS és ROSSITER (2000) a kvercetin és rutin abszorpciós spektrumából (gyengén lúgos közegben, foszfát puffer jelenlétében felvéve) megállapították, hogy lúgos közeg és magas hőmérséklet hatására a flavonoidok szerkezete teljes mértékben módosul (7. ábra). A keletkező anyagokat kromatográfiás (HPLC) és tömegspektrometriás vizsgálatnak vetették alá. A szerzők a kvercetin és a rutin fő bomlási termékének egyaránt a 3,4-dihidroxi-benzoésavat ($\lambda_{\max} = 258$ és 292 nm) azonosították, azonban a keletkező anyagok jelentősen eltérő összetétele miatt a lejátszódó reakciók különbözőségét állapították meg.



7. ábra: A kvercetin bomlásának folyamata pH = 8,0 foszfát pufferben, 97 °C-on az idő függvényében (MAKRIS és ROSSITER 2000) alapján

BURDA és OLESZEK (2001) spektrofotometriás módszerrel mérték a flavonoidok gátló hatását a β -karotin és a linolsav hő hatására bekövetkező oxidációjára, valamint a metanolos oldatban szabad gyökök (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) által kiváltott oxidáció mértékét.

Az oxidációs folyamatok gyorskinetikai vizsgálata, illetve a spektrális változások nyomon követése és a keletkező termékek azonosítása lehetővé teszi annak megállapítását, hogy a kémiai vagy enzimatis oxidációban a flavonoid molekulák szerkezetében milyen változások következnek be, illetve milyen molekulaszerkezet esetén várható nagyobb reakciókészség. Megállapították, hogy mind a kémiai, mind az enzimek által katalizált oxidációban fontos szerepe van a 4-oxo- és a 3',4'-dihidroxilcsoportnak, a 2C-3C közötti kettőskötésnek, valamint a 3- és 5-hidroxilcsoportok által kialakított hidrogénkötésnek (RICE-EVANS és mtsai 1996, 1998; JOVANOVIC és mtsai 1996; KHULMANN és mtsai 1998).

II. 4. 3. 2. Szilárd minták fényreflexiója

A reflexiós spektrumok szoros korrelációban vannak az oldatfázisban felvett abszorpciós spektrumokkal, ami a bomlástermékek szerkezet-felderítésében nagy jelentőségű. Jól alkalmazható a technika a flavonoidok fény hatására bekövetkező degradációjának vizsgálata során (MOLNÁRNÉ és NÉMETH 2003, SMITH és mtsai 2000).

A flavonoidok szilárd felületen mutatott spektrális sajátosságai jobban hasonlítanak a fafelületen tapasztalható tulajdonságokhoz.

MOLNÁRNÉ (2003) vizsgálta a kvercetin és robinetin szilárd felületen fény hatására bekövetkező fotodegradációját. Megállapította, hogy már 30 perces fényhatás is jelentősen csökkentette a kvercetin jellemző fényelnyelési csúcsait. Két órás fényhatás pedig olyan szerkezeti változást idézett elő, amely az aromás gyűrűkre jellemző maximumok nélküli, csaknem lineárisan emelkedő abszorpciót eredményezett. A fényhatásnak kitett robinetin spektrumán a fényelnyelés csökkenés olyan jelentős mértékű volt, hogy az abszorpciós csúcs már 30 perc után nem detektálható, és 2 óra alatt lineárisan növekvő elnyelési görbévé alakul a teljes spektrum. Vizsgálatai azt mutatták, hogy a kialakuló kinoidális molekulaszervezet csak időleges, már nagyon rövid fényhatásra a flavonoidok teljes bomlása következik be.

SMITH és mtsai (2000) vizsgálatai szerint cellulóz rétegen a kvercetin széles, kb. 400 nm-ig kiterjedő fényelnyelési sávot mutat, ennek következtében a reflexió a látható tartományba tolódik el, sárgább színt eredményez. A kvercetin reflexiós spektrofotometriás vizsgálatából megállapították, hogy a szabad 3-OH-csoport jelenléte meghatározó a fotostabilitás szempontjából, mivel annak oxigénnel szembeni reaktivitása lehetővé teszi a flavonoidok fotooxidációját.

GARCIA és mtsai (1993) szilikagél, cellulóz és poliamid rétegeken 12-féle flavonoidot – köztük a kvercetint és robinetint – kromatografáltak. Megadták a metanolos oldatban, illetve az egyes rétegeken mért fényelnyelési maximumok helyét (5. táblázat).

5. táblázat: A kvercetin és robinetin abszorpciós maximumainak hullámhossza

(GARCIA és mtsai 1993) alapján

	metanolban		szilikagél rétegen		cellulóz rétegen		poliamid rétegen	
	λ (nm)							
kvercetin	255	370	262	372	260	380	265	385
robinetin	252	367	260	370	260	375	262	382

II. 4. 3. 3. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös-spektrometriás vizsgálatokkal (FTIR) meg lehet határozni a flavonol molekulák jellemző rezgési hullámhosszait, csoportfrekvenciáit. A jellemző kötési- és csoportfrekvenciák felhasználásával az anyagokban levő funkciós csoportokra következtethetünk.

A kvercetin IR spektrumát ZHOU és mtsai (2001), TORREGGIANI és mtsai (2005); a kvercetin és rutin, illetve különböző fémionokkal alkotott komplexeinek spektrumát DE SOUSA és DE GIOVANI (2004), a krizinét PUSZ és NITKA (1997, 2000) tanulmányozta.

6. táblázat: *Néhány flavonoid IR adata (cm^{-1})*

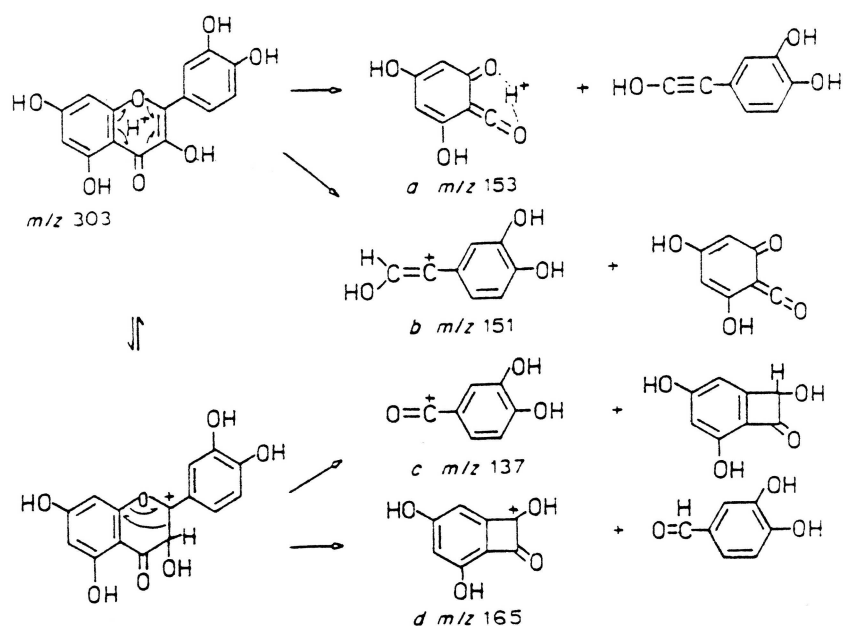
Vegyület	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-OH})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\delta(\text{O-H})$	$\delta(\text{C-H})$
kvercetin	3409-3144	1664	1610 1589	1381	1262	1170	864
rutin	4140-2580	1682	1590		1257		
krizin	3600-2400	1655	1505 1460			1168	850 815

II. 4. 3. 4. Tömegspektrometria

A tömegspektrometria (MS) gyakran használt analitikai eljárás, mert az ionizált részecskék moláris tömegének, ezáltal a molekula szerkezetének meghatározásában nyújt segítséget.

SATTERFIELD és BRODBELT (2000) a kvercetin és rutin savas és bázikus oldatbeli elektronütközési tömegspektrumát (ES-MS) vette fel. Dimer molekulák jelenlétét mutatták ki mind a kvercetin, mind a rutin esetében savas és bázikus oldatban egyaránt, amelyek kialakulását előidézheti maga a vizsgálat, de nem kizárható, hogy eleve ilyen alakban is előfordulnak az oldatban. DENG és VAN BERKEL (1998) által a kvercetin metanolos oldatából készített ES-MS spektrumon szintén kimutatható volt a dimerek jelenléte.

KOSTER és mtsai (1985) a flavonolok FAB-MS spektrumait elemezve megállapították, hogy a protonált aglikonok szerkezet-specifikus molekulahasadási reakciót mutatnak. A kvercetin feltételezett fragmentációját a 8. ábra mutatja. A flavonol molekula C-gyűrűjének hasadásával számos molekulaion keletkezik, melyek közül az a- és b-típusú ion a jól ismert retro-Diels-Alders reakcióból származik.



8. ábra: A kvercetin feltételezett molekulahasadása (KOSTER és mtsai 1985) alapján

KARCHESY és mtsai (1986) is megfigyelték, hogy a flavonoidok a fában sav hatására és enzimatis úton oligomerekké kondenzálódnak. A dimerizációt tömegspektroszkópiás (FAB-MS) módszerrel igazolták. Tömegspektroszkópiával jól elkülöníthetők a molekulahasadással járó bomlásfolyamatok is. A fragmentáció túlnyomórészt az intermolekuláris flavonoid kötés hasadásával megy végbe, egy sor molekulaiont eredményezve. Ők is a flavonoid monomer „C”-gyűrűjének retro-Diels-Alder típusú hasadását figyelték meg, de szerintük ez kisebb mértékű volt, mint az intermolekuláris kötéshasadás.

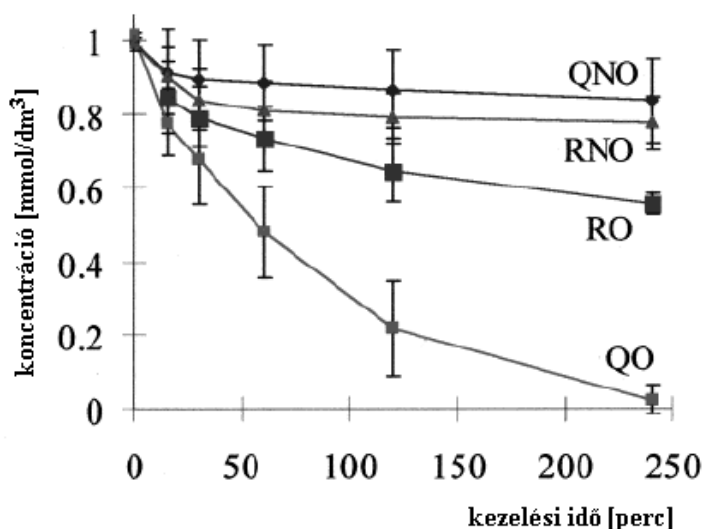
A MALDI-technika az anyag lézerténnel végzett bombázása révén a molekulák enyhe ionizációját biztosítja, azok kevésbé töredeznek, mint más tömegspektrometriás vizsgálatok során – a felvételen kevesebb csúcs keletkezik – ezáltal az egyes részecskék jobban azonosíthatók összetett rendszerekben is (VORM és mtsai 1994; WANG és SPORNS 2000).

II. 4. 4. A flavonoidok termikus sajátságai

A flavonoidok termikus tulajdonságainak vizsgálatára vonatkozó tanulmány nagyon ritka az irodalomban. Pedig számos esetben megfigyelték, hogy amikor a növényi eredetű élelmiszerek és termékek hőkezelési eljárásnak vannak kitéve (pl. forralás, főzés, sütés), a polifenolok mennyisége csökken. A faanyag is gyakran kerül magasabb hőmérsékletre a feldolgozása során. A flavonoidok termikus stabilitásának, degradációjának tanulmányozása, a reakciótermékek vizsgálata tisztázhatja a flavonoidok szerepét.

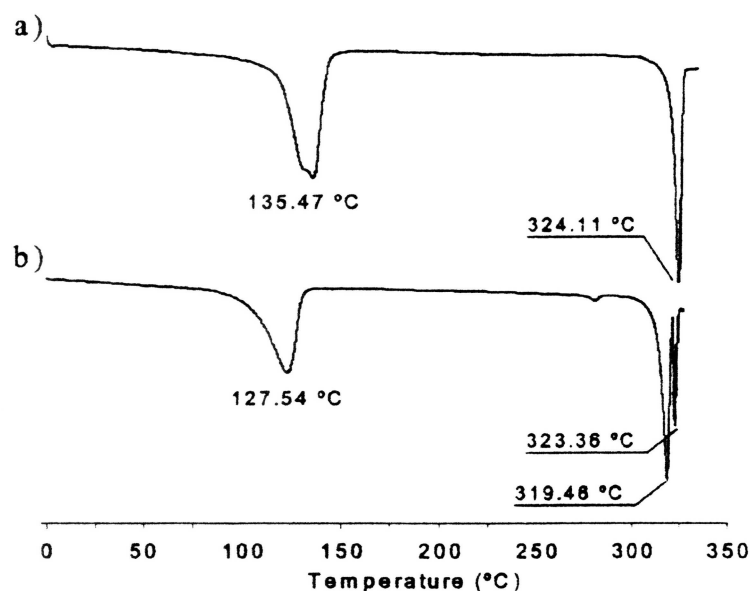
KIM és munkatársai (1991) a flavonoidok termikus degradációját tanulmányozták. A vegyületeket 250°C-ig hőkezelték, majd a pirolízis termékeit kromatográfiásan azonosították, szerkezetüket kémiai (C-NMR) és spektroszkópiai (FD-MS) módszerekkel tisztázták. A glikozid termikus bomlásának következtében levoglükózánt mutattak ki, amely viszonylag stabil vegyület.

MAKRIS és ROSSITER (2000) gyengén lúgos vizes közegben, foszfát puffer jelenlétében (pH =8,0) spektrofotometriás módszerrel vizsgálták a kvercetin és rutin hőkezelés hatására végbemenő oxidatív degradációját. A levegő oxigénjének kizárása esetén a 97°C-on történő főzés 240 perc alatt kb. 16-22 %-os bomlást eredményezett a két flavonoid esetében. Levegő jelenlétében, ugyanilyen körülmények között, a kvercetin 98 %-a, míg a rutin 45 %-a bomlott el (9. ábra).



9. ábra: A kvercetin (Q) és a rutin (R) termikus degradációja oxidatív (O) és oxigénmentes (NO) közegben (MARKIS és ROSSITER 2000) alapján

OLEJNICZAK és POTRZEBOWSKI (2004) szilárd állapotú kvercetin dihidrát és anhidrid formájának létezését igazolta különféle analitikai módszereket alkalmazva (röntgendiffrakció, termikus analízis, NMR). Különböző értékesítési forrásból származó kvercetin minta DSC vizsgálatával megállapították, hogy a kvercetin sok esetben az anhidrid és dihidrát formának a keveréke (2. minta). A DSC görbén az első csúcs a víztávozás endoterm hőeffektusát, míg a második endoterm csúcs a kvercetin olvadását jelzi. Itt jelentős eltérést tapasztaltak a vizsgált két minta között. A 2. minta esetében a kettős csúcsot azzal magyarázták, hogy keverék mintáról van szó (10. ábra). Ezt a feltételezést a termogravimetriás vizsgálatok is alátámasztották.



10. ábra: Kvercetin DSC görbéje: a) 1. minta (Aldrich); b) 2. minta (ICN Biomedicals) (OLEJNICZAK és POTRZEBOWSKI 2004) alapján

A flavonolok különböző fémionokkal képzett komplexeinek termikus sajátságait számos kutatócsoport tanulmányozta (PUSZ és NITKA 1997, 2000; ZHOU és mtsai 2001; PRALHAD és RAJENDRAKUMAR 2003; CALABRO és mtsai 2004; DE SOUSA és DE GIOVANI 2004; TORREGGIANI és mtsai 2005). A termogravimetriás analízis megerősítette a kialakuló komplexek feltételezett sztöchiometriai összetételét.

III. KÍSÉRLETI MUNKA

Alkalmas vizsgálati módszerek a színérés mutatkozott, melyet különösen az indokolt, hogy az összes többi vizsgálati módszernél érzékenyebben követi a rendszerben bekövetkező változásokat. A faanyag színének változása közvetlenül jelzi a fafelületen megkezdődött degradációs folyamatokat. Hátránya, hogy csak a teljes rendszerre vonatkozóan ad képet, nem alkalmas konkrét kémiai változások leírására.

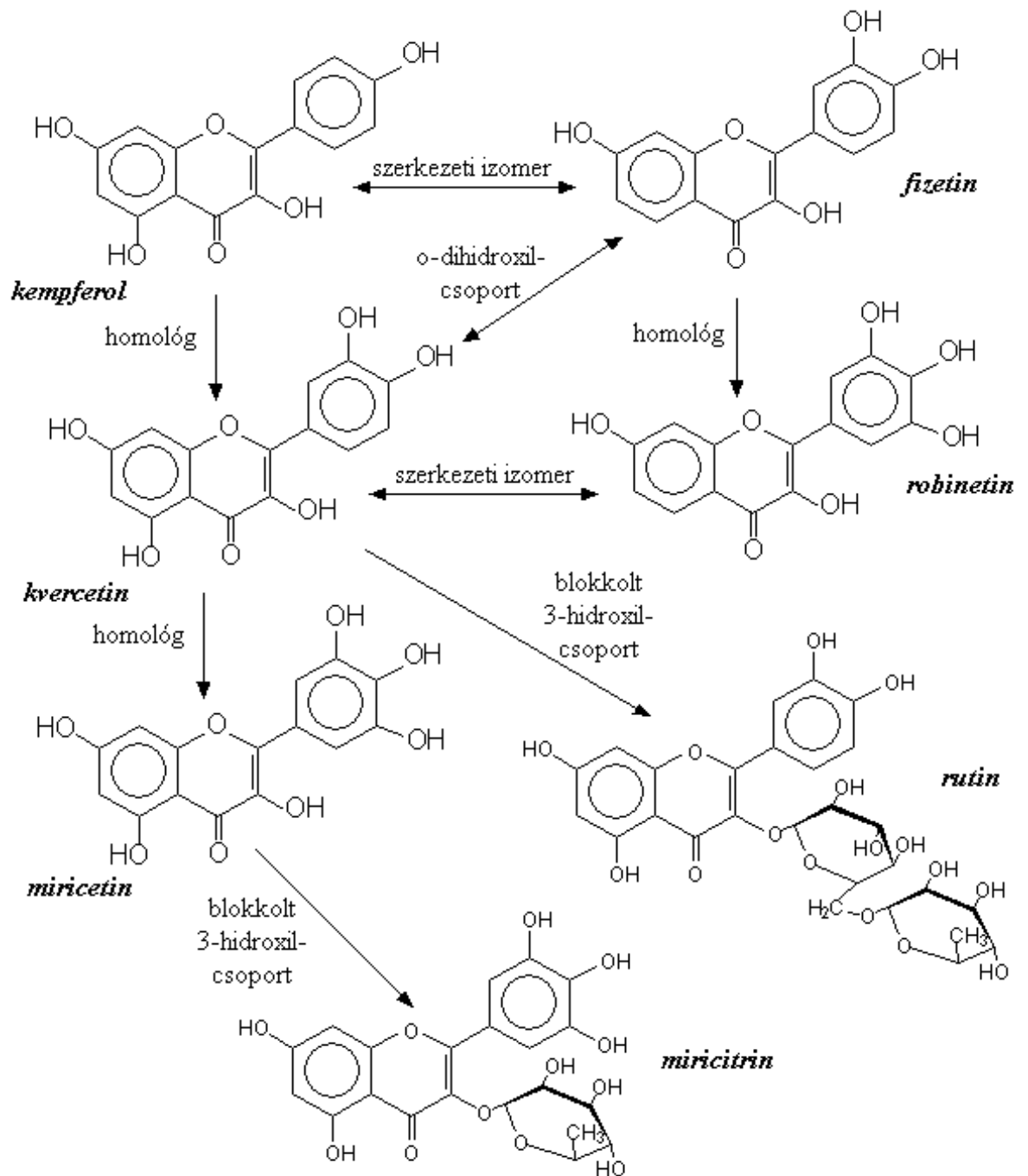
A termikus kezelés, mint külső hatás a termoanalitikai vizsgálatok alkalmazhatóságát helyezte előtérbe. Ezek a vizsgálatok lehetőséget adnak a hőkezelt faanyag vizsgálatára, az alapösszetevők hatásának és az extraktanyagok szerepének a meghatározására. A kémiai kapcsolatok felderítésére azonban csak más vizsgálatokkal (pl. UV-VIS, IR, TG-MS, NMR) kiegészítve ad választ.

A hőkezelés hatására lejátszódó kémiai átalakulások tisztázását UV-VIS és MALDI-MS spektroszkópiás mérések tették lehetővé.

III. 1. Vizsgált anyagok és vegyszerek

A vizsgálatokhoz hazánkban jelentősebb mennyiségben előforduló két fafajt választottam: az akácot (*Robinia pseudoacacia L.*) és a fekete nyárt (*Populus nigra L.*). A két faanyagnak a hétköznapi gyakorlatban is tapasztalhatóan igen eltérő az ellenállóképessége. A kiválasztott fafajok eltérő kémiai összetételük révén modellanyagként is szolgáltak a járulékos anyagaiban jelentős mennyiségben színeképző vegyületeket tartalmazó, illetve flavonoidokat gyakorlatilag nem tartalmazó faanyagok vizsgálatához. A járulékos anyagok hatásának egyértelmű tisztázása érdekében a vizsgálatokat extrahált akác faanyagon is végrehajtottam. Az akác flavonoidjainak extrahálását aceton-víz 1:1 arányú elegyével végeztem.

Az extraktanyagok képviselőiként a keményfákban döntő mértékben jelenlevő flavonol vegyületeket: kvercetin ($C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$) és robinetin ($C_{15}H_{10}O_7$), illetve az ezekkel homológ sort képező vegyületeket (fizetin, kempferol, miricetin) és cukorszármazékait (rutin és miricitrin) választottam. A felhasznált anyagok analitikai tisztaságú termékek voltak (ROTH GmbH.–Németország; Fluka AG- Svájc), amelyeket utólagos tisztítás nélkül használtam. A további vegyszerek a Reanal Finomvegyszer Rt. a.lt. minőségű gyártmányai voltak.



11. ábra: A vizsgálatra kiválasztott flavonolok és szerkezeti kapcsolatuk

A quercetin és robinetin egyaránt pentahidroxi-flavon molekula, egymás szerkezeti izomerei. A kempferol és a miricetin a quercetin homológ vegyületei, a fisetin pedig a robinetin homológja. A kempferol és fisetin szintén szerkezeti izomerek. A rutin a quercetin 3-OH-csoportján rutinózzal (glükóz-ramnóz diszahariddal), a miricitrin pedig a miricetin 3-OH-csoportján ramnózzal kondenzált glikozid származék (11. ábra). A kiválasztott vegyületek összehasonlító tanulmányozása ezért számos új adattal szolgálhat a

fakémiai kutatásokhoz, a kapott eredmények összevetése lehetővé teszi, hogy számos elméleti információt nyerjünk a hidroxilcsoportok elhelyezkedésének és számának, valamint glikozidáltságának befolyásoló hatásáról.

III. 2. Kísérleti körülmények

A színméréshez a famintákból 30×30×5 mm-es próbatesteket készítettem. A vizsgálatokhoz a flavonolok 10^{-2} mol/dm³ koncentrációjú metanolos oldatát használtam, amit szilikagél rétegre egyenletes eloszlattal vittem fel. Inert felületi réteggé Kieselgel 60 márkanévű szilikagél TCL lapokat (Merck KGaA.-Németország) alkalmaztam. A termikus kezelést nagy kapacitású szárítószekrényben hajtottam végre 140-190°C-os hőmérséklettartományban.

A termogravimetriás vizsgálatokhoz a faanyagot őrlés és megfelelő méretre (0,2 mm) szitálás után használtam.

A flavonoidok oldatbeli sajátságainak spektrofotometriás vizsgálatához a vegyületekből közvetlen beméréssel 25,0 cm³ térfogatú mérőlombikban frissen készítettem abs. etanolos törzsoldatot. Az így elkészített oldat koncentrációja $\sim 7,0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Az oldatok elkészítését a szilárd minták hőkezelése után végeztem.

A felületi spektrofotometriás vizsgálatokhoz a flavonolok $\sim 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ koncentrációjú metanolos oldatát használtam. Az inert (szilikagél) rétegre egyenletes eloszlattal vittem fel a flavonol vegyületeket és szobahőmérsékleten, fénytől védett helyen szárítottam a felületeket. Száradás és a megfelelő mintadarabok méretre vágása után a hőkezelést a színmérési vizsgálatoknál leírt módon végeztem el.

A tömegspektroszkópiás mérésekhez a mintákból 10^{-2} mol/dm³ koncentrációjú acetonitril:víz = 70:30 v/v % összetételű oldatokat készítettem. A spektrumokat oldatból beszárított mintáról, mátrix hozzáadása nélkül vettem fel.

III. 3. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A színmérés eszköze egy MINOLTA CM-2002 típusú spektrofotométer volt, amely beépített mikroprocesszorával a különböző szabványok által definiált színkoordinátákat közvetlenül meghatározza. A méréseket CIE D65-ös megvilágítással, d/0 szabványos megvilágítási és mérési geometriával (a mintára emelt merőleges irányával $\pm 10^\circ$ -os szöggel), továbbá 8 mm-es mérőnyílással végeztem. Az eredményeket a CIELAB ($L^*a^*b^*$)-színrendszerben adtam meg. A készülék alkalmas a minta látható tartománybeli reflexiós spektrumának felvételére is 400-700 nm-ig.

A termogravimetriás vizsgálatokhoz PERKIN ELMER típusú TG-7-es termométer, az entalpiaváltozás mérésére DSC-7-es differenciál pásztázó kaloriméter állt rendelkezésre. A méréseket 40-500°C hőmérséklet tartományban, 10, 20, 40°C/perc felfűtési sebességgel, inert (nitrogén) és oxidatív (levegő) atmoszférában végeztem. A flavonoidok 1-5 milligrammnyi tömegének mérésére 1 μ g pontosságú Sartorius-Werke mikromérleget használtam.

Az ultraibolya-látható tartománybeli abszorpciós spektrofotometriás elemzéseket Shimadzu UV-3101PC típusú UV-VIS-NIR Scanning Spectrophotometer készüléken 10 mm-es kvarc küvettában, valamint felületi reflexiós feltét alkalmazásával hajtottam végre 200-500 nm hullámhossz tartományban. A spektrumok kiértékeléséhez felhasználtam az UV-2101/3101PC Personal Spectroscopy Software 3.9 verzióját.

A tömegspektroszkópiás vizsgálatokat Finnigan LASERMAT 2000 típusú MALDI-TOF tömegspektrométerrel végeztem.

IV. KUTATÁSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A faanyagok és a modellanyagként kiválasztott extraktanyagok hőkezelés hatására bekövetkező változásainak vizsgálatára, illetve a folyamatokban a flavonoidok szerepének tanulmányozására irányuló kutatási eredményeimet a vizsgálati módszerek szerint csoportosítva mutatom be.

IV. 1. Színmérés

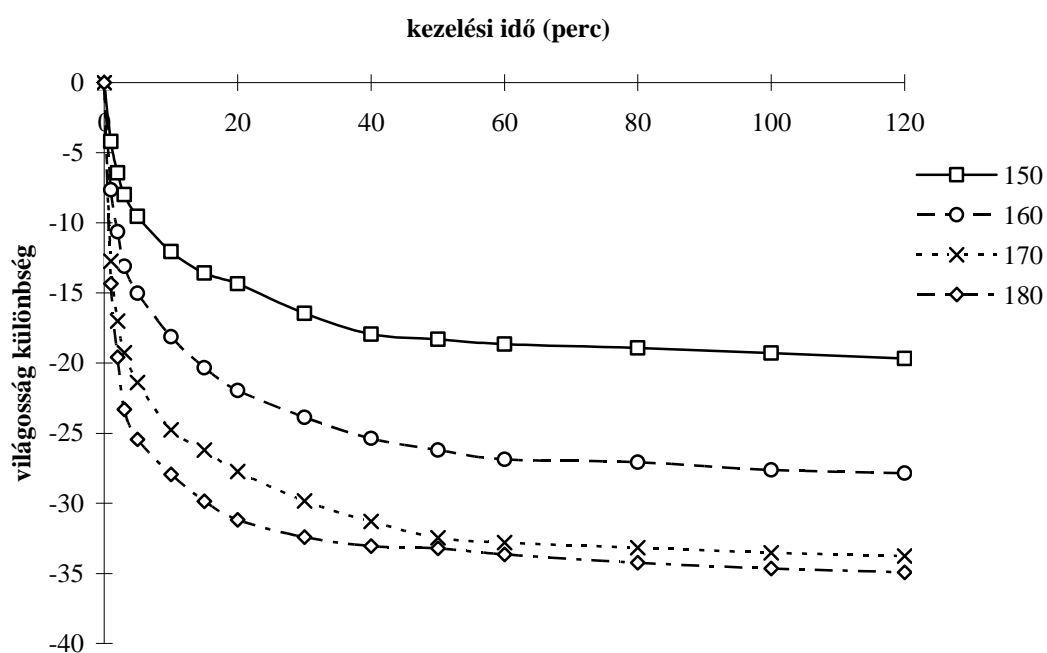
IV. 1. 1. A faanyag hőkezelés hatására bekövetkező színváltozása

Abiotikus hatásokra a faanyagban lejátszódó vizuálisan legjobban meghatározható átalakulás a színváltozás, melyben a legfontosabb szerepet a lignin és a járulékos anyagok – elsősorban a flavonoidok – töltik be. A mérsékelten emelt hőmérsékletű (100-200°C) termikus kezelés hatása elsősorban a faanyagok színének és spektrális sajátosságainak megváltozásában mutatkozik meg.

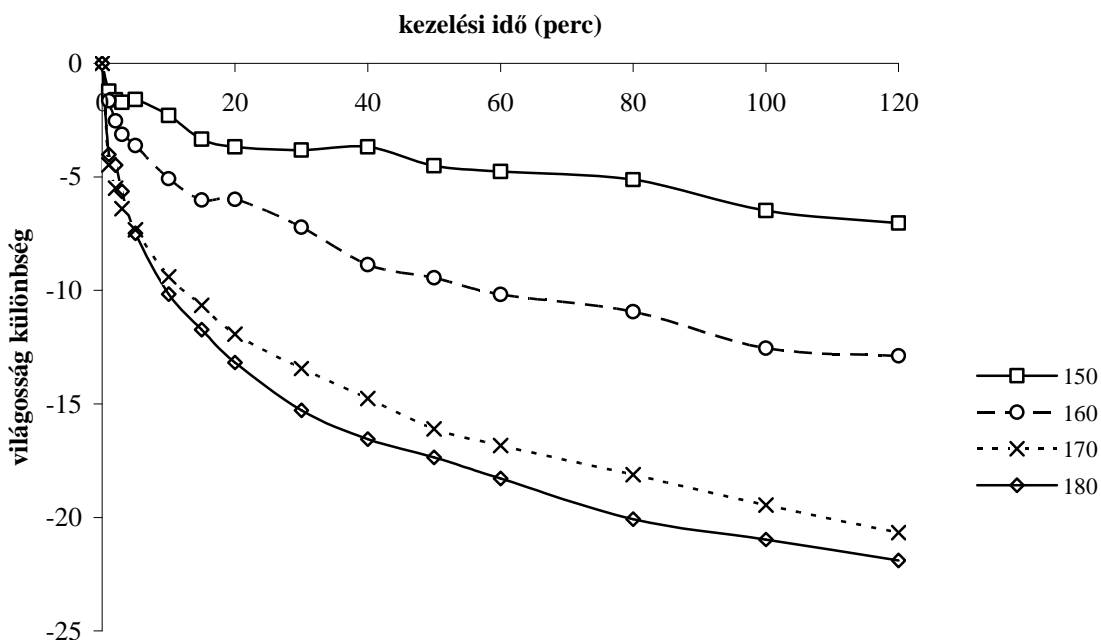
A vizsgálatok során a hőkezelt fák színét a CIELAB színingerjellelmezők segítségével határoztam meg. NÉMETH (1981) vizsgálatai alapján a fafelületek objektív méréssel meghatározott színingerjellelmezői közül a világosság adja a faanyag szempontjából a legtöbb információt, ezért a termikus kezelés hatására bekövetkező színváltozást a világosságváltozás elemzésén keresztül értékelem.

Az akác faanyagának világossága már 150- és 160°C-os hőmérsékleten is 15-25 egységgel csökkent a két órás igénybevétel alatt (12. ábra). A változás termikusan indukált kémiai reakciók eredménye. A hőmérséklet emelésével az akác világosságcsökkenése a kezelés kezdeti szakaszában egyre nagyobb mértékű, de a kezelési idővel határértékhez tartó. A kémiai reakció végbemenetele visszatükröződik a görbék exponenciális jellegén. A telítési határérték a kiindulási színeképző vegyületek mennyiségével van kapcsolatban. A különböző hőmérsékleten felvett görbék közötti eltérés kifejezésre juttatja a kémiai reakció hőmérséklet függését.

A nyár világosságcsökkenése 150- és 160°C-os hőmérsékleteken kisebb mértékű, majdnem a fele az akác változásának (13. ábra). A nyár faanyagának világosságcsökkenése kezdetben kisebb sebességű, de a változás folyamatos.

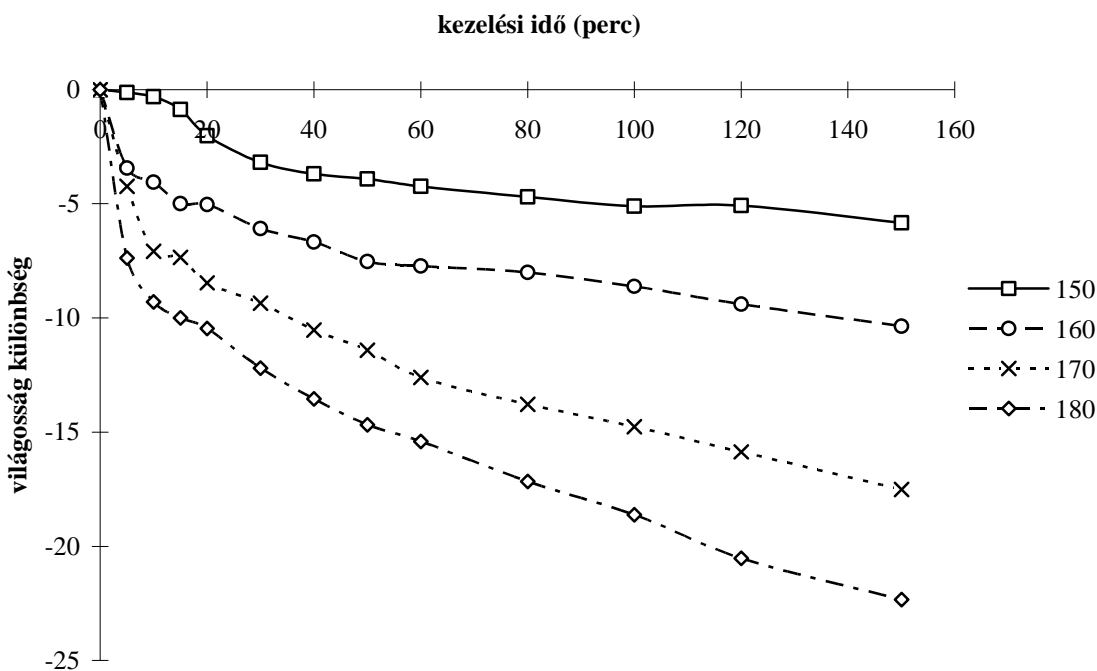


12. ábra: Az akác világosságának változása a termikus kezelés idejének és hőmérsékletének függvényében



13. ábra: A nyár világosságának változása a termikus kezelés idejének és hőmérsékletének függvényében

Az extraktmentes akác termikus hatásra bekövetkező színváltozása jellegében a nyár színváltozását követi (14. ábra). A kezdeti világosságváltozás sebessége kisebb (mintegy fele az extrahálatlan akácénak), de a további kezelés során a változás azonos ütemben folytatódik tovább. Ez azzal magyarázható, hogy az extrakció során a reagáló színképző vegyületek mennyiségét csökkentjük, amely miatt a színváltozást eredményező termikus reakció sebessége jelentősen lecsökken.



14. ábra: Az extrahált akác világosságának változása a termikus kezelés idejének és hőmérsékletének függvényében

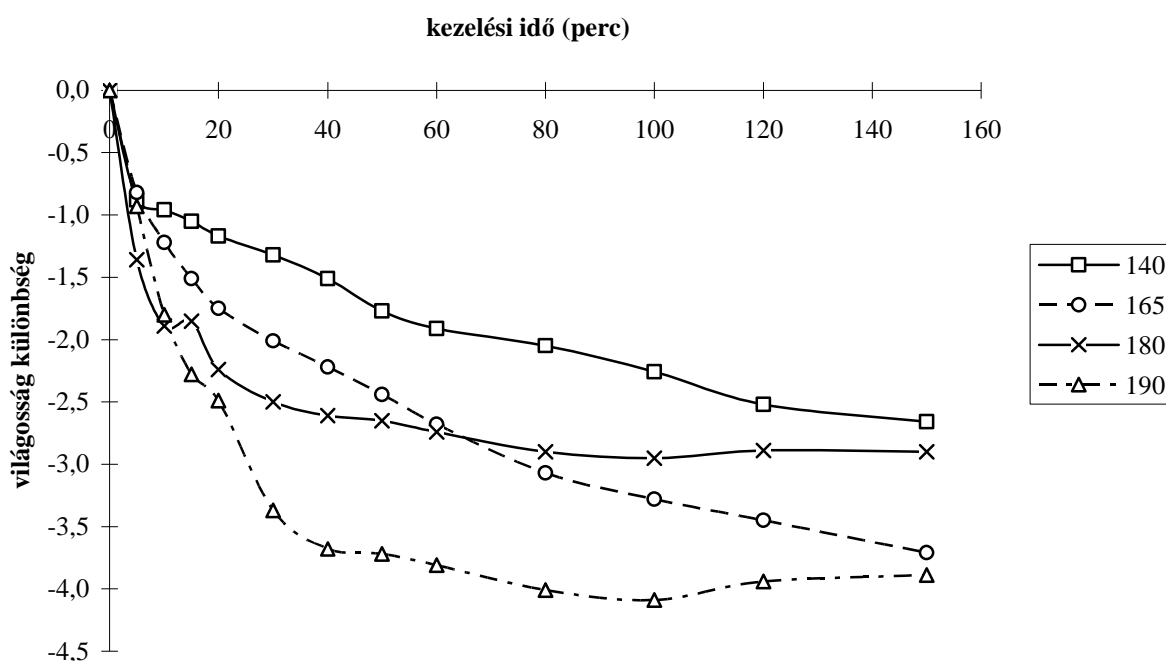
A világosság változást leíró görbék alapján a faanyagban különböző hőmérsékletű kezelés hatására bekövetkező változás már első közelítésben is két szakaszra osztható. A színváltozás 170°C alatt kismértékű, felette viszont jelentős. NÉMETH és mtsai (2003) infravörös spektroszkópiás mérésekkel igazolták, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a degradáció az uralkodó, míg 180°C feletti hőmérsékleten már rövid idő alatt túlsúlyba kerülnek az oxidatív folyamatok a degradációs lépésekkel szemben.

IV. 1. 2. A flavonolok színváltozásának vizsgálata

Az akác és az extrahált akác faanyagának termikus kezelés hatására bekövetkező színváltozásának eltérő jellegére a magyarázatot a színeképző extraktanyagok átalakulásának vizsgálatával kerestem. A faanyag fő komponensének számító lignin mellett a járulékos alkotórészek játszó a fő szerepet a hőkezelés hatására lejátszódó tulajdonság-változásokban, elsősorban a színváltozásban. Az akác két jellegzetes flavonolja a fizetin és robinetin mellett, ezekkel a vegyületekkel szerkezeti izomert alkotó flavonolokat és glikozidjaikat vizsgáltam. A kiválasztott flavonolok kémiai szerkezete szoros kapcsolatban van egymással, ezáltal tanulmányozni tudtam a hidroxilcsoportok számának és elhelyezkedésének hatását a hőkezelés során lejátszódó folyamatokra.

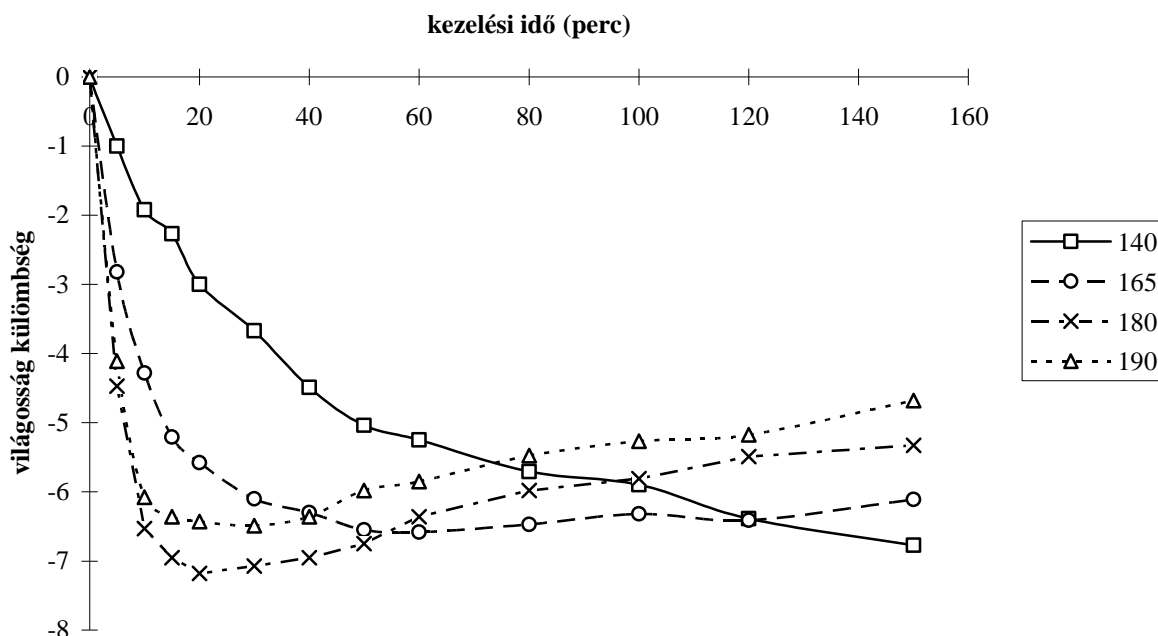
A 15. és 16. ábra a kvercetin és robinetin világosság különbségét ábrázolja a hőkezelési idő függvényében. Látható, hogy a két flavonol világossága karakterisztikusan változik.

Kvercetinnél hő hatására lassú, monoton színváltozás figyelhető meg. A hőmérséklet emelésével a világosság csökkenése egyre nagyobb mértékű.



15. ábra: A kvercetin világosságának változása a termikus kezelés idejének és hőmérsékletének függvényében

A robinetin világosságának időbeli változása jellegében eltérő a különböző hőmérsékletű kezelést követően mért adatok alapján (16. ábra). Valamennyi hőfokon végzett kezelés kezdetén a robinetin világossága gyorsan csökken, 165°C-nál a csökkenés 50 perc eltelte után állandósul. 180- és 190°C-nál 20 perces kezelési idő elteltével a világosság jelentősen növekszik.



16. ábra: A robinetin világosságának változása a termikus kezelés idejének és hőmérsékletének függvényében

A modellanyagoknál jól elkülöníthető a változások hőfoktól való függése. A hőmérséklet függvényében a görbék alakja nem azonos, ami eltérő folyamatok lejátszódására utal. Kvercetin esetében feltételezhető, hogy 140- és 165°C-on azonos mechanizmusú, csak eltérő sebességű folyamat megy végbe. 180- és 190°C-on azonban teljesen más átalakulás zajlik.

A robinetin 140°C-os hőkezelés hatására folyamatosan sötétedik, egészen másképp viselkedik, mint a többi hőfokon. Magasabb hőmérsékleten két egymást követő folyamat különböztethető meg. Kezdetben a világosság rohamosan csökken, majd a kezelési idő növelésével a minta világosodni kezd.

Az ábrákról az is leolvasható, hogy a robinetin színváltozása kétszerese volt a kvercetin világosság különbségének, a rétegre történő azonos felviteli koncentrációjuk ellenére.

A homológ vegyületeket vizsgálva megállapítható, hogy alacsonyabb hőmérsékleten (140°C) valamennyi flavonol időbeli színváltozása azonos jellegű, függetlenül a szerkezeti különbségektől. Eltérés csak a világosságkülönbség nagyságában tapasztalható. Magasabb hőmérsékleten pedig a szerkezeti eltérések meghatározóak a világosság változás görbéjének alakjában és a különbségi értékek nagyságában.

A B-gyűrűn egy, ill. két hidroxilcsoportot tartalmazó kempferol és fizetin világosság változása (1. melléklet) az ugyancsak két hidroxilcsoporttal rendelkező kvercetinéhez hasonló lefutású a vizsgált hőfok tartományban. A B-gyűrűn három hidroxilcsoportot tartalmazó miricetin világosság változásának mértéke a robinetinével azonos nagyságrendű. Alacsonyabb hőmérsékleteken a görbék lefutása inkább a kvercetinéhez hasonló, magasabb hőmérsékleten viszont a vele azonos B-gyűrű rendszerű robinetinére hasonlít (2. melléklet). Miricetin esetében a színváltozásban a B-gyűrű hidroxilcsoportjai mellett az A-gyűrű 5-ös helyzetű OH-csoportja is szerepet játszik. Ez magyarázza a robinetinnél mért világosságkülönbségnél is nagyobb értéket.

Eredmények, következtetések

A faanyag hőkezelés hatására bekövetkező világosságváltozását elemezve megállapítottam, hogy jól érzékelhetően tükrözi vissza a faanyagot ért termikus hatást, egyértelműen függ a termikus kezelés idejétől és hőmérsékletétől.

Termikus kezelés hatására az egyedi faanyagok a fafajok kémiai összetételétől függően változtatják tulajdonságaikat. Megállapítottam, hogy a színváltozás jellegét a faanyagban levő flavonolok kémiai felépítése alapján lehet osztályozni. A robinetin és kvercetin, mint a keményfákban előforduló két jellemző flavonol vegyület hőkezelés okozta színváltozása megfelelő modellként alkalmazható a faanyag színváltozásának leírására, hasonlóan, mint VARGA (1997) az UV fény okozta színváltozásnál tapasztalta. A kvercetin és robinetin hő hatására bekövetkező színváltozása eltérő, ami a lejátszódó folyamatok különbözőségére is utal. A keményfák – jellemző extraktanyaguk alapján – a két modell vegyülethez hasonló változás valamelyikébe sorolhatók. A *kvercetin-típusú* változást jól illusztrálja a nyár faanyagának színváltozása, hiszen e fafaj extraktanyagot csak kis mennyiségben tartalmaz, így a színváltozást gyakorlatilag a ligninnek, illetve

kromoforcsoportot csak kismértékben tartalmazó extrakttartalmának köszönheti. Ugyancsak kvercetin-típusú színváltozást tapasztaltam az extrahált akác mintáknál is. Színképző vegyületek hiányában, extraktmentes fában viszonylag gyorsan megindul a hemicellulózok és a lignin, illetve ezek kapcsolatainak a bomlása, ami kromoforok képződéséhez vezet. Ez az ilyen faanyag lassúbb, de folyamatos színváltozásának a magyarázata. *Robinetin-típusú* változást mutat az akác faanyag, amely nagy mennyiségű, jórészt színes extraktanyaggal rendelkezik.

A homológ vegyületek vizsgálatával megállapítottam, hogy a flavonolok színváltozásának mértéke a B-gyűrűn levő hidroxilcsoportok számának növekedésével jelentősebben változik (CSONKÁNE és NÉMETH 1998).

A színváltozás mértéke a legjelentősebb a robinetint és hasonló kémiai felépítésű flavonoidokat tartalmazó fajoknál.

IV. 2. Termoanalitikai vizsgálatok

A termoanalitika módszereivel nyert adatok nagyon érzékenyen jelzik a környezeti és a mérés technikai feltételeket. A vizsgálatokhoz először a legalkalmasabb kísérleti feltétel rendszert kellett meghatároznom. Összehasonlítható eredményeket csak azonos körülmények között végrehajtott vizsgálatok esetében kapunk.

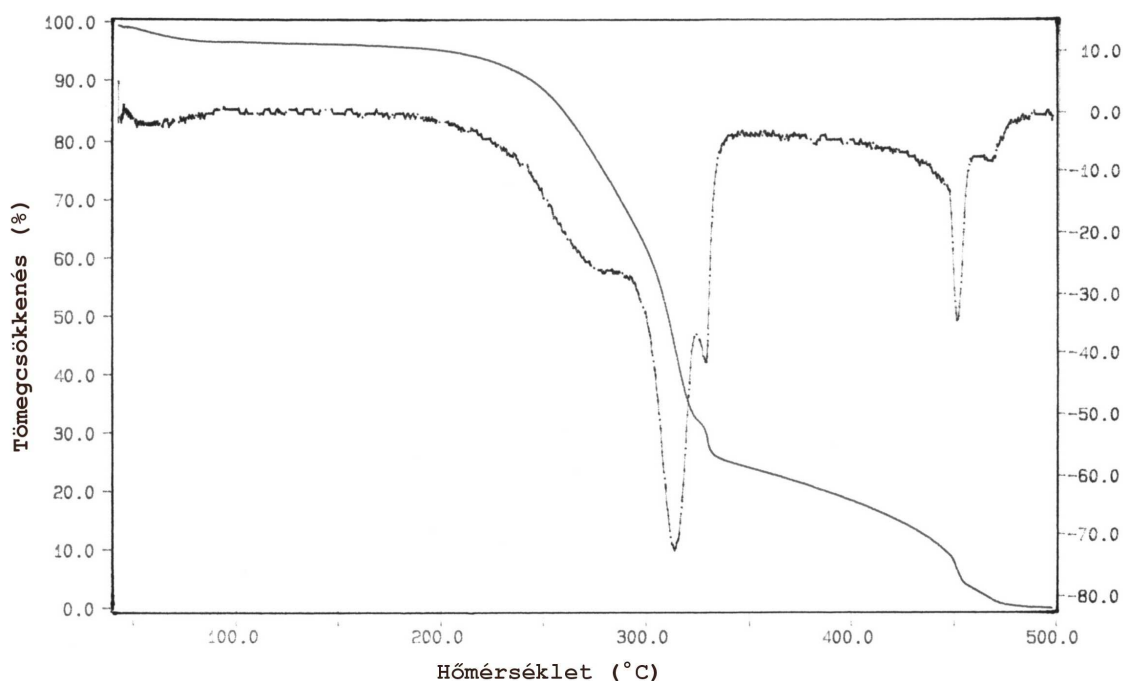
IV. 2. 1. A faanyag termogravimetriás vizsgálata

A faanyag termikus kezelés következtében fellépő színváltozása egyértelműen kémiai változásokkal van kapcsolatban. A változások vizsgálatára termoanalitikai módszereket alkalmaztam.

Az akác faanyag termogravimetriás görbét vizsgálva megállapítottam, hogy a faanyagot körülvevő atmoszféra befolyásolja a végbemenő folyamatokat. Nitrogén atmoszférában a bomlás 220°C-on indul és két lépésben 350°C-ig le is játszódik, 70% tömegcsökkenést eredményezve (3. melléklet).

A faanyagok bomlásának hőmérséklet tartománya a felfűtési sebességgel csak kismértékben változott.

Gyakorlati szempontból a levegő atmoszférában lejátszódó folyamatok érdekesek a számunkra. Levegő jelenlétében a faanyag bomlási csúcshőmérséklete alacsonyabb hőmérsékletre tolódik, a tömegcsökkenés mértéke 61% (17. ábra). Ezt lassú izzás követi, majd az elszenesedett maradék is elég. A teljes oxidáció végén a hamualkotók maradnak vissza.



17. ábra: Az akác TG és DTG görbéje levegő atmoszférában 40 °C/perc felfűtési sebességgel

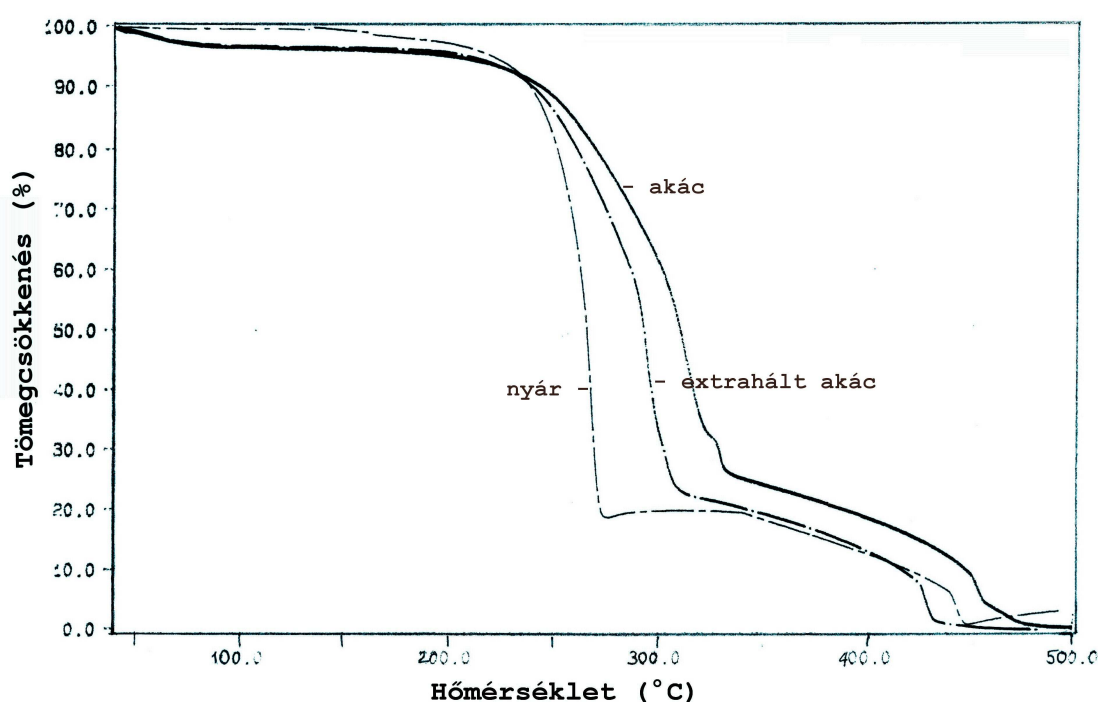
Az akác, a nyár és az extrahált akác TG görbéit (18. ábra) összehasonlítva látható, hogy a nyár bomlása indul meg leghamarabb, 268°C-on, a legnagyobb tömegcsökkenést eredményezve. Ezt követi az extrahált akác bomlása 294°C-on. Az akác faanyag termikus stabilitása a legnagyobb, a derivált görbéről leolvasható bomlás csúcshőmérséklete 314°C. A vizsgált faanyagok termogravimetriás görbéinek adatait a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A vizsgált faanyagok TG adatai (levegő atm., 40°C/perc)

	I. lépcső		II. lépcső	
	T_b (°C)	Δm (%)	T_b (°C)	Δm (%)
Akác	314	60,6	452	4,4
Extrahált akác	294	61,0	428	6,1
Nyár	268	75,9	442	5,3
Extrahált akác + 2% robinetin	313	64,0	398	9,6

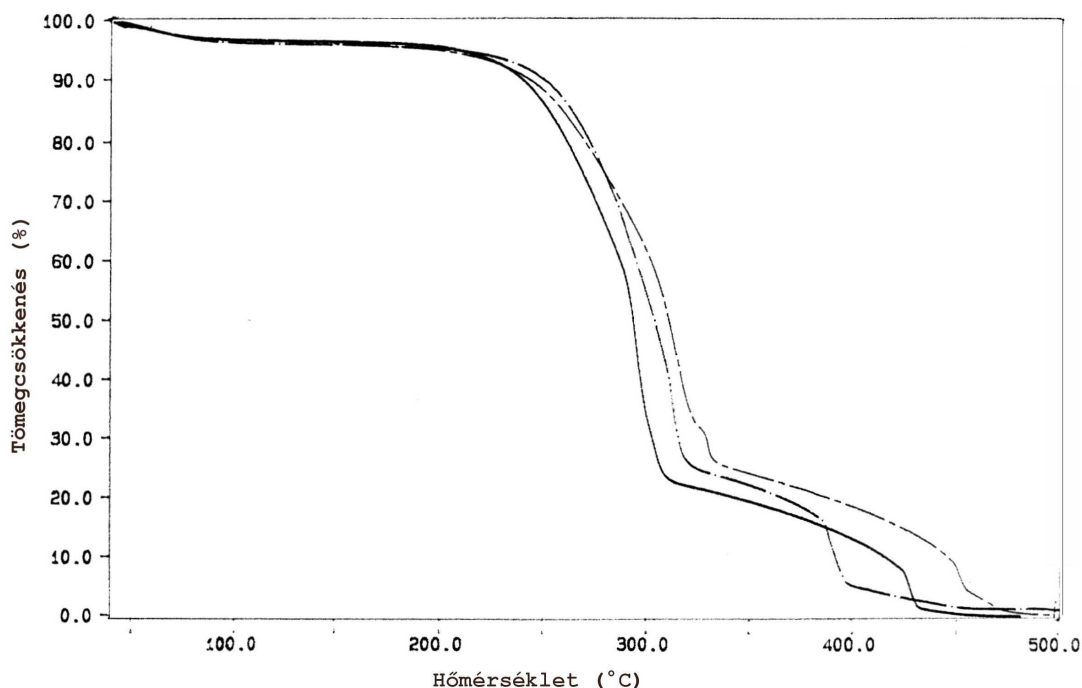
T_b : a bomlás csúcshőmérséklete (derivált görbéről)

Δm : a tömegcsökkenés mértéke (TG görbéről)



18. ábra: Az akác, a nyár és az extrahált akác TG görbéje levegő atmoszférában, 40°C/perc felfűtési sebességgel

Az extraktanyagok szerepének tisztázása érdekében az extrahált akác famintához robinetint kevertem, feltételezve, hogy ha a hiányzó extraktanyagot pótoljuk, hasonlóan fog viselkedni, mint az eredeti faanyag (19. ábra). Az eredmények azt mutatták, hogy az első bomlási lépcső csúcshőmérséklete az akácéval megegyező, ami a flavonolok stabilizáló hatását igazolja. A második bomlási lépcső viszont alacsonyabb hőmérsékletű tartományba tolódott el. Ezt BOURGOIS (1989) szerint azzal magyarázhatjuk, hogy az extraktanyagok katalizálják a folyamatot.



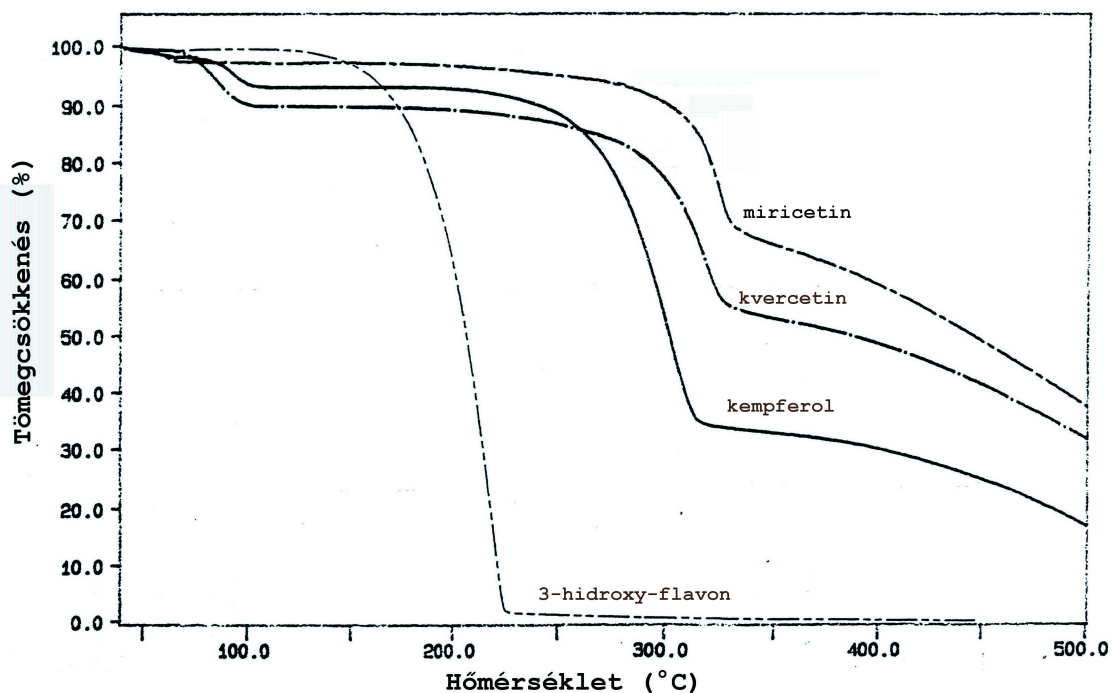
19. ábra: Az akác (---), az extrahált akác (—) és az extrahált akác + 2% robinetin (-.-) minták TG görbéje levegő atmoszférában, 40 °C/perc felfűtési sebességgel

A TG görbék egyértelműen igazolták a feltételezésünket, hogy az extraktanyagok jelenléte és kémiai felépítése befolyásolja a faanyag termikus sajátosságait. Ezért a vizsgálatok további részében a modellanyagként választott flavonolok termikus tulajdonságait vizsgálva kerestem magyarázatot a jelenségre.

IV. 2. 2. Flavonolok termogravimetriás vizsgálata

A flavonoidok vizsgálatát először inert atmoszférában végeztem, hogy elkerüljem az oxidációs folyamatokat. Arra kerestem a választ, hogy a vegyületek szerkezeti különbségeiből adódó eltérés hogyan befolyásolja a molekula termikus sajátosságait.

A homológ vegyületek vizsgálatával arra az eredményre jutottam, hogy a molekula termikus stabilitása a B-gyűrű hidroxilcsoportjainak számával nő (20. ábra). Látszólag legstabilabb a B-gyűrűn három hidroxilcsoportot tartalmazó miricetin illetve robinetin, mivel a bomlásuk magasabb hőmérsékleten indul, és kisebb a tömegcsökkenés mértéke (8. táblázat). Összehasonlításként az A- és B-gyűrűn OH-csoportot nem tartalmazó 3-hidroxi-flavon bomlása már 150-230°C hőmérséklet tartományban végbemegy a molekula teljes lebomlását eredményezve.



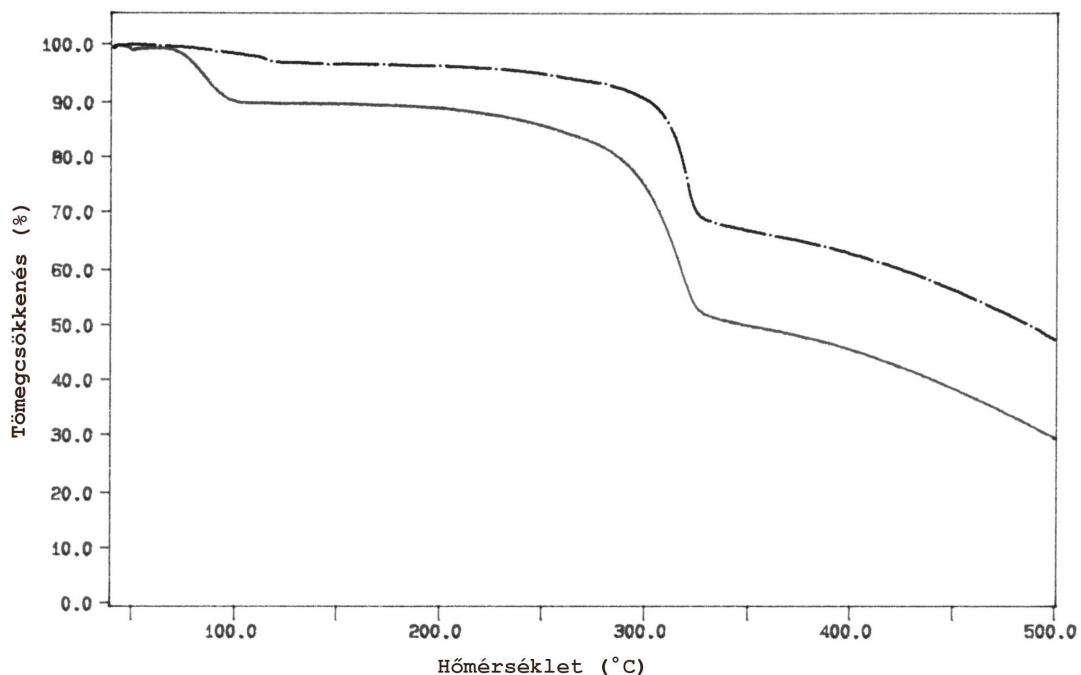
20. ábra: Kvercetin homológok TG görbéi inert atmoszférában, 10 °C/perc felfűtési sebességgel

8. táblázat: Flavonolok termogravimetriás adatai (inert atmoszféra, 10 °C/perc)

	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

Az egymással szerkezeti izomert alkotó kvercetin és robinetin (21. ábra), illetve fizetin és kempferol TG görbéjét összehasonlítva (4. melléklet) megállapítottam, hogy a hidroxilcsoportok elhelyezkedése is befolyásolja a molekula termikus bomlását (8. táblázat). Hasonlóan a homológ vegyületek vizsgálatánál kapott eredményekhez, itt is érvényes az a megállapítás, hogy a B-gyűrűn több hidroxilcsoportot tartalmazó vegyület a termikusan stabilabb.



21. ábra: Az egymással szerkezeti izomert alkotó kvercetin (—) és robinetin (-·-) TG görbéje inert atmoszférában 10 °C/perc felfűtési sebességgel

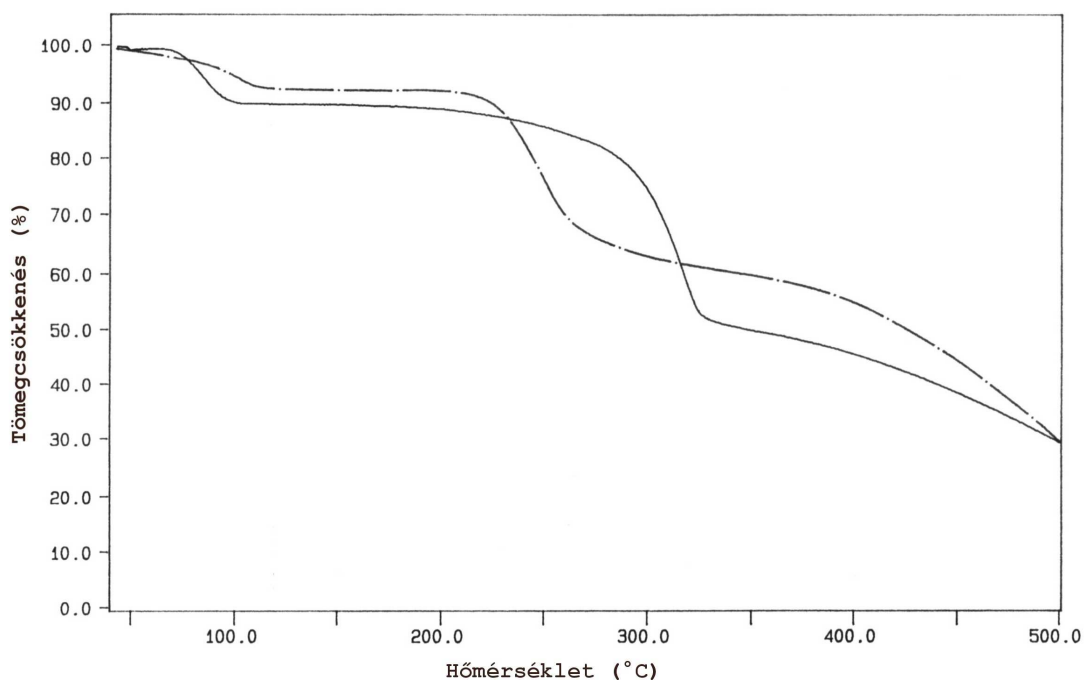
Ha a B-gyűrűn egyaránt három hidroxilcsoportot tartalmazó miricetin és robinetin adatait hasonlítottam össze, azt tapasztaltam, hogy a különbséget az 5-ös helyzetű hidroxilcsoport jelenléte, illetve hiánya okozta. Az azonos B-gyűrű rendszerű fizetin és kvercetin esetében is az 5-OH csoport jelenléte eredményezte a kvercetinénél a magasabb bomláshőmérsékletet.

Megvizsgáltam, hogy a kísérleti paraméterek (felfűtési sebesség, a mintát körülvevő atmoszféra) hogyan befolyásolják a termogravimetriás görbék alakját, azért, hogy a faanyag vizsgálatánál kapott adatokkal összehasonlíthatóak legyenek a flavonolok eredményei.

A termogravimetriás görbéket elemezve kvercetin esetében a tömegcsökkenés mértéke az alkalmazott gáz atmoszférától és a felfűtési sebességtől is függ (9. táblázat). A TG görbén látható első lépcső a víz eltávozásra, a második lépcső termikus bomlásfolyamatra utal (5. melléklet). Robinetin esetén nem volt olyan jelentős eltérés a nitrogén illetve levegő atmoszférában különböző felfűtési sebességgel felvett TG görbén (6. melléklet), hasonlóan a többi flavonol homológhoz.

9. táblázat: A kvercetin termogravimetriás adatai

	Nitrogén atmoszféra		Levegő atmoszféra	
	10 °C/perc		10 °C/perc	
Hőmérséklet intervallum (°C)	60-105	195-355	65-130	250-355
Tömegcsökkenés (%)	9,9	34,0	9,8	18,4
	40 °C/perc		40 °C/perc	
	Hőmérséklet intervallum (°C)	75-110	255-365	65-115
Tömegcsökkenés (%)	4,2	29,4	5,5	26,8



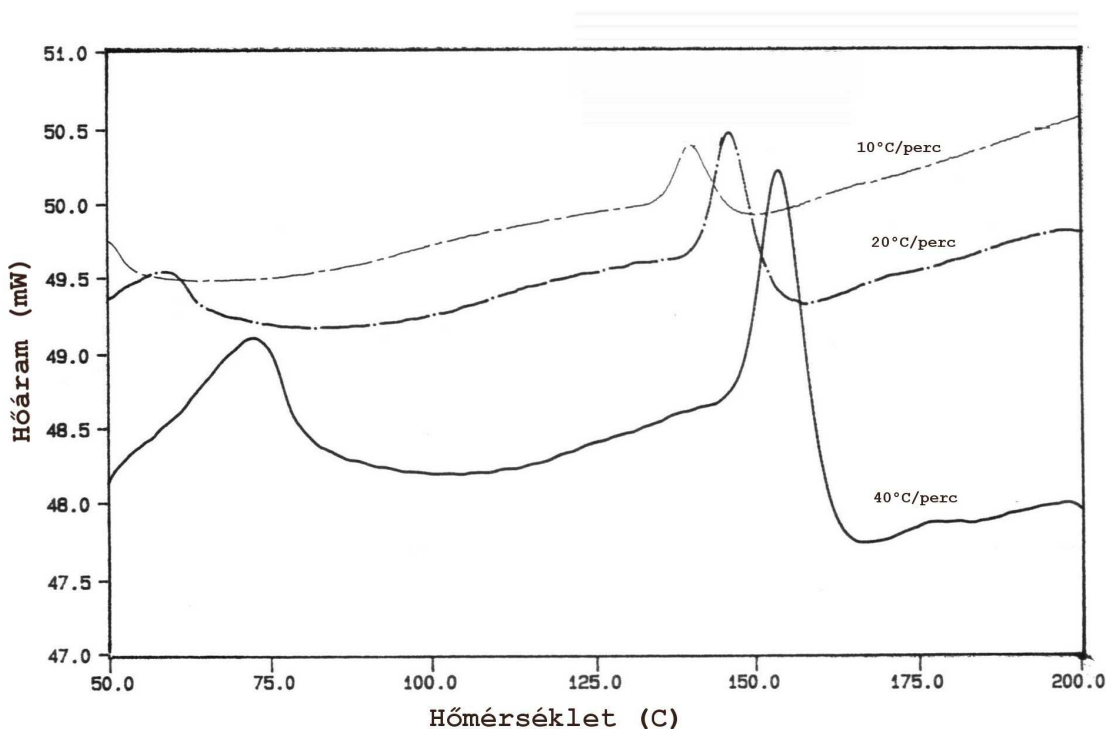
22. ábra: A kvercetin (—) és rutin (---) TG görgeje inert atmoszférában 10 °C/perc felfűtési sebességgel

A vizsgálatok további részében a 3-OH csoporton keresztül kialakuló glikozid hatását, illetve a glikozid oldallánc szerepét tanulmányoztam. A kvercetin és rutin TG görbéjét összehasonlítva látható, hogy a rutin kisebb hőstabilitást mutat 245°C-os bomlási csúcshőmérséklettel (22. ábra). Hasonló lefutású a miricetin és glikozidjának, a miricitrinnek a TG görbéje is (7. melléklet). A miricitrin bomlása már 180°C-on megindul, a bomlás csúcshőmérséklete 220°C. A rutin és miricitrin összehasonlításából megállapítottam, az is befolyásolja a görbe lefutását, hogy mono- vagy diszacharid képez glikozidos kötést. Ezeknél a cukorszármazékoknál egy viszonylag alacsony hőmérsékleten induló és hosszan elnyúló bomlást figyelhetünk meg.

IV. 2. 3. Flavonolok DSC vizsgálata

Az irodalmi hivatkozások alapján a flavonolok DSC vizsgálatánál a várható hőeffektusok nagyon kicsik voltak. A hőeffektust a bemérés növelésével nem tudtam tovább növelni, mert a robinetin kismértékű szublimációja a DSC kemence elszennyeződését okozta, amely alapvonal eltolódást eredményezett. Különböző felfűtési sebességeket alkalmazva megállapítottam, hogy növekvő felfűtési sebességgel nőtt a csúcshőmérséklet, a csúcsmagasság és a csúcsterület. Lassú felfűtés esetén a csúcsok mérete jelentősen csökkent (23. ábra), így vizsgálataimhoz leggyakrabban a 40°C/perc felfűtési sebességet alkalmaztam az analitikai gyakorlatban megszokott 5, vagy 10°C/perc felfűtés helyett.

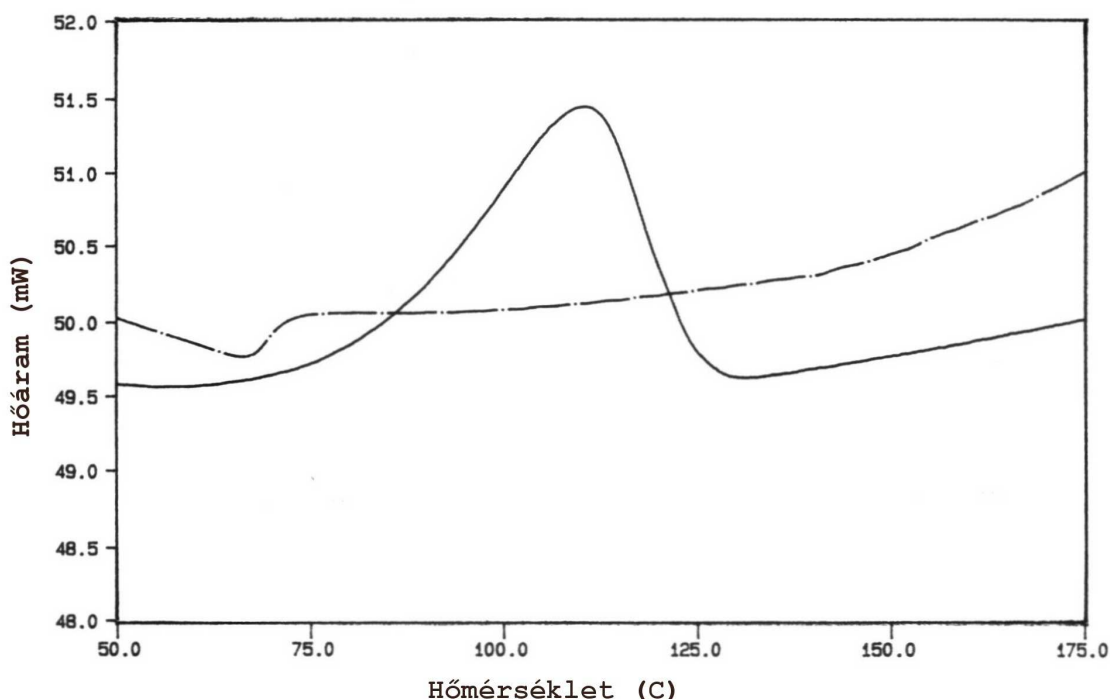
A gyakorlati felhasználás szempontjából a mérsékelt hőmérsékletű kezelés (200°C-ig) hatására lejátszódó folyamatok jelentősek. Az eredmények kiértékelését így elsősorban ebben a hőmérsékleti tartományban végeztem el, amíg a vegyületek nem bomlanak el.



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

A kvercetin DSC görbéje 110°C-nál a vízeltávozás endoterm hőeffektusát jelzi, amit a TG görbén látható tömegcsökkenés is alátámaszt (8. melléklet). A kapott csúcshőmérséklet azt jelzi, hogy a vízmolekula hidrogénkötéssel erősen kapcsolódik a kvercetin molekulához. Irodalmi adatok szerint (OLEJNICZAK és POTRZEBOWSKI 2004) az intermolekuláris hidrogénkötések két vízmolekula, illetve a kvercetin C3', C4' hidroxil-csoportjai és a C7-es OH-csoportja között alakul ki. Vizsgálataik szerint a szilárd állapotú kristályos kvercetin molekulának többféle konformációja létezik.

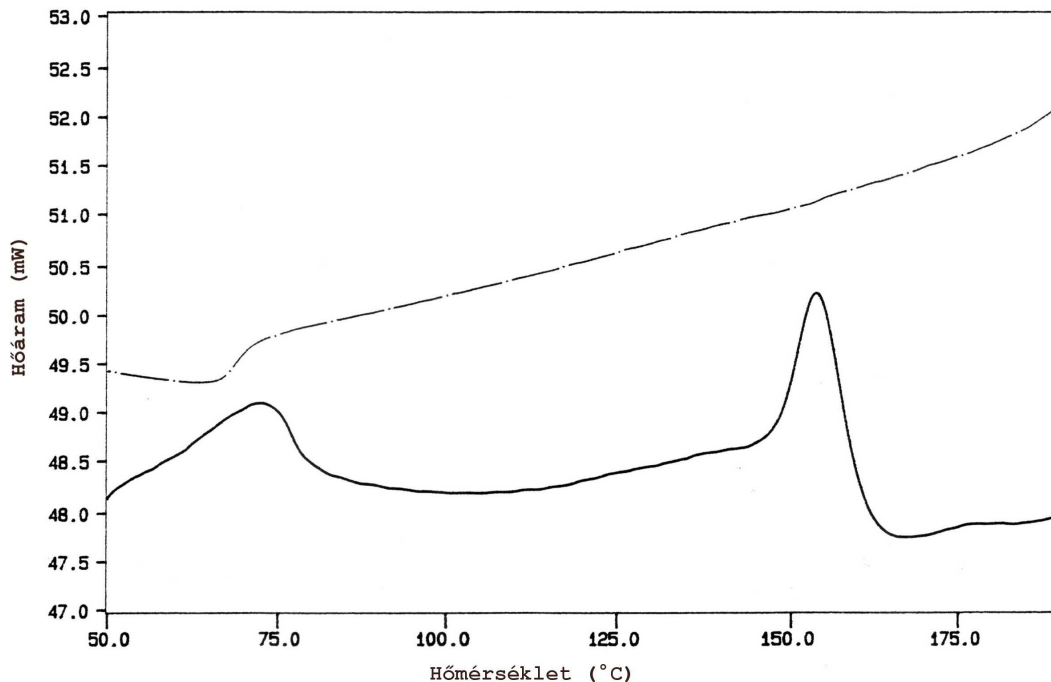
A kiértékelést jelentősen segítette a görbék deriválási lehetősége, ami azt mutatta, hogy ennél a változásnál két lépésből álló folyamatról van szó (9. melléklet). DA COSTA és mtsai (2002) és PRALHAD és RAJENDRAKUMAR (2004) vizsgálatai szerint a vízeltávozást jelző endoterm csúcson egy váll figyelhető meg 73°C-os induló hőmérséklettel. Feltételezték, hogy a kvercetin dihidrát formából anhidriddé történő átalakulását egy további molekula átrendeződés követi. Ezek az eredmények arra utaltak, hogy az átalakulási folyamatra nagyobb figyelmet kell fordítani.



24. ábra: A kvercetin DSC görbéje 40 °C/ perc felfűtési (—), illetve hűtési (- -), sebességgel inert atmoszférában

A korábbi kutatásokban nem vizsgálták a folyamat visszafordíthatóságát, illetve a konformáció változás reverzibilitását. Ennek felderítésére felvettem a flavonolok DSC visszahűtési görbéit. A kvercetin hűlési görbéjén 70°C-nál egy másodlagos átalakulásra utaló jelet kaptam (24. ábra). A felfűtési és hűlési görbék 10 egymást követő felvételéről megállapítottam, hogy egy reverzibilis folyamatról van szó, az átalakulási hők azonosak voltak. Eredményeim azt mutatták, hogy a vízeltávozáson kívül egy reverzibilis másodlagos átalakulás is lejátszódik, ami feltehetően egy kedvezőbb energetikai állapotú konformációs átmenet. A hőmérséklet további növelésével 300°C felett a kvercetin olvadása, majd bomlása figyelhető meg (8. melléklet).

Robinetin esetében 150-170°C között is található egy endoterm hőeffektus mind inert (25. ábra), mind oxidatív atmoszférában. 70°C-nál szintén molekula átrendeződés történt, 150°C-nál pedig feltehetően egy irreverzibilis polimorf átalakulás, mivel a TG görbe nem jelez tömegcsökkenést (10. melléklet). A DSC görbe deriválásával láthatóvá válik, hogy egy összetett folyamatról van szó. 300°C felett a robinetin bomlása figyelhető meg.

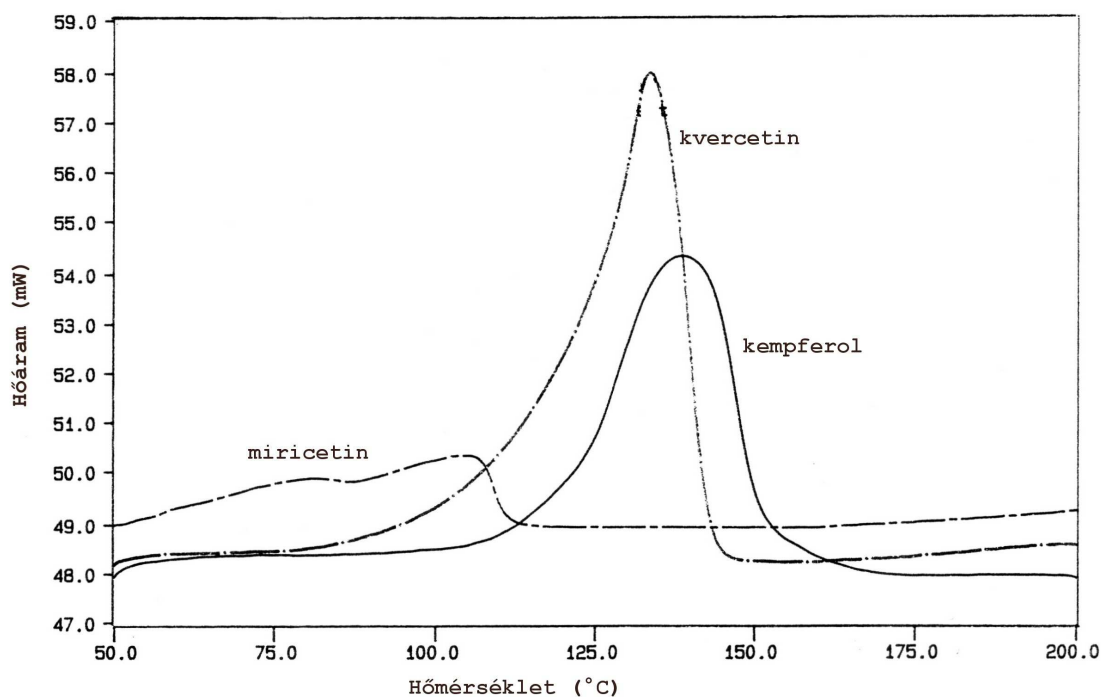


25. ábra: A robinetin DSC görbéje 40 °C/perc felfűtési (—), illetve hűtési (---), sebességgel inert atmoszférában

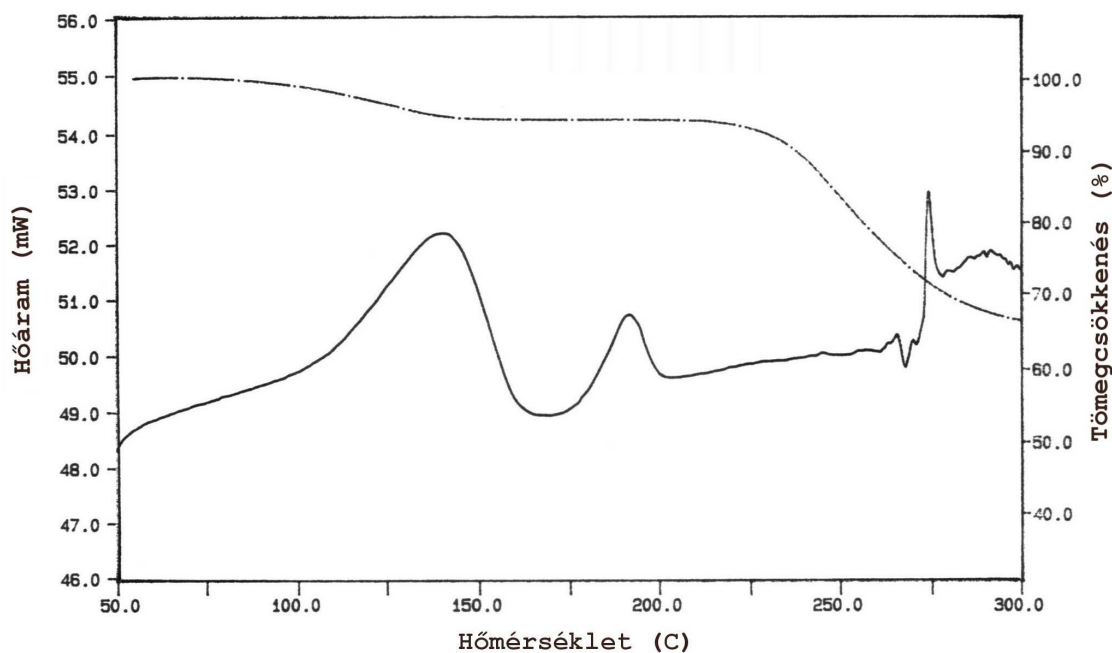
A homológ vegyületeknél a kvercetinnél tapasztalt átalakulásokat figyeltem meg. 200°C-ig csak a vízeltávozásra utaló endoterm csúcs látható (26. ábra). Mindegyik vegyület hűtési görbéjén megjelenik a reverzibilis molekulaátrendeződést jelző átalakulás (11. 12. 13. melléklet). Érdekes módon a szintén három hidroxilcsoportot tartalmazó miricetin nem mutatja a robinetinre jellemző 150-170°C közötti csúcsot. A görbéket 400°C-ig felvéve (14. 15. 16. melléklet), a flavonolokra jellemző bomlási adatokat a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat: A flavonolok DSC adatai inert atmoszférában, 40 °C/perc felfűtési sebességnél

	T_1 (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_2 (°C)	ΔH_2 (J/g)	T_3 (°C)	ΔH_3 (J/g)	T_4 (°C)	ΔH_4 (J/g)
fisetin	137	212,7	288	-8,4	346	160,7	368	-7,4
kempferol	134	146,8	284	132,0	383	5,9		
kvercetin	133	361,9	321	75,4	327	84,6	388	-23,5
miricetin	106	36,4	276	11,2	305	-15,3	369	184,2
robinetin	72	16,9	154	28,3	366	148,7	376	26,9



26. ábra: A kvercetin homológok DSC görbéi inert atmoszférában, 40 °C/perc felfűtési sebességgel



27. ábra: A rutin DSC (—) és TG (-.-) görbéje 40°C/perc felfűtési sebességgel, inert atmoszférában

A rutin DSC görbéjén 180°C-nál egy tömegcsökkenés nélküli polimorf átalakulás látható, mint ahogy DA COSTA és mtsai (2002) is feltételezték publikációjukban. 220°C felett megindul a vegyület bomlása a glikozidos kötés hasadásával, és egy többlépcsős bomlási folyamat játszódik le (27. ábra). A miricitrin esetében hasonló lefutású görbét kaptam (17. melléklet).

Eredmények, következtetések

Az akác, a nyár és az extrahált akác termogravimetriás vizsgálatából kiderült, hogy a magas extrakttartalmú akác bomlása indul meg legkésőbb. Az extraktanyagok befolyásolják a faanyag termikus sajátságait.

A különböző flavonolok termikus tulajdonságait vizsgálva megállapítottam, hogy a kémiai szerkezet és a termikus stabilitás között szoros összefüggés van, még ilyen kis szerkezeti eltérés esetén is, mint ami a flavonol homológoknál található.

Szembevető eltérés mutatkozott a két modell-vegyület, a kvercetin és robinetin termikus görbéin annak ellenére, hogy azonos összegképletű vegyületekről van szó, amelyek egymás szerkezeti izomerjei. Hasonlóan eltérő sajátságokat mutatott a fizetin és kempferol is. Kimutattam, hogy a hidroxilcsoportok elhelyezkedésének és számának jelentős szerepe van. A molekula termikus stabilitása a B-gyűrű hidroxilcsoportjainak számával nő (CSONKÁNYÉ 2005). Az azonos B-gyűrűvel rendelkező flavonolok esetén az 5-OH csoport jelenléte tovább növeli a bomlási csúcshőmérséklet értékét. Megfigyeltem, hogy a 3-O-szubsztituált flavonolok termikus stabilitása az aglükonjaikhoz képest kisebb.

Az eredményeim azt mutatták, hogy a flavonolok közül a robinetin esetében játszódik le DSC-vel detektálható irreverzibilis átalakulás 200°C alatt (a színmérési adatokat alátámasztva), a többi vegyület esetében nem.

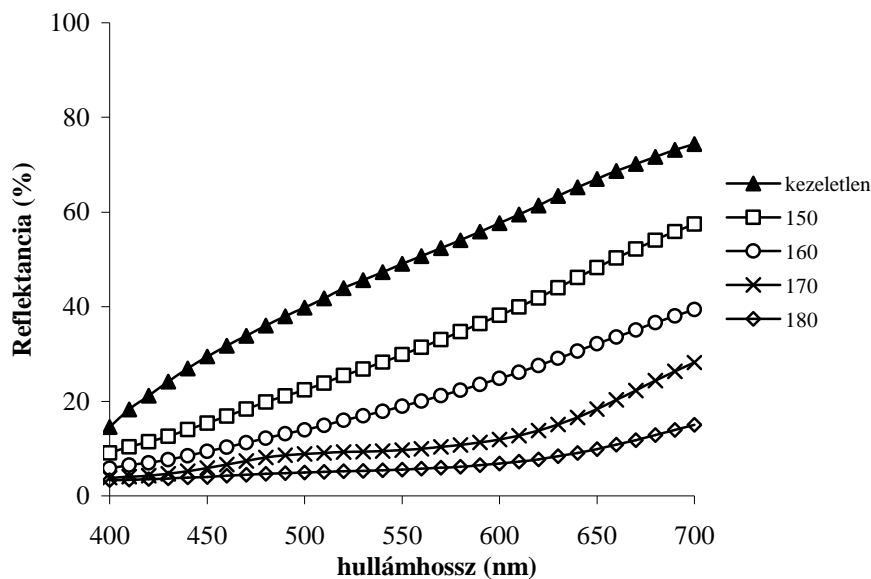
A flavonolok olyan különleges viselkedését figyeltem meg a DSC vizsgálatok során, amit még nem írtak le a szakirodalomban. A hőkezelés és az azt követő visszahűtés folyamán reverzibilis átalakulás megy végbe a szilárd állapotú anyagban.

IV. 3. Spektrális sajátságok

IV. 3. 1. A faanyag reflexiós spektrumának változása hőkezelés során

A hőhatásnak kitett faanyag vizuálisan is jól érzékelhető színváltozása vetette fel, hogy megvizsgáljam a fa látható tartománybeli reflexiós spektrumát.

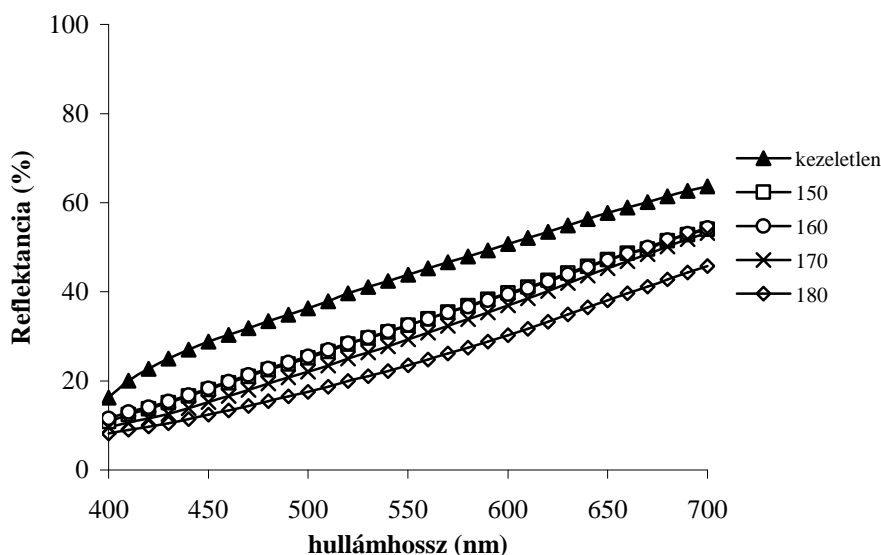
A kezeletlen akác faanyag reflexiós spektruma azt mutatja, hogy nagyobb hullámhosszúságú fényhez nagyobb reflektancia tartozik. Ez okozza az akác sárgásvörös színét. A kezelési hőmérséklet növelésével a reflektancia csökken, a faanyag sötétedik (28. ábra). A különböző hőmérsékleteken a spektrumok alakja nem azonos, ami eltérő folyamat lejátszódására utal. A görbék alapján 170°C-on mechanizmusváltás következik be.



28. ábra: A kezeletlen és különböző hőfokon kezelt akác faanyagának reflexiós spektruma

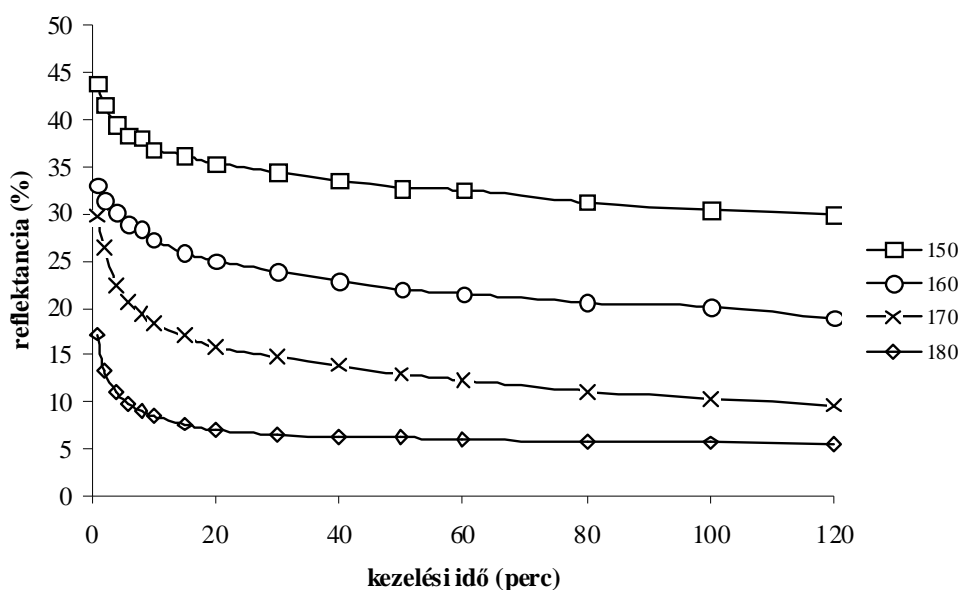
Az extrahált akác faanyag spektruma teljesen eltér az akácétól. 150-, 160- és 170°C-os kezelés hatására szinte azonos folyamatok játszódnak le, 180°C-on figyelhető meg eltérés (29. ábra).

A nyár faanyagának reflexiós spektruma az extrahált akácéhoz hasonlít. (18. melléklet).



29. ábra: A kezeletlen és különböző hőfokon kezelt extrahált akác faanyagának reflexiós spektruma

Megfigyeltem, hogy adott hullámhossz esetén az akácnál a reflektancia mind a kezelési hőmérséklet, mind a hőkezelési idő növelésével csökken, a faanyag sötétedik. Minél magasabb a hőmérséklet, annál gyorsabb a csökkenés. A hőkezelés kezdetén a reflektancia gyorsan csökken, majd lelassul, telítődést mutat (30. ábra). A nyár vizsgálatánál 150°C-on a reflektancia a kezelési idő függvényében csak kismértékben csökken, a többi kezelési hőfoknál a csökkenés azonos mértékű.

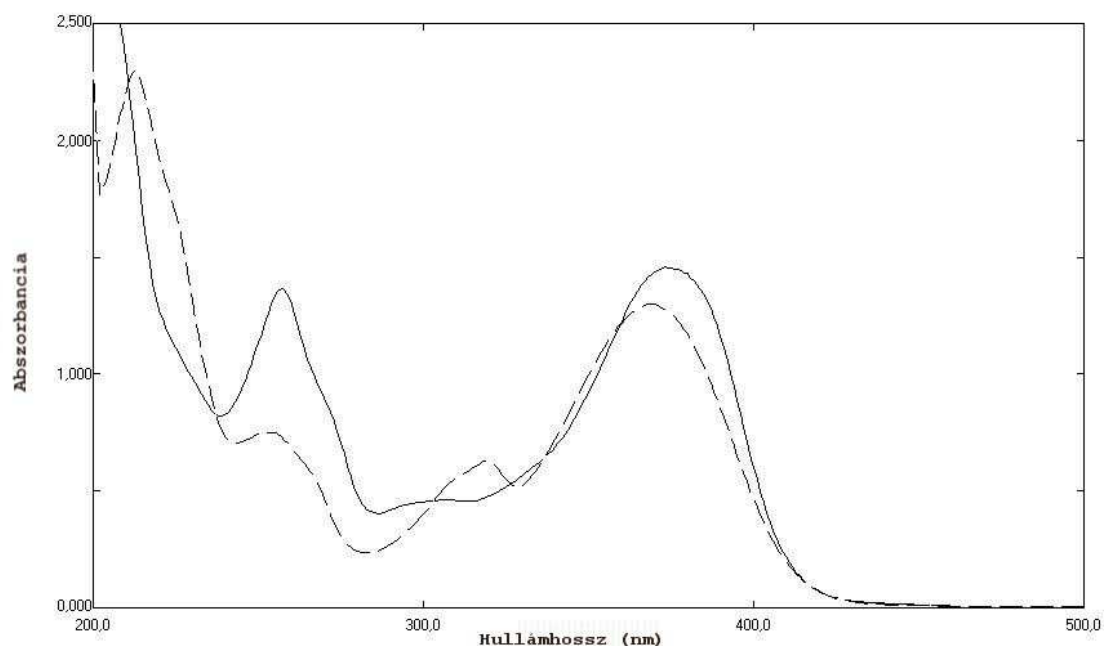


30. ábra: Az akác faanyag reflektanciája 550 nm-en különböző hőfokon a kezelési idő függvényében

IV. 3. 2. A kvercetin és robinetin oldatbeli sajátságainak vizsgálata

Hőkezelés hatására a flavonolok szerkezetében bekövetkező változások tisztázására spektrofotometriás módszereket használtam. A lejátszódó folyamatok tanulmányozása során arra kerestem a választ, hogy milyen szerepe van a változások jellegében a flavonoidok szerkezeti különbségeinek.

Az a tény, hogy a flavon-származékok csak kismértékben oldódnak vízben, sajnos nem teszi lehetővé a tisztán vizes közegű vizsgálatokat, pedig a technológiai folyamatok szempontjából éppen e rendszerek lennének a legkedvezőbbek. A vizsgálataimat etanolos oldatban végeztem el, a kapott spektrumokat a 31. ábra mutatja.

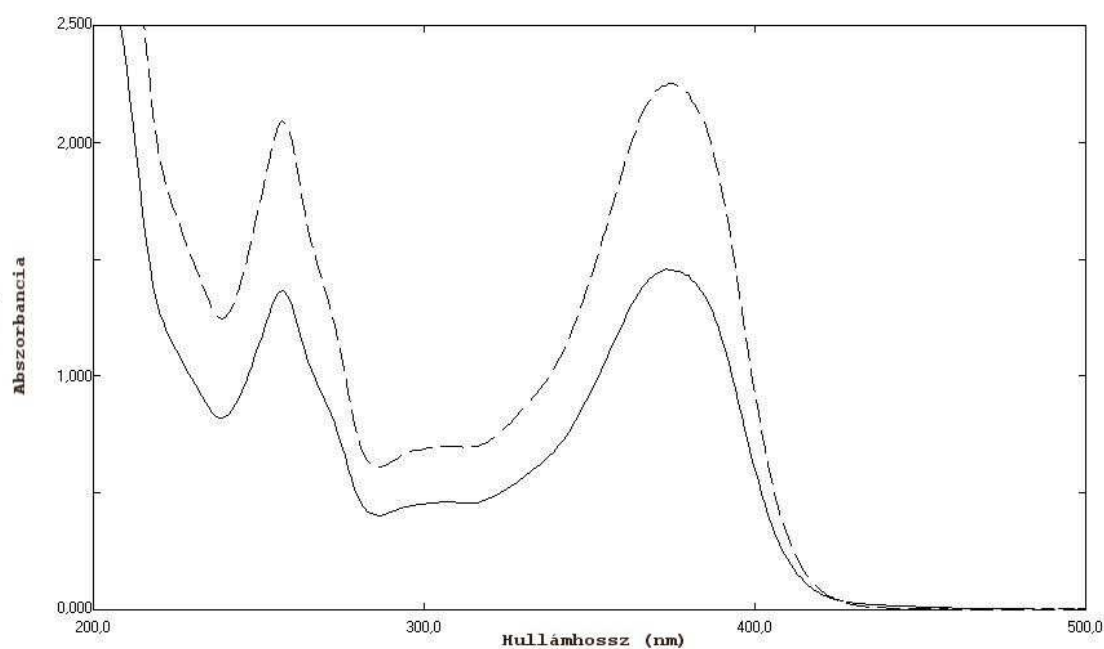


31. ábra: A kvercetin (—) és robinetin (---) abszorpciós spektruma abs. etanolos oldatban

11. táblázat: A kvercetin és robinetin abszorpciós maximumainak helye és intenzitása

	c (mol/dm ³)	λ (nm)	A	λ (nm)	A	λ (nm)	A
kvercetin	$7,9 \cdot 10^{-5}$	257	1,366	306	0,461	373	1,457
robinetin	$6,8 \cdot 10^{-5}$	253	0,751	319	0,626	368	1,299

Hőkezelés hatására a kristályos anyag szerkezeti változását spektrofotometriás méréssel tudtam nyomon követni. Szilárd állapotú kvercetint és robinetint szárítószekrényben 180°C-on különböző ideig hőkezelttem, majd a mintákat abs. etanolban felodva felvettem az abszorpciós spektrumokat. Mind a két vegyület esetén különleges sajátságokat figyeltem meg, amit az irodalomban eddig nem írtak le. A kvercetin és robinetin abszorpciós spektrumában a fényelnyelési maximum értéke sem batokróm sem hipszokróm eltolódást nem mutatott a kezeltlen vegyületéhez képest, a fényelnyelés intenzitása azonban kb. 1,5-szeresére nőtt meg a hőhatást követően. Ezt az intenzitásnövekedést (mintha 1,5-szeres anyagmennyiség bemérése történt volna) a spektrum teljes hosszában érzékelttem (32. ábra). A kvercetin 4 órás szárítása során 10 %-os tömegcsökkenést tapasztaltam, ami moláris mennyiségre átszámolva azt jelenti, hogy a kvercetin dihidrát mindkét kristályvize eltávozik. A robinetin tömege a 4 órás szárítás alatt 5%-kal csökkent, holott ez a szilárd vegyület nem tartalmaz kristályvizet.



32. ábra: A kvercetin abszorpciós spektruma absz. etanolos oldatban ($c=7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$)
 (—): kezeletlen, (---): 2h, 4h hőkezelés és 96h vákuumszáritás után

Az adszorbeált vagy a kristályvíz tartalom szerepének tisztázása végett a vizsgálatokat a kvercetin kénsav feletti hosszú idejű vákuumszáritásával egészítettem ki. Ekkor a bekövetkezett tömegcsökkenés kisebb volt (6%), viszont spektrálisan teljesen azonosan viselkedett a hőkezelt mintával. Azt is megfigyeltem, hogy a minták hőkezelését, illetve vákuumszáritását követő hosszabb idejű tárolása az eredeti spektrumokat eredményezte.

A flavonolok hőkezelés vagy vákuum hatására bekövetkező különleges spektrális változásának értelmezése további szerkezetvizsgálati módszerek alkalmazását igényli. Mivel a flavonolok ilyen tulajdonságát a szakirodalomban még nem közölték, ezért az átalakulásuk pontos magyarázata túllépi a doktori dolgozat céljával kitűzött feladatokat.

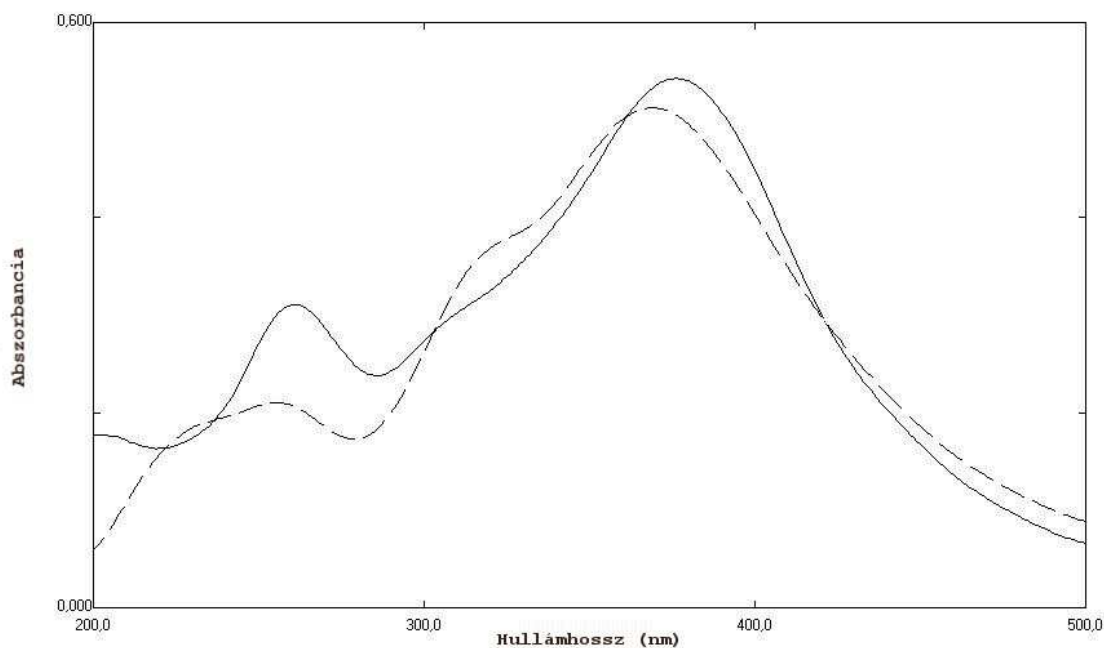
IV. 3. 3. A kvercetin és robinetin szilárd felületen felvett spektruma

A fában a flavonoidok főleg a makromolekuláris vázhoz kapcsolódva találhatók, ezért fontos annak ismerete, hogy különböző szilárd felületen megkötődve a komponensek milyen átalakulásai figyelhetők meg. Felületen megkötődött anyagok vizsgálata közvetlenül termikus analízissel nem megvalósítható, ezért a hő hatására bekövetkező folyamatokat a kvercetin és robinetin spektrális sajátságának változásán keresztül tanulmányoztam.

Szilárd felületre felvitt, hőhatásnak kitett flavonoidok vizsgálatára nem találtam irodalmi hivatkozást, eddig csak a flavonoidok komplexképződését és fény hatására bekövetkező folyamataikat tanulmányozták cellulóz vagy szilikagél rétegen (SMITH 2000, MOLNÁRNÉ 2003, MOLNÁRNÉ és NÉMETH 2003).

A szilárd fázison mutatott sajátságoktól a flavonoidok oldatbeli viselkedése alapvetően különbözik, mivel az inert (szilikagél) rétegre impregnálás a kvercetin és robinetin molekulájának merevségét okozza.

A vizsgált flavonoidok szilikagél rétegen mutatott fényelnyelési görbéiről egyértelműen megállapítható, hogy – az oldatban felvett spektrumokhoz képest (31. ábra) – a látható tartománybeli sáv kiszélesedett (33. ábra). Ezt az eltérést a szakirodalom a szilárd felülethez kapcsolódó hidrogénhidás kötések számbeli növekedésével hozza kapcsolatba (SMITH 2000).

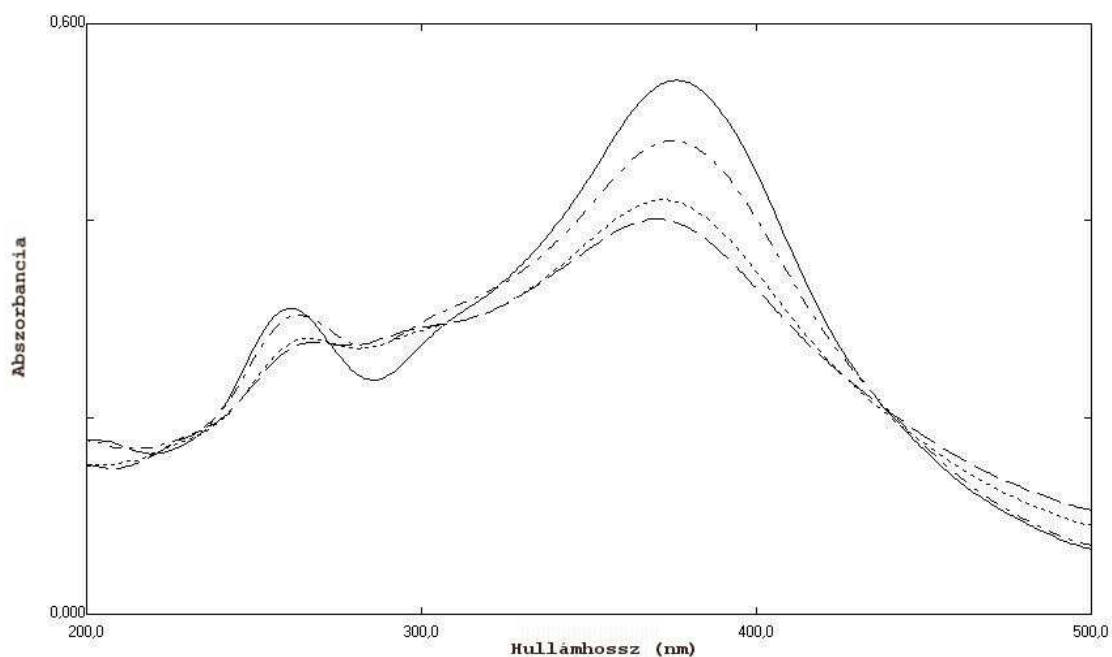


33. ábra: A kvercetin (—) és robinetin (---) abszorpciós spektruma szilikagél felületen

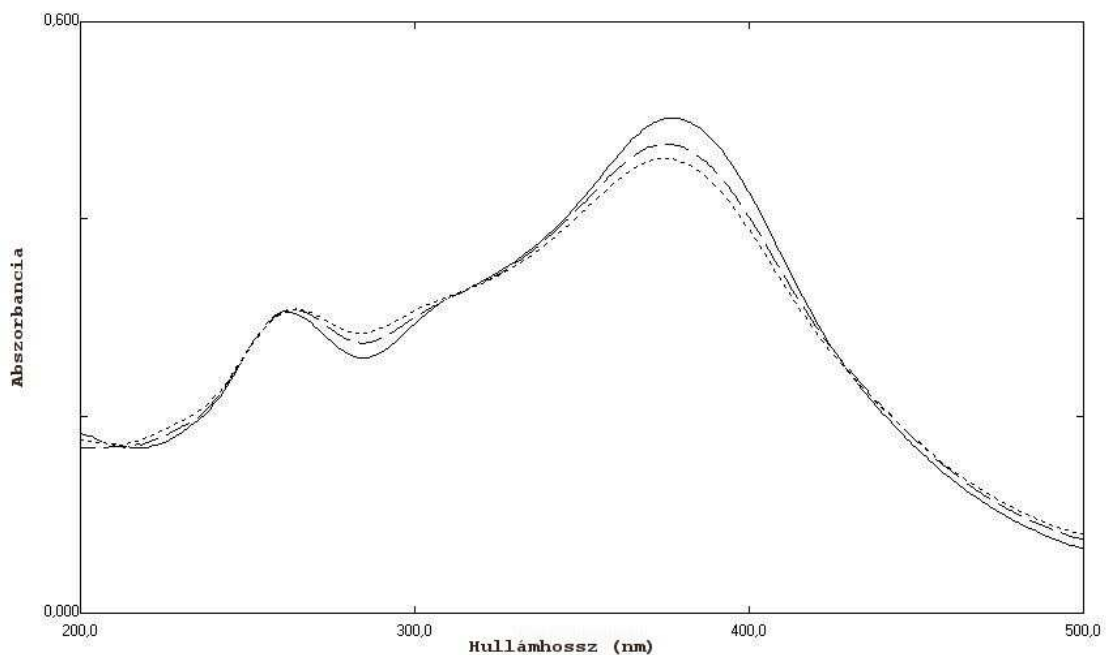
Attól függően, hogy a flavonolok mely hidroxilcsoportjai révén kapcsolódnak a szilikagél felülethez, a fényabszorpció különböző energia átmenetei valósulhatnak meg, ami a sávszélesedést eredményezi.

A molekulaszervezetre jellemző fő spektrális jellemzők továbbra is megmaradnak. A kvercetin abszorpciós spektrumában jól azonosítható a benzoilcsoport nagy intenzitású, 258 nm hullámhosszú fényelnyelése, valamint a cinnamoil-szerkezethez rendelhető 372 nm-es maximum. A robinetin szilárd felületen felvett spektrumában - az irodalmi adatokkal megegyezően - a benzoilcsoport fényelnyelése 254 nm-nél csak egy vállban mutatkozik, míg a B-gyűrű abszorbanciája 368 nm-nél maximumot ad, 320 nm-nél egy vállat figyelhetünk meg.

A hőkezelés idejének hatását vizsgálva megfigyeltem, hogy 140°C-on a kvercetin jellemző abszorpciós csúcsai a kezelési idő növelésével csökkennek (34. ábra). A spektrumról leolvasható, hogy a különböző időpontnál felvett görbék rendezetlen lefutásúak, ami azt jelzi, hogy nem egyetlen lépésben átalakuló fényelnyelő részecskék vannak jelen. 180°C-on azonban a hőkezelés ideje a kvercetin abszorpciós spektrumára nincs hatással, a különböző ideig tartó hőhatás csak kismértékű időbeli változást idéz elő. A görbén egyidejűleg több izobesztikus pont mutatkozik, és izobesztikus sáv (247-252 nm) is megfigyelhető (35. ábra).



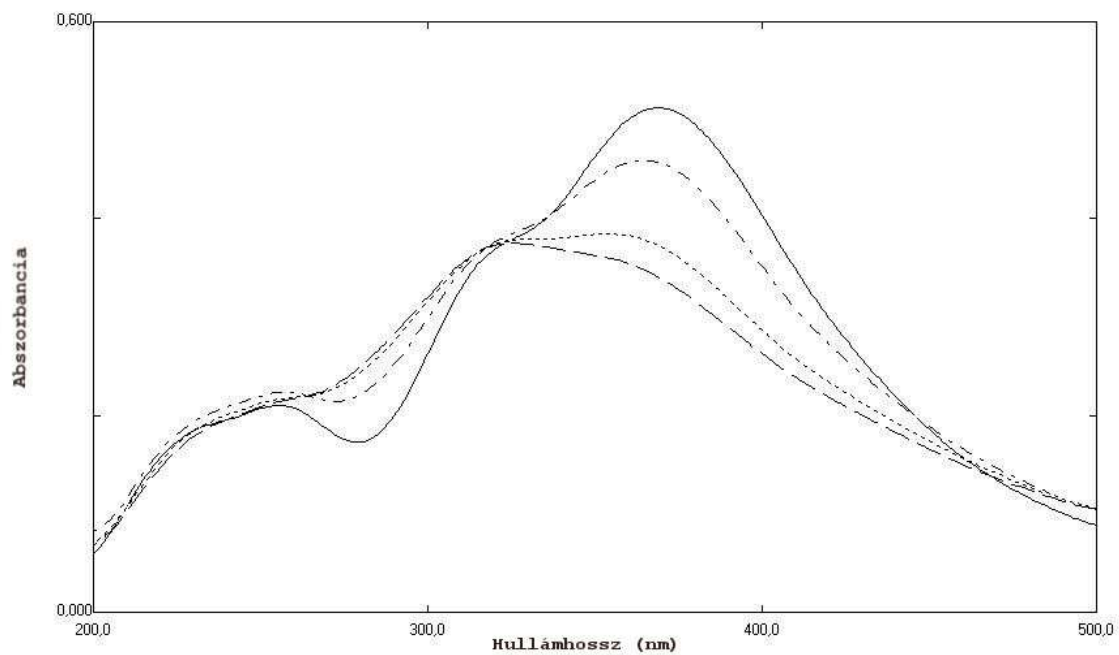
34. ábra: A kvercetin abszorpciós spektruma 140°C-on különböző ideig tartó hőkezelés után: kezeletlen (—), 30 perc (---), 1 óra (····), 2 óra (-·-·)



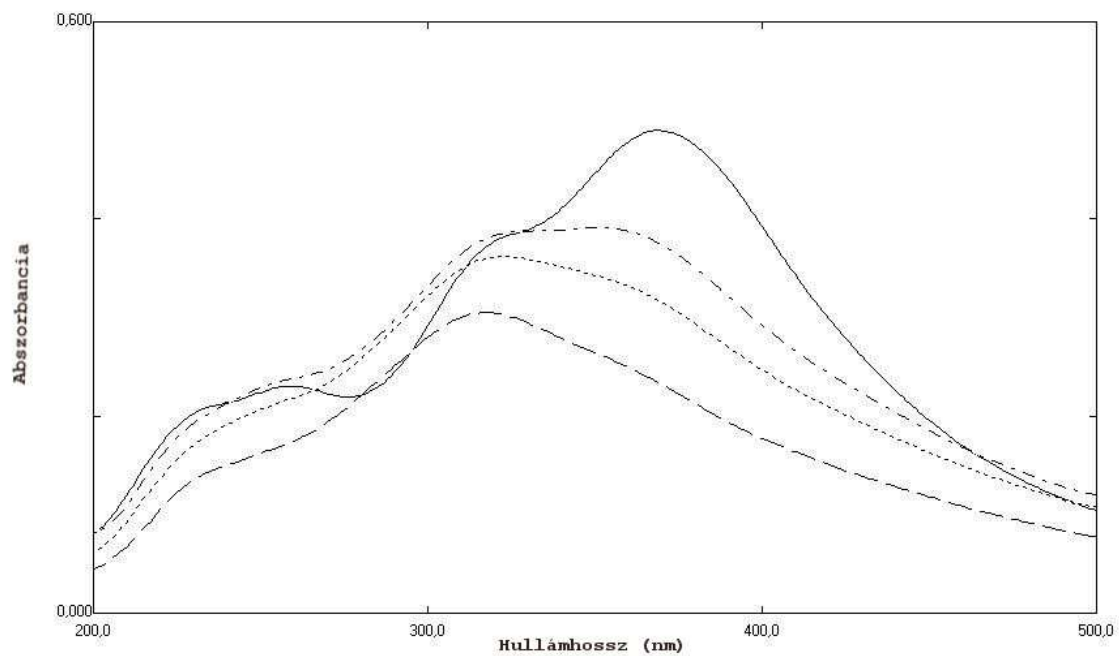
35. ábra: A kvercetin abszorpciós spektruma 180°C-on különböző ideig tartó hőkezelés után: kezeletlen (—), 5 perc (---), 10-120perc (····)

Összehasonlítva a 140°C-os kezelés ábrájával alaposan feltételezhető, hogy a 180°C-on lejátszódó folyamat gyors, és az előzőtől eltérő mechanizmust követ, egyetlen lépésben két fényelnyelő komponens egymásba alakulását mutatja a görbesor. A kvercetin különleges viselkedésére utalt az a tény is, hogy szilikagél rétegen a 180°C-os hőkezelés a fényabszorpció mértékét sokkal kisebb mértékben csökkentette, mint a 140°C-os hőhatás. A folyamat gyors végbemenetelét mutatja, hogy 10 perc hőhatást követően a spektrum nem változik tovább, még a 2 órás hőkezelés során sem.

A hőhatásnak kitett robinetin abszorpciós spektruma intenzívebb változást mutat a kvercetinéhez képest. 140°C-on 1 órás hőkezelés hatására a robinetin jellemző fényelnyelési csúcsa nagyon ellaposodik (36. ábra). 180°C-os hőmérséklet még jelentősebb változást okoz a 140°C-os kezeléshez viszonyítva. A fényelnyelés csökkenés olyan mértékű, hogy már 30 perces hőhatására is a jellemző abszorpciós csúcsok teljesen összemosódnak, egy összetett sáv alakul ki (37. ábra).



36. ábra: A robinetin abszorpciós spektruma 140°C-on különböző ideig tartó hőkezelés után: kezeletlen (—), 30 perc (---), 1 óra (-·-·-), 2 óra (----)



37. ábra: A robinetin abszorpciós spektruma 180°C-on különböző ideig tartó hőkezelés után: kezeletlen (—), 30 perc (---), 1 óra (-·-·-), 2 óra (----)

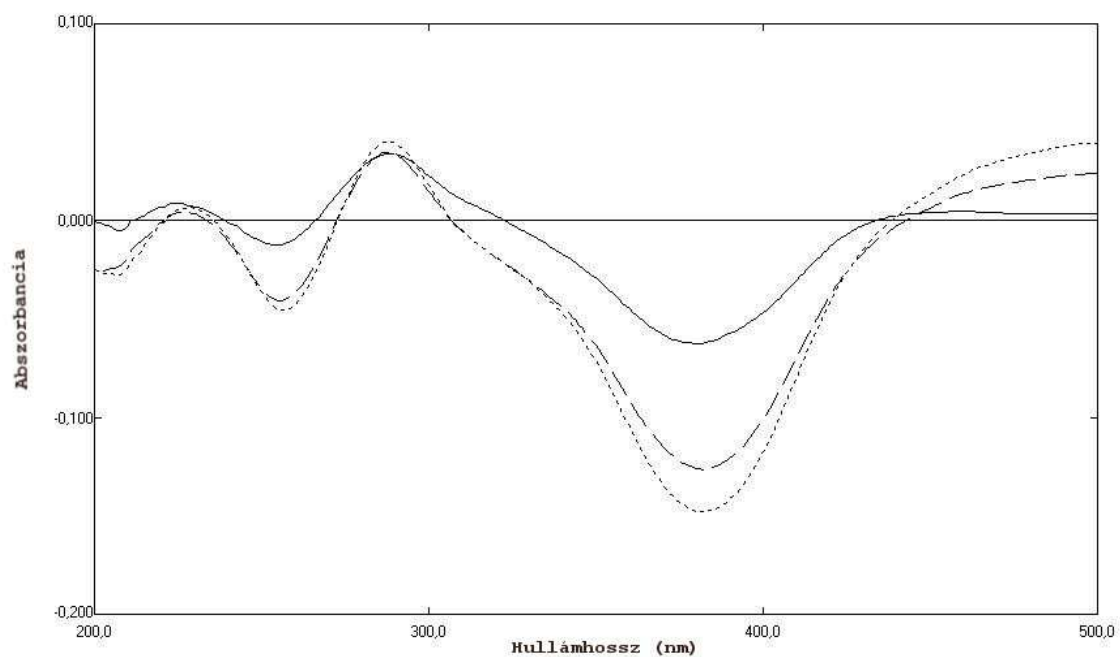
A robinetin spektrumairól is leolvasható, hogy 140°C és 180°C-on nem ugyanazon az úton játszódik le az átalakulási folyamat. 140°C-os hőkezelés különböző időpontjaiban felvett görbék izobesztikus pontban találkoznak 264 és 317 nm-nél, ami arra utal, hogy a robinetin egylépéses reakciójáról van szó. A 180°C-os szárítás nem eredményez izobesztikus pontot a spektrumban, tehát a fényelnyelő részecskék nem közvetlenül alakulnak át egymásba, hanem egy átmeneti termék képződése után. A spektrumsávok teljes egybeolvadása mellett erős intenzitáscsökkenést is megfigyeltem ezen a hőfokon. Ellentétben a kvercetinrel, itt a várt módon a magasabb hőfok intenzívebb, de nem egyértelműen leírható változást eredményezett.

Eredmények és következtetések

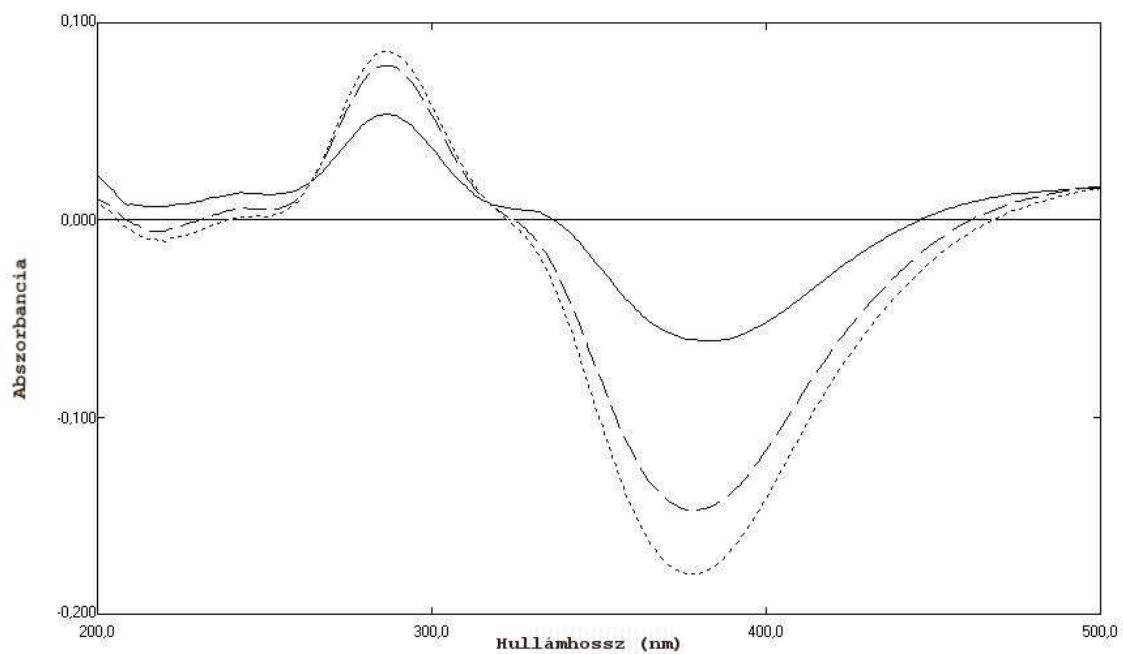
A kémiai folyamatok lejátszódásának módjára további fontos információt nyerhetünk a vegyületek különbségi spektrumainak elemzésével, mert az eredeti spektrumok sok összetett sávot tartalmaznak. Az időbeli spektrumok különbségét képezve mind a két flavonoid esetében megfigyelhető, hogy a molekulaszervezetre jellemző abszorpciós maximumok csökkenésével egyidejűleg 290 nm körül egy új sáv kezd kialakulni. Továbbá a látható tartományban – 450 nm felett, adott hullámhosszhoz nem rendelhető – kismértékű abszorpciónövekedés lép fel a hőkezelés után, ami a rétegek sárgás színének átmeneti erősödésében is megmutatkozik (38. ábra és 39. ábra).

A különbségi spektrumokból megállapítható, hogy a kvercetinél 287 nm-en, a robinetinél 288 nm-en új abszorpciós csúcs alakult ki, amit feltehetően a molekulák kinoidális átrendeződéséhez lehet rendelni.

Kvercetin esetén a különbségi spektrumok a folyamat összetettségét jelzik. A kvercetin jellemző fényelnyelési sávjainak monoton csökkenésével párhuzamosan a spektrumban azonnal megjelenik az új abszorpciós sáv, és annak intenzitása az időben állandó marad. A fő fényelnyelési sávok további csökkenését eredményezheti az is, hogy a kvercetin molekulák egy része olyan módon kapcsolódik a felülethez, hogy a hidrogénkötés merevsége a kinoidális átrendeződést megakadályozza. A kis fényelnyelési különbség 287 nm-nél nem teszi lehetővé, hogy egyértelmű következtetéseket vonjunk le az átalakulás lépéseiről (19. melléklet).



38. ábra: A 140°C-on 30 perces (—), 1 órás (- · -), és 2 órás (····) hőkezelésnek kitett kvercetin abszorpciós spektrumának és a kezeltlen fényelnyelési görbéjének különbsége



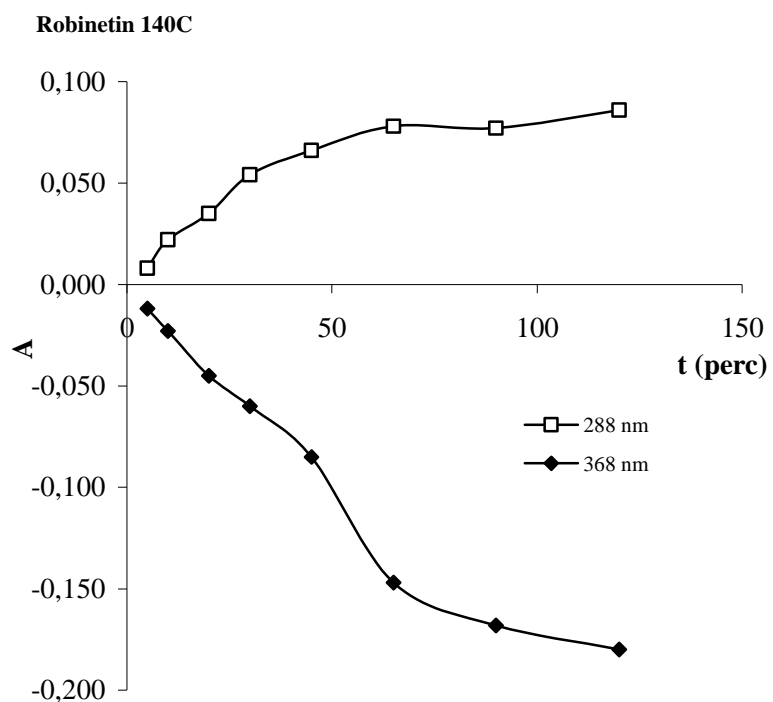
39. ábra: A 140°C-on 30 perces (—), 1 órás (- · -), és 2 órás (····) hőkezelésnek kitett robinetin abszorpciós spektrumának és a kezeltlen fényelnyelési görbéjének különbsége

A szilikagél rétegre felvitt kvercetin spektrális sajátságainak vizsgálata igazolta, hogy a különböző hőfokon végzett szárítás a molekula nem azonos átalakulását eredményezi, mint ahogy az a színmérés során is tapasztalható volt. A kétféle mérési technika egymástól függetlenül bizonyította, hogy a kvercetin magasabb hőmérsékleten nem a várt módon viselkedik. A 180°C-os hőkezelés lényegesen eltérő reakciók lejátszódását váltja ki, mint az alacsonyabb hőmérsékletű szárítás.

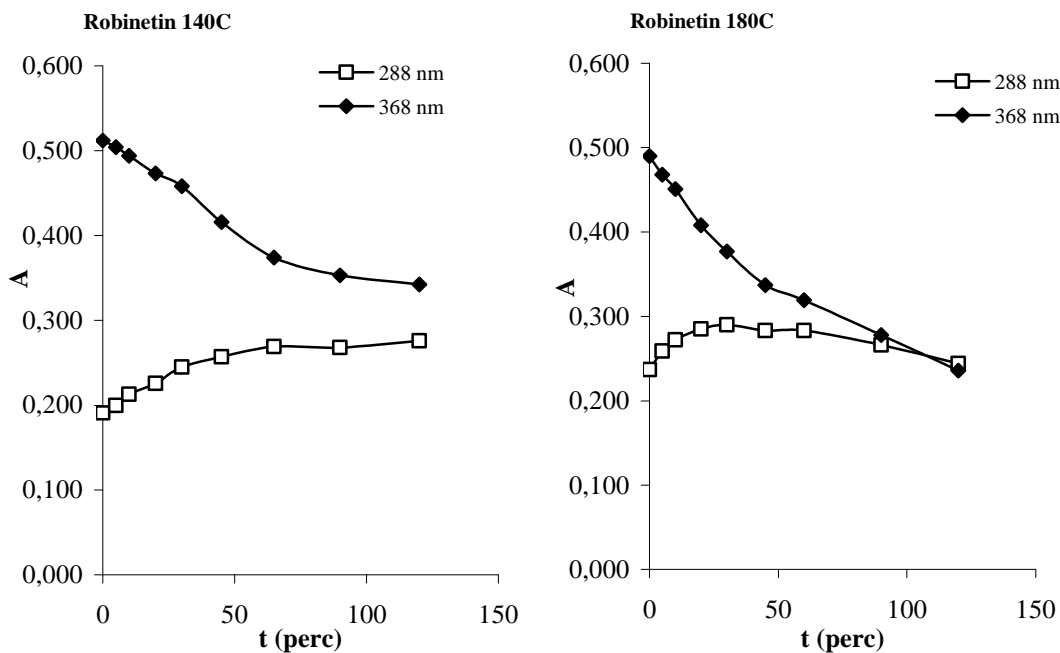
A robinetin 140°C-os hőkezelése a B-gyűrűhöz rendelhető 368 nm-es sáv monoton csökkenését eredményezi, miközben a 254 nm hullámhosszon majdnem azonos intenzitású marad. Ezzel párhuzamosan 288 nm-nél folytonos abszorpciónövekedés tapasztalható (39. ábra). Mind az eredeti spektrumok izobesztikus pontbeli találkozási pontja, mind a fényelnyelés különbség időbeli változása (40. ábra) igazolja, hogy a robinetin egy lépéses reakcióban alakul át. A kezeletlen és a 140°C-on különböző ideig szárított robinetin 288 nm-en mért abszorpciókülönbsége logaritmikus telítési görbét ír le a hőkezelési idő függvényében. Ez azt is bizonyítja, hogy a 288 nm-en abszorbeáló termék egyetlen lépésben keletkezik a szilikagél felületen, és a vizsgálat időtartama alatt nem alakul tovább. A 368 nm-es sáv csökkenő intenzitása viszont nem mutatja egyértelműen a folyamat ilyen egyszerű végbemenetelét. Ennek oka lehet, hogy a robinetin hidrogén-kötéssel kapcsolódik a szilikagél réteghez, ami a molekulák egy részénél megakadályozhatja a kinoidális szerkezet létrejöttét. Ezért a kiindulási anyagra jellemző fényelnyelési sávon más sajátságokat mérhetünk, mint a keletkező komponens abszorpciójának hullámhosszán (40. ábra).

180°C-on a robinetin eredeti spektrumai az időben látszólag rendezetlen változást mutatnak (37. ábra), azonban a különbségi spektrumokat képezve – az egyes hullámhosszokon – a folyamat tendenciája már megmutatkozik (41. ábra). A robinetin fényelnyelésének 288 nm-nél mutatkozó kisebb növekedése után a további hőkezelés abszorpciócsökkenést eredményez. A 368 nm-es fő fényelnyelési sáv két csaknem lineáris szakaszban megvalósuló csökkenése és a 288 nm-es abszorpció növekedése, majd fokozatos csökkenése egyértelműen a folyamat összetettségét mutatja. A kinoidális átalakulás után egy újabb folyamat játszódik le, feltehetően a vegyületek további oxidációja megy végbe.

A robinetin hő hatására bekövetkező átalakulásának spektrális vizsgálata megerősítette a színméressel kapott eredményeket, mely szerint a 140°C-on és a 180°C-on lejátszódó folyamatok alapvetően különböznek egymástól.



40. ábra: A robinetin fényelnyelés intenzitásának változása 140°C-on különböző ideig tartó hőkezelés hatására

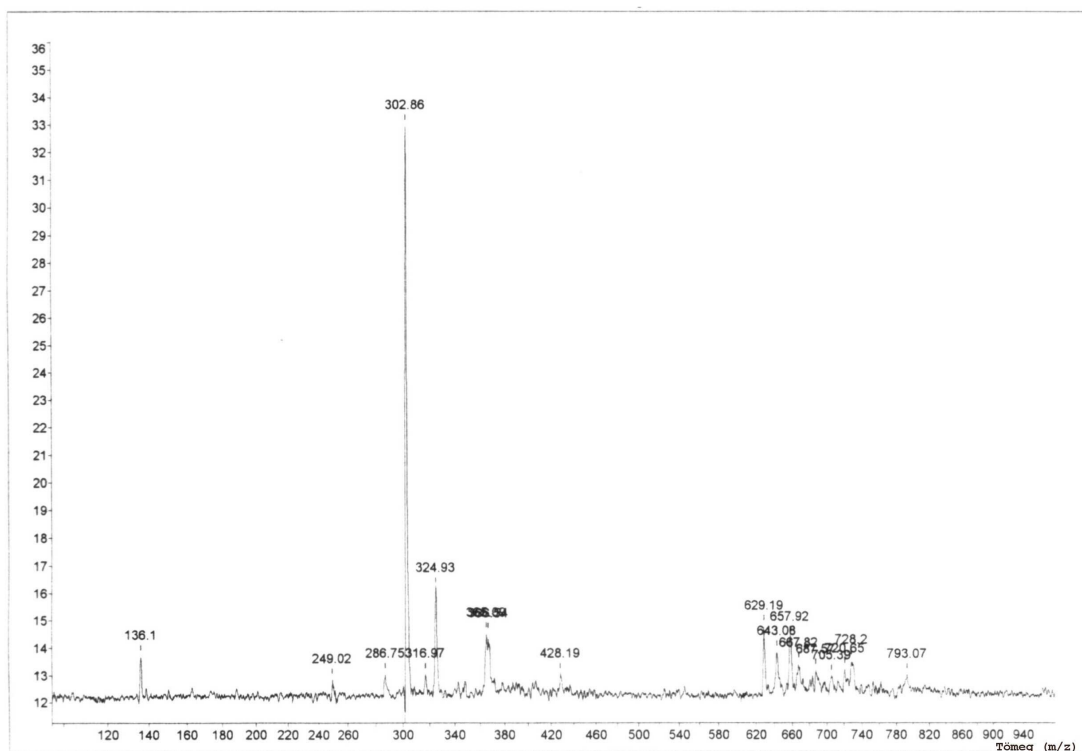


41. ábra: A fényabszorpció intenzitásának változása a hőkezelés időtartamának függvényében a robinetin jellegzetes hullámhosszain

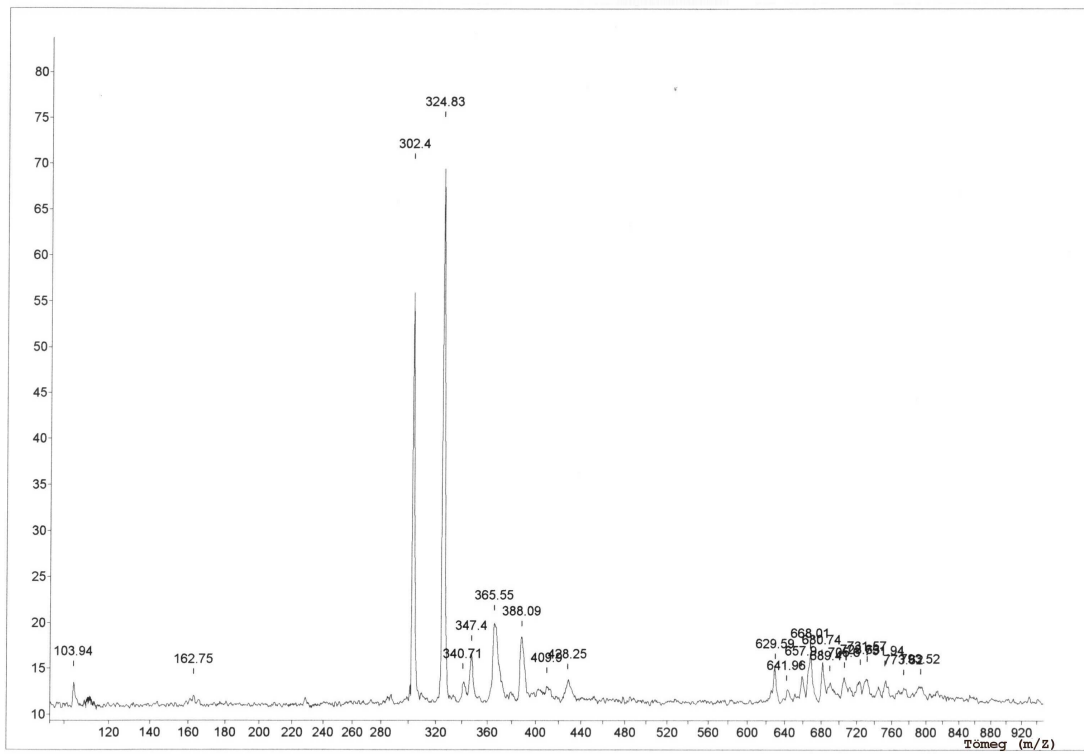
IV. 3. 4. A kvercetin és robinetin MALDI-MS spektruma

A hőkezelés hatására lejátszódó folyamatok tisztázására MALDI tömegspektrométerrel végeztem vizsgálatokat. A kezeletlen kvercetin és robinetin MALDI-MS spektrumát a 20. és 21. melléklet tartalmazza. Hőkezelt kvercetin (42. ábra) és robinetin (43. ábra) tömegspektrumán az eredeti molekulacsúcs ($m/z=303$) kismértékű csökkenését figyeltem meg, kisebb molekulatömegű fragmentumok megjelenését detektáltam. Azonban mind oxidatív és különösen inert atmoszférában dimerek képződése mutatható ki. Hasonló dimerizációt észleltem a többi flavonoid homológnál is, a robinetinhez képest azonban kisebb mértékben.

Hőkezelés hatására a színeképző vegyületek részben oxidatív degradációt szenvednek, részben polimerizálódnak, mindkét esetben színes vegyületek képződése közben. A vegyületekkel végzett MALDI-MS vizsgálataim ezt egyértelműen igazolták. Az eredmények magyarázatot adnak az extraktanyag tartalmú faanyag hőkezelés hatására bekövetkező gyors színváltozására.



42. ábra: Acetonitril:víz = 70:30 v/v%-os elegyében oldott hőkezelt kvercetinről felvett MALDI-tömegspektrum (mátrix nélkül)



43. ábra: Acetonitril:víz = 70:30 v/v%-os elegyében oldott hőkezelt robinetinről felvett MALDI-tömegspektrum (mátrix nélkül)

V. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Az akác, a nyár és az extrahált akác faanyagok, illetve a modellanyagokként kiválasztott flavonolok hőkezelésekor lejátszódó folyamatok vizsgálata során az alábbi megállapításokat tettem:

1. A faanyag hőkezelés során bekövetkező színváltozásából megállapítottam, hogy jól elkülöníthető a változások hőfoktól való függése. A faanyagra jellemző színváltozás alakulását a fafajra jellemző flavonolok kémiai felépítése alapján lehet osztályozni. A színváltozás mértéke a legjelentősebb a robinetin és hasonló kémiai felépítésű flavonoidokat tartalmazó fajoknál.
2. A hőhatás okozta színváltozás és a spektrális sajátságok változásának jellege időben és hőfokfüggésben is megegyező volt, amivel igazoltam, hogy a világosság-változás mérése jó detektálási lehetőség a faanyag kémiai átalakulására, annak ellenére, hogy konkrét kémiai vegyületek átalakulása nem rendelhető a változáshoz.
3. A faanyagok termogravimetriás görbéinek elemzése során megfigyeltem, hogy a jelentős extrakttartalmú akác bomlása magasabb hőmérsékleten indul a nyár és az extrahált akác bomlásához képest. Az extrahált akác faminta hiányzó robinetin tartalmát pótolva az eredeti akác faanyag sajátságait mutatta, amivel igazoltam, hogy az extraktanyagok jelenléte befolyásolja a faanyag termikus sajátságait.
4. Megállapítottam, hogy a kvercetin és robinetin hő hatására bekövetkező színváltozása – kémiai szerkezetükből adódóan – eltérő, ami a lejátszódó folyamatok különbözőségére is utal. A flavonol homológok színváltozása is e két vegyületével analóg.
5. Különböző flavonolok termikus tulajdonságait vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a kémiai szerkezet és a termikus stabilitás között szoros összefüggés van. Kimutattam, hogy a hidroxilcsoportok számának és elhelyezkedésének jelentős szerepe van a vegyületek termikus tulajdonságaiban:
 - 5.1. Flavonol homológ vegyületek vizsgálatával arra az eredményre jutottam, hogy a molekula termikus stabilitása a B-gyűrű hidroxilcsoportjainak számával nő. Legstabilabb a B-gyűrűn három hidroxilcsoportot tartalmazó robinetin és miricetin (bomlásuk magasabb hőmérsékleten indul és kisebb a tömegcsökkenés mértéke).

- 5.2. Az egymással szerkezeti izomert alkotó flavonolok összehasonlításából megállapítottam, hogy a hidroxilcsoportok elhelyezkedése is befolyásolja a molekula termikus bomlását. Itt is érvényes az a megállapítás, hogy a B-gyűrűn több hidroxilcsoportot tartalmazó vegyület a termikusan stabilabb. Azonos B-gyűrű rendszerű vegyületek esetén az 5-ös helyzetű OH-csoport jelenléte tovább növeli a bomláshőmérsékletet.
- 5.3. Megállapítottam, hogy a flavonolok 3-O-glikozidjainak a hőstabilitása a legkisebb, a vegyületek bomlása a glikozidos kötés hasadásával az aglükonjaikhoz képest alacsonyabb hőmérsékleten indul.
6. A DSC vizsgálatok során a flavonolok – a szakirodalomban eddig még le nem írt – különleges viselkedését figyeltem meg. A hőkezelés és az azt követő visszahűtés folyamán reverzibilis, feltehetően konformációs átalakulás megy végbe a kristályos állapotú anyagban. A feltevés bizonyítása azonban további vizsgálatokat igényel.
7. A szilikagél rétegre felvitt kvercetin és robinetin, hő hatására bekövetkező átalakulásának spektrális vizsgálata megerősítette a színméréssel kapott eredményeket, mely szerint az alacsonyabb és a magasabb hőmérsékleten lejátszódó folyamatok alapvetően különböznek egymástól. A kétféle mérési technika egymástól függetlenül bizonyította, hogy a két vegyület átalakulásának mechanizmusa nem azonos.
8. A kvercetin és robinetin szilárd felületen felvett spektruma arra utal, hogy hőkezelés hatására a molekulák kinoidális átrendeződése megy végbe. A kialakuló kinoidális szerkezet a dimerizációt is elősegíti, amit a vegyületekkel végzett MALDI-tömegspektroszkópiás vizsgálataimmal igazoltam. A flavonolok vizsgálati eredményei alátámasztották az extraktanyag tartalmú faanyag hőkezelés során fellépő gyors színváltozását.

IRODALOMJEGYZÉK

1. ALBERT, L. - HOFFMANN, T. - NÉMETH, Zs. I. – RÉTFALVI, T. – KOLOSZÁR, J. - VARGA, SZ. - CSEPREGI, I. (2003): Radial variation of totalphenol content in beech (*Fagus sylvatica* L.) wood with and without red heartwood. *Holz als Roh- und Werkstoff* **61**, pp. 227-230.
2. ALDO, L. (1988), Res. Therm. Biomass Con., Ed. Rev. Pap. Int. Con., p. 642.
3. ANTAL, M. J. (1985): Biomass Pyrolysis: a review of the literature, in: K. W. Boer, J. A. Duffie (Eds.), *Advances in Solar Energy*, vol. 1, American Solar Energy Society, Boulder, CO, pp. 175-255.
4. AYDIN, I. – COLAKOGLU, G. (2005): Effects of surface inactivation, high temperature drying and preservative treatment on surface roughness and colour of alder and beech wood. *Applied Surface Science* 2005 (in press)
5. BAKER, R. R. (1978): Kinetic parameters from the nonisothermal decomposition of a multi-component solid. *Thermochimica Acta*, **23**, pp. 201-212.
6. BARTA, E. - TOLVAJ, L. - PAPP, Gy. - NAGY, T. - SZATMÁRI, S. - BERKESI, O. (1998): Wood degradation caused by UV-laser of 248 nm wavelength. *Holz als Roh- und Werkstoff* **56**. (5) pp. 318.
7. BILBAO, R. - ARAUZO, J. - ANGELA (1987), *Thermochimica Acta*, **120**, pp.121.
8. BOURGOIS, J. - BARTHOLIN, M. C. - GUYONNET, R. (1989): Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. *Wood Sci. Technol.* **23**, pp. 303-310.
9. BOURGOIS, P. J. - JANIN, G. - GUYONNET, R. (1991): La Mesure de Couleur. Une Méthode d'Etude et d'Optimisation des Transformations Chimiques du Bois Thermolysé. *Holzforschung* **45**, pp. 377-382.
10. BROWNE, F.L. - TANG, W.K. (1963): Effect of Various Chemicals on Thermogravimetric Analysis of Ponderosa Pine, FPL 6, Forest Products Laboratory, US Department of Agriculture, Forest Service, Madison, WI
11. BRUCKNER GY. (1979): Szerves kémia, Tankönyvkiadó, Budapest
12. BRYDEN, K. M. (1998): Computational modeling of wood combustion. Ph.D. thesis. University of Wisconsin-Madison, WI
13. BURDA, S. – OLESZEK, W. (2001): Antioxidant and Antiradical Activities of Flavonoids. *J. of Agricultural and Food Chemistry* **49**. (6) pp. 2774-2779.
14. BURTIN, P. - JAY-ALLEMAND, C. – CHARPENTER, J. P. – JANIN, G. (1998): Natural wood colouring process in *Juglans* sp. Depends on native phenolic compounds accumulated in the transition zone between sapwood and heartwood. *Trees* **12**. (5) pp. 258-264.
15. CABALLERO, J. A. - FONT, R. - MARCILLA, A. - CONESA, J. A. (1995): New kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, pp. 806-812.
16. CALABRO, M. L. - TOMMASINI, S. - DONATO, P. - RANERI, D. - STANCANELLI, R.- FICARRA, R. - COSTA, C. - CATANIA, S. - RUSTICHELLI, C. - GAMBERINI, G. (2004): Effects of alpha and beta-cyclodextrin complexation on the physico-chemical properties and antioxidant activity of some 3-hydroxyflavones. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **35** (2) pp. 365-377.
17. CHAUVETTE, G. - HEINZ, M. - RUBIO, M. – KHORAMI, J. - CHORNET, E. - MÉNARD, H. (1985): TG/DTG as a rapid method for the characterization of solid residues derived from liquefaction of lignocellulosics. *Thermochimica Acta* **84**, pp. 1-5.
18. CHOW, S. Z. (1971): Infrared spectral characteristics and surface inactivation of wood at high temperatures. *Wood Sci. Technol.* **5**, pp. 27-39.

19. COATS, A. W. – REDFERN, J. P. (1964): Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, **201**. 68
20. CONDE, E. - CADAHIA, E. - GARCIA-VALLEJO, M. C. (1995): Low Molecular Weight Polyphenols in Eucalyptus Globulus. *Wood and Fiber Science* **27**. (4) pp. 379-33.
21. DE COSTA, E. M. - FILHO, J. M. B. - DO NASCIMENTO, T. G. - MACEDO, R. O. (2002): Thermal characterization of the quercetin and rutin flavonoids. *Thermochimica Acta* **392-393**. pp. 79-84.
22. CSONKA-RÁKOSA, R. – NÉMETH, K. (1998): Thermal behaviour of hardwood polyphenols. Proc. of 5th EWLP, pp. 333-336. Aveiro, Portugal, August30-Sept. 2.
23. CSONKANÉ RÁKOSA R. – NÉMETH K. (2000): Fa és fakomponensek termoanalitikai vizsgálata. Az Erdőmérnöki Kar Tudományos Konferenciájának előadásai, pp. 149-153. Sopron, december 15.
24. CSONKANÉ RÁKOSA R. (2005): A flavonoidok szerepe a faanyag hőhatás okozta átalakulásában. *Faipar* (megjelenés alatt)
25. DANGLES, O. – FARGEIX, G. – DUFOUR, C. (2000): Inhibition of lipid peroxidation by quercetin and quercetin derivatives: antioxidant and prooxidant effects. *J. of Chem. Soc., Perkin Trans. 2* pp. 1215-1222.
26. DEGROOT, W. F. - PAN, W. P. - RAHMAN, M. D. - RICHARDS, G. N. (1988): First chemical events in pyrolysis of wood. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **13**. pp. 221-231.
27. DEMIRBAS, A. (2004): Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**. (2) pp. 803-815.
28. DENG, H. – VAN BERKEL, G. (1998): Electrospray Mass Spectrometry and UV/Visible Spectrophotometry Studies of Aluminium(III)-Flavonoid Complexes. *Journal of Mass Spectrometry* **33**. pp. 1080-1087.
29. DOMBURG, G. – ROSSINSKAYA, G. – SOOD, S. (1974): Study of β -ether bonds in lignin and its models. *Thermal Analysis Vol. 2. Proc. of 4th ICTA, Budapest*, pp. 211-218.
30. DOYLE, C. D. (1965): Determination of kinetic parameters for pyrolysis of cellulose. *Nature* **207**, 290
31. DUKE, J. A.: Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases. Agricultural Research Service, [http:// www.ars-grin.gov/duke/](http://www.ars-grin.gov/duke/)
32. ERGÜDENLER, A. – GHALY, A. E. (1994): A comparative study on the thermal decomposition of four cereal straws in an oxidizing atmosphere. *Bioresource Technology* **50**. pp. 201-208.
33. FABICH, E. - CSONKA-RÁKOSA, R. - VARGA, V.- NÉMETH, K. (1998): The character of softwoods colour change by photodegradation. Proc. of 5th EWLP, pp. 330-332. Aveiro, Portugal, August30-Sept. 2.
34. FAIX, O. - NÉMETH, K. (1988): Monitoring of wood photodegradation by DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff* **46**. (3) pp. 112.
35. FAIX, O. -MEIER, D. -FORTMANN, I. (1990): Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff* **48**. pp. 281-285.
36. FENGEL, D. -WEGENER, G. (1984): *Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Walter de Gruyter, Berlin. Springer, Berlin-Heidelberg
37. FONT, R. - MARCILLA, A. - VERDÚ, E. - DEVESA, E. J. (1991) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **21**. pp. 249.
38. GARCIA, S. – HEINZEN, H. – MARTINEZ, R. – MOYNA, P. (1993): Identification of Flavonoids by TLC Scanning Analysis. *Chromatographia* **35**. (7/8) pp. 430-434.

39. GHALY, A. E. – ERGÜDENLER, A. –ALTAWHEEL, A. M. (1994): Determination of kinetic parameters of oat straw using thermogravimetric analysis. *Biomass & Bioenergy Journal*, **5** (6), pp. 457-465.
40. HARBORNE, J. B. - WILLIAMS, C. A.(1988): Flavone and Flavonol Glycosides, in *The Flavonoids-Advances in Research* (ed.: Harborne, J.B.), pp. 376-441. Chapman and Hall, London
41. HARBORNE, J. B. (1989): Flavonoids, in *Natural Products of Woody Plants I.* (ed.: Rowe, J.W.), pp. 533-570. Springer-Verlag, Berlin
42. HARBORNE, J. B. – WILLIAMS, C. A. (2000): Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry* **55**. pp. 481-504.
43. HATAKEYAMA, H. (1992): Thermal Analysis, In: *Methods in Lignin Chemistry* (ed.: Lin, S. Y. , Dence, C. W.), pp. 200-213, Springer-Verlag, Berlin
44. HAVSTEEN, B. H. (2002): The biochemistry and medical significance of the flavonoids. *Pharmacology & Therapeutics* **96**. pp. 67-202.
45. HELM, R. (2000): Wood/ Bark extractives (elektronikus publikáció) <http://www.chem.vt.edu/chem-dert/helm/3434WOOD/info.html>
46. HSHICH, F. - RICHARDS, G. (1989), *Comb. Flame*, **76**. p. 37.
47. HON, D. N. - SHIRAISHI, N., eds. (1991): *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker, New York.
48. HORNOF, V. - KOKTA, B. V. - VALADE, J. L. - LEUNG, P. S. (1977): Effect of lignin content on thermal degradation of wood pulp. *Thermochimica Acta*, **19**. pp. 63-68.
49. HORVÁTH-SZOVÁTI, E. (2000): Az akác faanyag gőzölése során bekövetkező színváltozás spektrofotométerrel történő vizsgálata, Doktori (PhD) értekezés, Sopron
50. IMAMURA, H. (1989): Contribution of Extractives to Wood Characteristics, in *Natural Products of Woody Plants I-II.* (ed: J. W. Rowe)-Springer Series in Wood Science- Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, pp. 843-860.
51. JAKAB, E. - FAIX, O. - TILL, F. (1997): Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **40** (1), pp. 171-186.
52. JOVANOVIĆ, S. V. – STEENKEN, S. – HARA, Y. – SIMIĆ, M. G. (1996) *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pp. 2497-2504.
53. KARCHERY, R. W. – HEMINGWAY, E. – BAROFSKY, E. – BAROFSKY, D. F. (1986): Sequencing Procyanidin Oligomers by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **58**. pp. 2563-2567.
54. KIM, Y. C. – HIGUCHI, R. – KITAMUTA, Y. – KOMORI, T. (1991): Degradation of Flavonoid Glycosides. *Liebigs Ann. Chem.* Pp. 1285-1289.
55. KLEEN, M. - GELLERSTEDT, G. (1995), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **35**. pp. 15.
56. KOLLMANN, F. – KEYLWERTH, R. – KÜBLER, H. (1951): Verfarbungg des Vollholzes und der Furniere bei der Künstlichen Holzrocknung. *Holz als Roh- und Werkstoff* **9**. pp. 382-391.
57. DE KOSTER, C. G. – HEERMA, W. – DIJKSTRA, G. – NIEMANN G. J. (1985): Fast Atom Bombardment of Flavonols. *Biomedical Mass Spectrometry*, **12** (10) pp. 596-601.
58. KUHLMANN, M. K. – BURKHARDT, G. – HORSCH, E. – WAGNER, M. - KOHLER, H. (1998) *Free Radical Res*, **29**. pp. 451.
59. LIPSKA-QUINN, A. E. - ZERONIAN, S. H. - MCGREE, K. M. (1985): Thermal degradation of rice straw and its components. In *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, ed. R.P. Overend, T. A. Milne, K. L. Mudge. Elsevier Applied Science, London, pp. 453-471.

60. MAKRIS, D. P. – ROSSITER, J. T. (2000): Heat-Induced, Metal-Catalyzed Oxidative Degradation of Quercetin and Rutin (Quercetin 3-O-Rhamnoylglucoside) in Aqueous Model Systems. *J. Agric. Food Chem.* **48**. pp. 3830-3838.
61. MARBY, T. J. – MARKHAM, K. R. – THOMAS, M. B. (1970): *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
62. MARBY, T. J. - ULUBELEN, A. (1980): Chemistry and Utilization of Phenylpropanoids Including Flavonoids, Coumarins and Lignans. *J. of Agricultural and Food Chemistry Vol. 28.*, No. 2., pp. 188-196.
63. MARKHAM, K. R. (1982): *Techniques of Flavonoids Identification*, Academic Press, London
64. MARKHAM, K. R. (1989): Flavones, Flavonols and their Glycosides, in *Methods in Plant Biochemistry*, Vol. 1. pp. 197-235. (ed. Harborne, J.B.), Academic Press, London
65. MEISEL T. (1986): A kémiai analízis termikus módszerei. In: *A kémia újabb eredményei* **64**, Akadémiai Kiadó, Budapest
66. MILLER, R. S. - BELLAN, J. (1996): A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. Paper 96F-057, Western States Section of the Combustion Institute
67. MITSUI, K. - MURATA, A. - TOLVAJ, L. (2003): Investigation of the change in the DRIFT spectra of light-irradiated wood with heat treatment. *Holz Roh Werkst.* **61**. p. 82.
68. MOLNÁR S. (1999): *Faanyagismeret, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest*
69. MOLNÁRNÉ HAMVAS L. – NÉMETH K. (2002): Ultraibolyafény hatása a flavonszármazékok-fémionok kölcsönhatásaira, VIII. Nemzetközi Vegyész-konferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság Kiadványa, pp. 213-218., 2002. november 15-17., Kolozsvár (Románia)
70. MOLNÁR-HAMVAS, L. - CSONKA-RÁKOSA, R. – STIPTA, J. - NÉMETH, K. (2002): Interaction of metal ions and flavonol components of wood extractives, in *Proc. of 7th EWLP*, pp. 249-252., Turku (Finland), August 26-29.
71. MOLNÁRNÉ HAMVAS L. (2003): *A faextraktanyag-fémion kölcsönhatás vizsgálata, Doktori (PhD) értekezés, Sopron*
72. MOLNÁRNÉ HAMVAS L. – NÉMETH K. (2003): A flavonoid-króm kölcsönhatás vizsgálata, *NyME, EMK, Kémiai Intézet Kiadványa*, pp. 83-87. *A Kémiai Intézet Tudományos Ülése, Sopron, 2002. november 7.*
73. MONONEN, K. - ALVILA, L. - PEKKANEN, T. T. (2002a): CIEL^{*}a^{*}b^{*} color measurement and analysis of methanol-soluble extractives of secondary xylem of Birch (*Betula pendula*). *Proc. of 7th EWLP* pp. 245-248., August 26-29. 2002. Turku Finland
74. MONONEN, K. - ALVILA, L. - PEKKANEN, T. T. (2002b): CIEL^{*}a^{*}b^{*} Measurements to Determine the Role of Felling Season, Long Storage and Kiln Drying on Coloration of Silver Birch Wood. *Scandinavian Journal of Forest Research* **17**. pp. 179-191.
75. MÜLLER-HAGEDORN, M. - BOCKHORN, H. - KREBS, L. - MÜLLER, U. (2003): A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**. pp. 231-249.
76. NAGIEB (1990): Thermal Analysis of *Eucalyptus Camaldulensis* and Cotton Stalks at Different Heating Rates. *J. Thermal. Anal.*, Vol. **36**. pp. 1429-1439.
77. NASSAR, M. M. - MACKAY, G. D. M. (1984): Mechanism of Thermal Decomposition of Lignin. *Wood and Fiber Science*, V. **16**. (3) pp. 441-453.

78. NÉMETH K. (1981): Színmérés a faiparban I. A természetes fa színmeghatározása. *Faipar* **31** (9) pp. 257-261.
79. NÉMETH K. (1985): A fa színének értékelése a CIELAB rendszerben. *EFE Tudományos Közleményei* 2/1985, pp. 125-135.
80. NÉMETH, K. - FAIX, O. (1988): Farbmessung zur Beobachtung der Photodegradation des Holzes. *Holz Roh- und Werkstoff* **46**. (12) pp. 472.
81. NÉMETH, K. (1988): Die abiotische Degradation des Akazienholzes. *Grundforschung zur komplex Holznutzung, VII. Symp. Smolenyce*
82. NÉMETH K. (1989a): A faanyag abiotikus degradációja. *Doktori Értekezés, Sopron*
83. NÉMETH, K. (1989b): Die Photostabilisationsmöglichkeiten des Holzes auf Grund der Analyse des Photodegradationsprocesses. *Proc. Symp. Wood Modification 89-Posnan*, pp. 183-186.
84. NÉMETH, K. – FAIX, O. – VANÓ, V. (1992): The effect of extractives on the photodegradation of wood. *Proc. of 2nd EWLP*, pp. 191-192, Grenoble, Sept. 2-4.
85. NÉMETH, K. - FAIX, O. (1994): Beobachtung der Photodegradation des Holzes durch quantitative DRIFT-Spektroskopie. *Holz Roh Werkst.* **52**. pp. 261-266.
86. NÉMETH, K. – VANÓ, V. (1996): The interpretation of thermal and light caused changes of hardwood flavonoids with DSC and MALDI. *Proc. of 4th EWLP Stresa, Italy* pp. 157-161.
87. NÉMETH, K. (1997): *Faanyagkémia, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest*
88. NÉMETH K. (1998): *A faanyag degradációja, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest*
89. NÉMETH, K. – VARGA, V. – ALBERT, L. (1998): Differences Between the Modification of Flavonols Caused by Stress and Abiotical Effects. *Proc. of 5th EWLP* pp. 341-343., Aveiro, Portugal, August30-Sept. 2.
90. NÉMETH K. - STIPTA J. (2002): Összetett reakciók a krómionnal kezelt faanyag fotodegradációjában. *Faipar* **50**. (2) pp. 7-10.
91. NÉMETH, K. - MOLNÁR-HAMVAS, L. -STIPTA, J. (2003): Kinetic interpretation of processes in wood at mild-temperature. In *Proceedings of the International Conference "Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper"* (ISBN 80-227-1942-0) pp. 305-308. Bratislava, Sept. 17-19.
92. NGUYEN, T. - ZAVARIN, E. - BARALL, E. M. (1981): Thermal analysis of lignocellulosic materials. Part I: Unmodified materials. *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. C* **20**, pp. 1-65.
93. OKUYAMA, T. - YAMAMOTO, H. - KOBAYASHI, I. (1990): Quality improvement in small log of sugi by direct heating method. II. *Wood Industry* **45**. pp. 63-67.
94. OLEJNICZAK, S. – POTRZEBOWSKI, M. J. (2004): Solid state NMR studies and density functional theory (DFT) calculations of conformers of quercetin. *Org. Biomol. Chem.* **2**. pp. 2315-2322.
95. 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**. pp. 375-379.
96. PAPP, J. -KRISTÓF, J. - INCZÉDY, J. (1981): Thermoanalytical Studies on the Decomposition of Papermaking Pulps Using Continuous Selective Water Detector. *Cellulose Chemistry and Technology* **5**. pp. 589-595.
97. PASSIALIS, C. N. – GRIGORIOU, A. H. (1999): Technical properties of branch-wood of apple, peach, pear, apricot and cherry fruit trees. *Holz als Roh- und Werkstoff* **57**. (1) pp. 41-44.
98. PEREIRA, H. (1992): The thermochemical degradation of cork. *Wood Sci. Technol.* **26**. pp. 259-269.

99. POKOL GY. - SZTATISZ J. (2000): Analitikai Kémia I. Egyetemi jegyzet, Műegyetemi Kiadó
100. 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**. pp. 333-339.
101. PUSZ, J. - NITKA, B. (1997): Synthesis and Physicochemical Properties of the Complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II) with Chrysin. *Microchemical Journal* **65**. pp. 245-253.
102. PUSZ, J. - NITKA, B. - ZIELINSKA, A. - WAWER, I. (2000): Synthesis and Physicochemical Properties of the Complexes of Al(III), Ga(III), and In(III) with Chrysin. *Microchemical Journal* **56**. pp. 373-381.
103. RAMIAH, M. V. (1970): Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *J. of Applied Polymer Science*, **14**. pp. 1323-1337.
104. RICE-EVANS, C. A. – MILLER, N. J. – PAGANGA, G. (1996): Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine* **20**. (7) pp. 933-956.
105. RICE-EVANS, C. A. – MILLER, N. J. (1998) in: C.A. Rice-Evans, L. Parker (Eds.), *Flavonoids in Health and Disease*, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 199-218.
106. RICHARDS, G. - HSHIEH, F. (1990), *Am. Chem. Soc.*, **23**. p. 361.
107. RICHTER, H. - KÜHL, J. (1998): Technische Farbänderung von Robinienholz – Vorteile und Einschränkungen In: *Die Robinie Rohstoff für die Zukunft (Erfahrungen und Forschungsergebnisse)*, Red.: Molnar, S., Stiftung für die Holzwissenschaft Budapest, 1998, pp. 64-66.
108. ROWELL, R. M. - SUSOTT, R. A. - DEGROOT, W. F. - SHAFIZADEH, F. (1984): Finding Fire Retardants to Wood. *Thermal Behaviour of Chemical Bonding Agents. Wood and Fiber Science*, April 1984, V. **16** (2)
109. SAKIHAMA, Y. – COHEN, M. F. – GRACE, S. C. – YAMASAKI, H. (2002): Plant phenolic antioxidant and prooxidant activities: phenolics-induced oxidative damage mediated by metals in plants. *Toxicology* **177**. pp. 67-80.
110. SANDERMANN, W. - AUGUSTIN, H. (1963): Chemical Investigation on the Thermal Decomposition of Wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* **21**. Jg. Heft 7-8.
111. SATTERFIELD, M. – BRODBELT, J. S. (2000): Enhanced Detection of Flavonoids by Metal Complexation and Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **72**. (24) pp. 5898-5906.
112. SHAFIAZEH, F. - DEGROOT, W. F. (1976): Combustion characteristics of cellulosic fuels. In *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*, ed. F. Shafizadeh, K.V. Sarkanen, D.A. Tilmann. Academic Press, New York, pp. 1-17.
113. SHAFIZADEH, F. - BRANDBURY, A. G. W. (1979): Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures. *J. of Applied Polymer Science*, **23**. pp. 1431-1442.
114. SHAFIZADEH, F. (1984): The chemistry of pyrolysis and combustion In: Rowell, R.M. (ed.) *The Chemistry of Solid Wood. Advances in Chemistry Series* **207**. ACS, Washington, DC, pp. 489-530.
115. SHAFIZADEH, F. (1985): Thermal degradation of cellulose. –In: *Cellulose Chemistry and its Application*, eds: Nevel, T. P., Zeronian, S. H. pp. 266-288.
116. SIDDHARTHA, G. - REED, T. B. (1994): Prediction of cellulose decomposition rates from thermogravimetric data. *Biomass and Bioenergy*, Vol. **7**. pp. 61-67.
117. SJÖSTRÖM, E. (1993): *Wood Chemistry-Fundamentals and Application*, Academic Press, Inc. San Diego

118. SCHMIDT, J. A. - RYE, C. S. - GURNAGUL, N. (1995): Lignin inhibits autooxidative degradation of cellulose. *Polymer Degradation and Stability* **49**. pp. 291-297.
119. SMITH, G. J. – MARKHAM, K. R. (1998): Tautomerism of flavonol glucosides: relevance to plant UV protection and flower colour. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **118**. pp. 99-105.
120. SMITH, G. J. - THOMSEN, S. J. - MARKHAM, K. R. - ANDARY, C. - CARDON, D. (2000): The photostabilities of naturally occurring 5-hydroxyflavones, flavonols, their glycosides and their aluminium complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **136**. pp. 87-91.
121. DE SOUSA, R. F. V. - DE GIOVANI, W. F. (2004): Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids. *Spectrochimica Acta* (megjelenés alatt)
122. STIPTA J. - NÉMETH K. - MOLNÁRNÉ HAMVAS L. (2004): Fény hatása a krómionokkal kezelt fafelületek abszorpciós spektrumára, *Faipar* **52**. (3) pp. 18-24.
123. STRACK, D. (1997): Phenolic Metabolism, in *Plant Biochemistry* (ed. P. M. Dey, J. B. Harborne), Academic Press, San Diego, pp. 387-416.
124. SZÉKELY T. (1973): Termogravimetriás módszerek alkalmazása polimerek hőbomlási reakcióinak kinetikai leírásában. A kémia újabb eredményei 12. kötet
125. TOLVAJ, L. - FAIX, O. (1995): Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE $L^*a^*b^*$ colour measurements 1. Effect of UV light. *Holzforschung* **49**. pp. 397-404.
126. TOLVAJ, L. - FAIX, O. (1996): Modification of Wood Colour by Steaming, ICWSF'96 Conf. (10-12 April, 1996) Sopron, pp. 10-19.
127. TOLVAJ L. - HORVÁTH-SZOVÁTI E. - SÁFÁR C. (2000): Colour modification of black locust by steaming. *Drev. Vysk.* **45**. pp. 25-32.
128. UCAR, G. – FENGEL, D. (1995): Variation in composition of extractives from wood of *Pinus nigra* varieties. *Phytochemistry* **38**. (4) pp. 877-880.
129. TORREGGIANI, A. - TAMBA, M. - TRINCHERO, A. - BONORA, S. (2005): Copper(II)-Quercetin complexes in aqueous solutions: spectroscopic and kinetic properties. *Journal of Molecular Structure* (megjelenés alatt)
130. VARGA V. (1997): Belső és külső tényezők szerepe az akác faanyagának fotodegradációjában, *Doktori Értekezés*, Budapest
131. VÁRHEGYI G. – ANTAL, M. J. - SZÉKELY T. - TILL F. - JAKAB E. (1988a): Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies on the thermal decomposition of biopolymers Part1, *Energy Fuels* **2**. pp: 267-272.
132. VÁRHEGYI G. - SZÉKELY T. - TILL F. - JAKAB E. – SZABÓ, P. (1988b): Influence of the sample mass and the presence of the reaction products on the thermoanalytical results. *J. Thermal. Anal.* **33**. pp. 87
133. VÁRHEGYI, G. - ANTAL, M. J. - SZÉKELY, T. - SZABÓ, P. (1989): Kinetics of thermal decomposition of cellulose, hemicellulose and sugar cane bagasse. *Energy and Fuels*, **3**. pp. 329-335.
134. VÁRHEGYI, G. - SZABÓ, P. - ANTAL, M. J. (1994): Reaction kinetics of the thermal decomposition of cellulose and hemicellulose in biomass materials. In *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (Ed. By T. Bridgwater), Vol. **2**. pp. 760-771. Chapman and Hall, London
135. VORM, O. – ROEPSTORFF, P. – MANN, M. (1994): Improved Resolution and Very High Sensitivity in MALDI-TOF of Matrix Surfaces Made by Fast Evaporation. *Analytical Chemistry* **66**. (19) pp. 3281-3287.
136. WANG, J. – SPORNS, P. (2000): MALDI-TOF Analysis of Food Flavonol Glycosides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**. (5) pp. 1657-1662.

137. WEI-PING, P. - GEOFFREY, N. (1989), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **16**, pp. 117.
138. WENDLANDT, W. W. (1974): *Thermal Methods of Analysis*, 2nd edn. John Wiley, New York
139. WHITE, R. H. - DIETENBERGER, M. A. (2001): Wood products: Thermal degradation and fire-in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technologie*, pp. 9712-9716.
140. YOSHIMOTO, T. (1989): Effect of Extractives on the Utilization of Wood, in *Natural Products of Woody Plants I-II*. (ed: J. W. Rowe)-Springer Series in Wood Science- Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, pp. 920-931.
141. ZERIOUH, A. - BELKBIR, L. (1993), 1st Int. Therm. Ener. Cong. Proc. Marrakech, p. 793.
142. ZERIOUH, A. - BELKBIR, L. (1995): Thermal decomposition of a Moroccan Wood under a nitrogen atmosphere. *Thermochimica Acta*, **258**, pp. 243-248.
143. ZHOU, J. - WANG, L. - WANG, J. - TANG, N. (2001): Synthesis, characterization, antioxidative and antitumor activities of solid quercetin rare earth(III) complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry* **83**, pp. 41-48.

MELLÉKLETEK