

**Nyugat-Magyarországi Egyetem**

Doktori (Ph.D) értekezés tézisei

**A FLAVONOLOK ÉS A FAANYAG TERMIKUS  
ÁTALAKULÁSA**

Csonkáné Rákosa Rita

**Sopron  
2005**

**Doktori Iskola:** Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola (vezető: Dr. Winkler András)

**Program:** Faanyagtudomány (vezető: Dr. Molnár Sándor)

**Tudományág:** Anyagtudományok és technológiák

**Témavezető:** Dr. DSc. Németh Károly

## I. A kutatási téma jelentősége és célkitűzései

A faanyag feldolgozása során gyakran kerül magasabb hőmérsékletre, így elsősorban szárításakor, gőzölésakor, rost- és forgácslap gyártásakor. 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 hő hatására összetett kémiai és fizikai-kémiai változásokon megy keresztül. A lejátszódó folyamatokban meghatározó a vizsgált fafajta anatómiai felépítése és kémiai összetétele, valamint az alkalmazott hőmérsékleti tartomány, a hőhatás időtartama, a hőmérséklet-emelkedés sebessége. Ezek a tényezők alapvetően módosítják a hőnek a faanyag belsejébe jutását. Rövid idejű hőkezelés csak felszíni átalakulást idéz elő.

A faanyag termikus degradációja hosszú ideje kutatások kiemelt tárgya, a mérsékelt emelt hőmérséklet hatására lejátszódó változásokról viszont kevesebb információ van. A mérsékelt hőmérsékletű termikus kezelés (100-200°C) elsősorban a faanyag színének és spektrális sajátosságainak megváltozásában mutatkozik meg.

A színüket jobban változtató fák környezeti-biológiai hatásokkal szemben ellenállóbbak. A színváltozásban a legfontosabb szerepet a lignin és a járulékos anyagok – elsősorban a flavonoidok – töltik be. Mivel a járulékos anyagok minősége és mennyisége jelentős mértékben a fafajra jellemző, a faanyag színe is nagymértékben a fafajtól függ. A járulékos anyagok igen érzékenyek a környezeti hatásokra, elsősorban a fényre és a hőre, ezért a faanyag színét befolyásolja a környezeti igénybevétel. A hőhatás következtében fellépő színváltozás egyértelműen kémiai változásokkal van kapcsolatban. A színező anyagok kémiai sajátosságainak jobb

megismerése hasznos tanácsot adhat abban is, hogy a fafeldolgozás során elkerülhetők legyenek a nemkívánatos színváltozások.

Kutatási feladatom:

- 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 tulajdonságainak 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. Vizsgálati anyagok, módszerek és eszközök

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 flavonolok hatásának egyértelmű tisztázásához 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 és robinetin, illetve az ezekkel homológ sort képező vegyületeket (fizetin, kempferol, miricetin) és cukorszármazékait (rutin és miricitrin) választottam.

A színmérés eszköze egy MINOLTA CM-2002 típusú spektrofotométer volt, amely beépített mikroprocesszorával a különböző szabványok által definiált színkoordinátákat közvetlenül meghatározza. Az eredményeket a CIELAB ( $L^*a^*b^*$ )-színrendszerben adtam meg. A színméréshez a famintákból 30×30×5 mm-es próbatesteket készítettem. A vizsgálatokhoz a flavonolok  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú metanos oldatát használtam, amit szilikagél rétegre egyenletes eloszlattal vittem fel. A termikus kezelést nagy kapacitású szárítószekrényben hajtottam végre 140-190°C-os hőmérsékleti tartományban, négy különböző hőfokon.

A termogravimetriás vizsgálatokhoz PERKIN ELMER típusú TG-7-es termomérleg, 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.

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 flavonoidok oldatbeli sajátságainak spektrofotometriás vizsgálatához a vegyületekből közvetlen beméréssel abs. etanosos törzsoldatot ( $7,0 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) készítettem. Az oldatok elkészítését a szilárd minták hőkezelése után végeztem. A felületi vizsgálatokhoz a flavonolok  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú metanosos oldatát használtam. Az inert (szilikagél) rétegre egyenletes eloszlással vittem fel a vegyületeket, majd a hőkezelést szárítószekrényben végeztem.

A tömegspektroszkópiás vizsgálatokhoz Finnigan LASERMAT 2000 típusú MALDI-TOF tömegspektrométert használtam. A mintákból  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú acetonnitril:víz = 70:30 v/v% összetételű oldatokat készítettem. A spektrumokat oldatból beszárított mintáról, mátrix hozzáadása nélkül vettem fel.

### **III. Az új tudományos eredmények összefoglalása**

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 robinetint és hasonló kémiai felépítésű flavonoidokat tartalmazó fafajoknál.

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.

#### **IV. Az eredmények hasznosításának lehetőségei**

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. A hőkezelés a faanyag fizikai jellemzőinek módosulása mellett a dinamikus mechanikai tulajdonságainak megváltozását is eredményezi, ezért a továbbiakban célszerű lenne ezeknek a paramétereknek, valamint a nedvesíthetőség terén bekövetkezett változásnak a vizsgálatát is elvégezni.

A hőkezelt flavonolok szilikagél rétegen bekövetkező termikus degradációs folyamatainak elemzése lehetőséget ad a fafelületek színváltozásainak értelmezésére. További vizsgálatokat igényel a lejátszódó folyamatok kinetikai és szerkezeti értelmezése, valamint a különböző szerkezetű flavonoidok összehasonlító elemzése.

A kapott eredmények adatokat szolgáltatnak az új kutatási és technológiai fejlesztési irány a „termofa” gyártásának elméleti és gyakorlati alapjaihoz.

## V. A doktori értekezés témaköréhez kapcsolódó közlemények és előadások

### *Külföldön megjelent idegen nyelvű folyóiratcikk*

- Fodor, M.- Novák, Cs.- **Rákosa, R.**- Tomor, K.- Pokol, G.- Gál, S. (1997): *Solid and liquid state investigations of mandelic acid cyclodextrin complexes*, Journal of Thermal Analysis **48** (3) pp. 515-525.
- L. Molnár-Hamvas, E. Börcsök, **R. Csonka-Rákosa, J.** Molnár, K. Németh (2005): *Copper(II) flavonoid complexes – investigation of quercetin and rutin*, in M. Melník, J. Sima, M. Tatarko (Eds.): *Advances in Coordination, Bioinorganic and Inorganic Chemistry*, Slovak Technical University Press, Bratislava (2005) 224-239.

### *Nemzetközi konferencia-kiadványban megjelent előadások*

- **Csonka-Rákosa, R.**- Németh, K. (1998): *Thermal behaviour of hardwood polyphenols*, Proceedings of 5<sup>th</sup> EWLP, pp. 333-336. Aveiro, Portugal, August 30-September 2.
- Fabich, E.- **Csonka-Rákosa, R.**- Varga, V.- Németh, K. (1998): *The character of softwoods colour change by photodegradation*, Proceedings of 5<sup>th</sup> EWLP, pp. 337-339 Aveiro, Portugal, August 30-September 2.
- Molnár-Hamvas, L.- **Csonka-Rákosa, R.**- Stipta, J.- Németh, K. (2002): *Interaction of metal ions and flavonol components of wood extractives*, Proceedings of 7<sup>th</sup> EWLP pp. 249-252. Turku, Finland, August 26-29.

- L. Molnár-Hamvas, E. Börcsök, **R. Csonka-Rákosa**, J. Molnár, K. Németh (2005): *Acid-base properties of flavonoids in ethanol-water solvent mixture*, 39<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry, Book of Abstracts pp. 190. (ISBN 961-6286-63-3), Portorož (Slovenia), 21-25 August 2005

#### *Magyar nyelvű folyóiratcikk*

- **Csonkáné Rákosa R.** (2005): *A flavonoidok szerepe a faanyag hőhatás okozta átalakulásaiban (The role of flavonoids in heat caused changes of wood)*, Faipar **53**. (2) pp. 22-26.

#### *Magyar nyelvű konferencia-előadás*

- **Csonkáné Rákosa R.**- Németh K. (2000): *Fa és fakomponensek termoanalitikai vizsgálata*, NyME Az Erdőmérnöki Kar Tudományos Konferenciájának Előadásai, pp. 149-153. Sopron, december 15.

### **Nem publikáció értékű munkák**

#### *Csak szóban elhangzott előadás*

- **Rákosa Rita** (1997): *Fa polifenolok vizsgálata teljesítmény kompenzált DSC rendszerrel*, Termoanalitikai szeminárium'97, Budapest, 1997. április 17.
- **Csonkáné Rákosa Rita** - Németh Károly (1998): *A lombos fák polifenoljainak termikus sajátosságai*, MTA Szál- és Rosttechnológiai Munkabizottság előadó ülése, Sopron, 1998. április 17.

- **Csonkáné Rákosa Rita** (1998): *Fa polifenolok termikus tulajdonságai*, Soproni Egyetem, Doktori szeminárium, Sopron, 1998. november 19.

*Diplomamunka*

- **Rákosa Rita** (1995): *A mandulasav és benzilésztereinek  $\beta$ -ciklodextrin komplexeinek előállítása és termoanalitikai vizsgálata*, Budapesti Műszaki Egyetem

*Doktori szigorlati dolgozat*

- **Csonkáné Rákosa Rita** (2000): *Termoanalitikai vizsgálatok alkalmazhatósága a faelemzésben*, Nyugat-Magyarországi Egyetem, Sopron