

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Bioloģiski aktīvo savienojumu ķīmijas tehnoloģijas katedra

Anrijs VEROVKINS
Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģijas” doktorants

KOKU MIZAS MODIFICĒŠANA AR SLĀPEKLI SATUROŠĀM FUNKCIJĀM

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji
Dr. habil. chem.
Ģ.ZAĶIS
Dr. habil. chem.
F.AVOTIŅŠ

Rīga 2013

Promocijas darbs izstrādāts: Rīgas Tehniskās Universitātes Bioloģiski aktīvo savienojumu ķīmijas tehnoloģijas katedrā.

Un LV Koksnes ķīmijas institūtā ar Eiropas Sociālā fonda finansētā projekta „Ģenētisko faktoru nozīme adaptēties spējīgu un pēc koksnes īpašībām kvalitatīvu mežaudžu izveidē” ietvaros.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



Darba zinātniskie vadītāji:

Dr. habil. chem. ĢIRTS ZAČIS

Dr. habil. chem. FRICIS AVOTIŅŠ

2012. gadā iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās Universitātes Ķīmijas nozares Promocijas padomē RTU P-01

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību saviem promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem Dr. habil. chem. Ģirtam Zaķim un Dr. habil. chem. Fricim Avotiņam par darba vadīšanu, vērtīgiem padomiem un sapratni darba izstrādes gaitā.

Sevišķi liels paldies LV Koksnes ķīmijas institūta, Lignīna ķīmijas laboratorijas pētniekiem, mana zinātniskā darba vadītājiem Dr. habil. chem. Ģirtam Zaķim un it īpaši Brigitai Neibertei par ievēšanu zinātnē un koksnes ķīmijā, par palīdzību ar pieredzi un zinātniskajām diskusijām darba izstrādes gaitā eksperimentu un analīžu veikšanā. Liels paldies Dr. habil. chem. Galijai Šulgai par noderīgajiem padomiem jauna virziena apgūšanā polimērķīmijas jomā.

Vēlos pateikties maniem kolēģiem, kas mani praktiski atbalstīja promocijas darba izstrādāšanas laikā, veicot nepieciešamās analīzes un palīdzot interpretēt rezultātus.

Paldies maniem studiju biedriem Jānim Rižikovam, Vladimīram Bizikam, Mārim Puķem un Uldim Grīnfeldam par priekšzīmes rādīšanu promocijas darbu izstrādāšanā.

Paldies LV Koksnes ķīmijas institūta Zinātniskās padomes priekšsēdētājam Dr. chem. Bruno Andersonam par atbalstu un ieinteresētību jauno zinātnieku piesaistē institūtā.

Paldies Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta direktoram Dr. ing. sci Aivaram Žūriņam par uzticēšanos un infrastruktūras nodrošināšanu, izstrādājot darbu Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei par sapratni, ticību un morālu atbalstu.

ANOTĀCIJA

Promocijas darbā „Koku mizas modificēšana ar slāpekli saturošām funkcijām” par pētījuma objektu izvēlētas Latvijas izplatītāko koku sugu mizas (priede, egļe, apse, melnalksnis un baltalksnis), kuras modifikācijas reakcijās uzrāda paaugstinātu spēju ķīmiski saistīt slāpekli, ko nosaka, galvenokārt, augstais lignīna saturs mizās ar aktīvajām OH grupām, kā arī citu fenolu tipa savienojumu klātbūtne. Mizas lignīnu pareizāk būtu iedalīt lielmolekulāro polifenolu savienojumu īpašā grupā.

Izpētīts Latvijas izplatītāko koku sugu mizu ķīmiskais sastāvs.

Pirmo reizi tika modificēts lignīns mizā, neizdalot to no lignocelulozes kompleksa. Modificēšana *in situ* ar diviem atšķirīgiem modificēšanas paņēmieniem ļauj iegūt slāpekli saturošus mizu materiālus ar jaunām, praktiski izmantojamām īpašībām: videi draudzīgu kompozītmateriālu izstrādāšanai – parādītas modificētas mizas priekšrocības pielietojumam otrreizējās polimērās sistēmās; smago metālu saistīšanai no tos saturošām sistēmām.

Dezoksiaminēšanas reakcija ar dietilepoksipropilamīnu (DEEPA) ļauj ievadīt trešējās dietilaminogrupas mizā. Pārbaudīti dažādi aminēšanas režīmi un izvēlēts atbilstošākais, kurā aktīvā komponente DEEPA ņemta ar pārākumu: 1 g miza : 1,5 ml DEEPA : 15 ml H₂O, pie 98°C un apstrādes laika 1 stunda. Priedes un melnalkšņa mizās ievadās augstāks N saturs - 3,84 un 3,58 %, ar augstu produkta iznākumu 135 % un 134 %, attiecīgi.

Oksiamonolīzes reakcijās, kā oksidētāju izmantojot amonija persulfātu (NH₄)₂S₂O₈, augstu slāpekļa saturu izdodas ievadīt priedes un melnalkšņa mizās: 14,32 % un 11,85 %, bet iegūtā polimēra iznākumi ir samērā zemi. Šādi modificētas mizas mulčas var būt kā augsnes strukturētājs, meliorators un vienlaicīgi biomēslojums (biodegradācijas rezultātā palielinās humusa saturs augsnē). Modificēts mizu materiāls satur slāpekli augiem viegli uzņemamā veidā.

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms sastāda 129 lpp. Darbā iekļauti 48 attēli, 32 tabulas, 4 pielikumi un tajā izmantoti 129 literatūras avoti.

Darbs izstrādāts no 2006. gada līdz 2012. gadam Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas institūtā sadarbībā ar Rīgas Tehnisko universitāti.

Par rezultātiem publicēti 25 raksti, 12 populārzinātniskie raksti žurnālos un ziņots 14 starptautiskās konferencēs, kur publicētas 6 pilnās konferenču tēzes un 7 abstrakti.

ANNOTATION

In the Doctoral thesis „Modification of wood bark with nitrogen-containing functions”, as the object of the study, bark of tree species that are most widespread in Latvia (pine, spruce, aspen, black alder and grey alder) has been chosen, which, in modification reactions, demonstrates an enhanced ability to bind nitrogen that is determined mainly by the high content of lignin in bark with active OH groups, as well as the presence of other phenol type compounds. It would be more appropriate to distinguish high-molecular polyphenol compounds in a special group.

The chemical composition of the bark of the trees, most widespread in Latvia, has been investigated.

For the first time, lignin was modified in bark, not isolating it from the lignocellulose complex. Modification *in situ* by two different modification methods makes it possible to obtain nitrogen-containing bark derivatives with new, practically applicable properties: for the development of environmentally friendly composite materials – the advantages of the modified bark for use in secondary polymeric systems and for uptake of heavy metals from heavy metal - containing systems are shown.

The **desoxyamination** reaction with diethylepoxypropylamine (DEEPA) enables the introduction of tertiary diethyl amine groups in bark. Different amination regimes were tested and the most suitable one was chosen, in which the active component DEEPA was taken in excess: 1 g bark : 1.5 ml DEEPA : 15 ml H₂O, at 98°C and treatment time 1 h. In pine and black alder bark, the highest N content was introduced, namely, 3.84 and 3.58 %, respectively, with a high yield of the product, namely, 135 % and 134 %, respectively.

In **oxyammonolysis reactions**, using ammonium persulphate (NH₄)₂S₂O₈ as an oxidiser, it was possible to introduce a high content of nitrogen in pine and black alder bark: 14.32 % and 11.85 %, but the yields of the obtained polymer were relatively low.

The modified bark material contains nitrogen in the easy-to-uptake form: the bark mulch can be used as a soil structure forming agent and soil conditioner and, at the same time, as bio-fertiliser (as a result of biodegradation, the content of humus in soil increases).

The Doctoral thesis is written in Latvian, its volume is 129 pages. The thesis contains 48 figures, 32 tables, 4 appendices, and 129 literature references are used there.

The work has been elaborated from 2006 to 2012 at the Latvian State Institute of Wood Chemistry in cooperation with the Riga Technical University.

26 articles are published on the results, as well as 12 popular-science articles; presentations are made at 14 international conferences, where 6 complete articles and 7 abstracts are published.

SAĪSINĀJUMI

P	- priede (<i>Pinus sylvestris</i> L.)
E	- egle (<i>Picea abies</i> (L.) H.Karst.)
A	- apse (<i>Populus tremula</i> L.)
MA	- melnalksnis (<i>Alnus glutinosa</i> (L.) Gaertn.)
BA	- baltalksnis (<i>Alnus incana</i> (L.) Moench)
E _k	- egles aplieves koksne (<i>Picea abies</i> (L.) H.Karst.)
BA _k	- baltalkšņa aplieves koksne (<i>Alnus incana</i> (L.) Moench)
DEEPA	- dietilepoksipropilamīns
KL	- Klāsona lignīns
L	- lignīns
k.H ₂ O	- karsts ūdens
Et-OH	- etanols
N-mizas iznāk.	- slāpekli saturošā parauga iznākums
FTIR	- Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
FPV	- lignīna fenilpropāna vienība
[O]	- aktīvais skābeklis
PP	- polipropilēns
W _r	- relatīvais mitrums
ist. t°	- istabas temperatūra 25°C
a.s.	- absolūti sauss – izžāvēts līdz nemainīgam svaram

SATURS

IEVADS.....	9
1. LITERATŪRAS APSKATS	12
1.1. Mežu izplatība Latvijā	12
1.2. Mizu morfoloģija – anatomiskā uzbūve	14
1.3. Ķīmiskais komponentsastāvs.....	16
1.3.1. Celuloze	19
1.3.2. Hemicelulozes	19
1.3.3. Lignīns.....	20
1.4. Citas mizu sastāvā ietilpstošās komponentes	24
1.4.1. Ekstraktvielas	24
1.4.2. Polifenoli	26
1.4.3. Suberīns.....	32
1.4.4. Minerālvielas	32
1.5. Mizu izmantošana.....	33
1.6. Slāpekļa atvasinājumi lignīna ķīmijā	38
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	44
2.1. Mizu materiāla izvēle	44
2.2. Pielietotās analīzes metodes.....	45
2.2.1. Ekstrakcija ar organiskajiem šķīdinātājiem, k.H ₂ O un 1 % NaOH.....	46
2.2.2. Celulozes noteikšana	46
2.2.3. Lignīna noteikšana ar Klāsona metodi	46
2.2.4. Holocelulozes un hemiceluložu noteikšana mizās	47
2.2.5. Metoksigrupu noteikšana	48
2.2.6. Konduktometriskā titrēšana	48
2.2.7. Kopējo skābo hidroksilgrupu satura noteikšana ar BaCl ₂ hemosorbcijas metodi.....	49
2.2.8. Elementanalīze	49
2.2.9. Tannīnu noteikšana.....	49
2.2.10. Pirolītiskā analītiskā hromatogrāfija	50
2.2.11. Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija	50
2.2.12. Aminēto materiālu smago metālu sorbentu iegūšana un analīze	51
2.2.13. Kompozītu, kuros pielietotas funkcionalizētās mizas un otrreizējais polipropilēns, iegūšana un fizikāli-mehānisko īpašību noteikšana	51
2.3. Metodes, kuras izstrādātas promocijas darbā.	51
2.3.1. Oksiamonolīze – iedarbība ar NH ₃ ⁺ · H ₂ O; NH ₃ ⁺ · H ₂ O + O ₂ ; NH ₃ ⁺ · H ₂ O + H ₂ O ₂ ; NH ₃ ⁺ · H ₂ O + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	51
2.3.2. Dezoksiaminēšana – aminēšana ar dietilepoksipropilamīnu (DEEPA).....	53
2.3.3. Polifenolu un tannīnu izdalīšana, ekstrahējot ar H ₂ O un NaOH	54
3. DARBA REZULTĀTI, TO IZKLĀSTS UN APSPRIEŠANA	56
3.1. Mizu komponentsastāvs	56
3.1.1. Celuloze un hemicelulozes	56
3.1.2. Ekstraktvielas	58
3.1.3. Lignīns un tā noteikšana mizā	68
3.1.4. Pirolītiskā analītiskā hromatogrāfija	70

3.2. Oksiamonolīze	71
3.2.1. Iedarbība ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ un $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	71
3.2.2. Iedarbība ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.....	75
3.3. Dezoksiaminēšana – aminēšana ar dietilepoksipropilamīnu (DEEPA)	81
3.4. Polifenolu un tannīnu N – atvasinājumi.....	88
3.5. Modeļeksperimenti saistībā ar N - fiksāciju mizā.....	95
3.6. Ar DEEPA aminētu baltalkšņa un priedes mizu smago metālu sorbcijas mēģinājumi.....	97
3.7. Kompozīti, kuros ir pielietotas funkcionalizētas mizas un otrreizējais polipropilēns.....	98
SECINĀJUMI	102
LITERATŪRA	104
PUBLIKĀCIJU SARAKSTS	113
PIELIKUMI	116

IEVADS

Koku miza ķīmiskā sastāva ziņā ir ārkārtīgi unikāls biopolimērs. Gandrīz visās monogrāfijās par koksnes ķīmiju ir nodaļa „Miza”, bet nav gluži pareizi šo dabas vielu pakļaut koksnes ķīmijai, jo tā ir koka un nevis koksnes komponente un ļoti būtiski kā augu anatomiskās, tā ķīmiskās struktūras ziņā atšķiras no „īstās” – aplieves koksnes, un arī katrai no koku sugām miza ir atšķirīga.

Mizas masa augu valsts biomateriāla krājā ir visai ievērojama (10 – 20 %). Tāpēc, runājot par koku organiskās masas pilnvērtīgu kompleksu izmantošanu, ir jābūt zināšanām par mizas ķīmisko komponentsastāvu.

Miza ir ārkārtīgi ķīmiski daudzveidīgs augu valsts polimērs, ar ļoti daudzveidīgu ekstraktvielu – kā organiskos šķīdinātājos, tā ūdenī šķīstošo vielu saturu, kurām ir raksturīgs augsts fenolisko funkcionālo grupu saturs, tādēļ tās var modificēt dažādās ķīmiskās reakcijās un iegūt jaunus atvasinājumus. Tieši tāpēc dažādu koku sugu miza pievērta mūsu uzmanību, kā ķīmiskās modifikācijas (sevišķi ar slāpekli saturošām funkcijām) objekts.

Šī tēze ir pamatā dotajam disertācijas darbam, kas balstīts uz LV Koksnes ķīmijas institūtā Lignīna ķīmijas laboratorijā agrāk veiktajiem pētījumiem, kuri parādījuši, ka modificējot koksnes lignīnu ar slāpekli saturošām funkcionālām grupām, var iegūt dabas polimēru atvasinājumus, kuriem piemīt jaunas, arī ar praktisku nozīmi īpašības [1 – 4]. Līdzīgi pētījumi mizu ķīmijā līdz šim nav veikti.

Koksnes mehāniskajā pārstrādē zāģmateriāls tiek mizots. Miza kā atlikumprodukts pagaidām vēl pilnībā netiek apsaimniekota: daļa mizas tiek eksportēta, daļa tiek izmantota mulčas un siltumizolācijas materiālu ražošanai, daļa uzkrājas pie šiem pārstrādes objektiem.

Kokmateriālu pārstrādē lietderīgā biomasas daļa sastāda ~ 50 % no visa koka biomasas. Pārējā daļa ir atliekas (skaidas, nomaļi, atgriezumi, miza u.tml.). Bieži vien arī cirsmās pēc mežizstrādes paliek 20 līdz 30 % tā saucamās cirsmu atliekas: galotnes zari ar skujām un lapām, izbrāķētās stumbru daļas, atgriezumi, sīkkoki, u.c. Šo un koksnes mehāniskās pārstrādes atlieku (kuras izmanto galvenokārt enerģētiskām vajadzībām) izmantošanas potenciāls Latvijā ir nepietiekošs. Tie ir potenciāli izejvielu resursi, kurus nākotnē pilnīgāk varētu rūpnieciski pārstrādāt. Tikai koksnes resursu pārdomāta kompleksa izmantošana varētu celt meža nozares ekonomisko efektivitāti.

Koku biomasas kompleksai izmantošanai ir liela **tautsaimnieciska nozīme**, jo, nepalielinot izstrādes apjomus, var vairākkārtīgi kāpināt produkcijas ražošanu, radīt jaunas darba

vietas, nepiesārņot vidi ar kokapstrādes atliekām, izgatavot jaunus produkcijas veidus un paaugstināt meža kompleksa lomu valsts ekonomikā.

Pilnīgi izmantojot biomasu, jāņem vērā arī ekoloģiskie faktori. Nabadzīgos meža augšanas apstākļos mežizstrādes atlieku izvākšana var samazināt augsnes auglību. Celmu raušana var deformēt meža augsnes struktūru [5].

Mizās sastopamo organisko vielu dažādība (ekstraktvielas un pamatkomponentes – lignīns, celuloze) nosaka to potenciālu pielietojumam daudzveidīgās modifikācijās jaunu materiālu ar jaunām īpašībām radīšanai. Lignīns mizā ir atšķirīgāks, jo to iekļauj lielāks daudzums ekstraktvielu, kuras var gan traucēt, gan veicināt uz tīru koksnes lignīnu izstrādāto paņēmieni modifikācijas gaitu un ietekmēt rezultātu. Par to arī promocijas darbā tiks noskaidrots.

Darba mērķis

Modificēt Latvijas izplatītāko koku sugu mizas, lai rastu tām plašāku praktisko pielietojumu. Pirmo reizi tiks modificēts lignīns *in situ* ar diviem atšķirīgiem modificēšanas paņēmieniem, neizdalot to no lignocelulozes kompleksa – mizas. Tas ļautu iegūt N saturošus atvasinājumus ar jaunām, praktiski izmantojamām īpašībām, t.sk. videi draudzīgu kompozītmateriālu izstrādāšanai.

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi uzdevumi

1. Eksperimentāli noskaidrot 5 izplatītāko koku sugu mizu ķīmisko komponentsastāvu.
2. Izstrādāt optimālos modificēšanas nosacījumus, kas atbilst mizas maksimālai funkcionalizācijai ar vislielāko aminētā produkta iznākumu.
3. Iegūt jaunus aminosaturošus lignocelulozes produktus un izpētīt to īpašības.
4. Piedāvāt inovatīvus pielietojumus jaunajiem produktiem.

Darba zinātniskā novitāte

Pirmo reizi veikti pētījumi par Latvijas izplatītāko koku sugu – priedes (*Pinus sylvestris* L.), egles (*Picea abies* (L.) H.Karst.), apses (*Populus tremula* L.), melnalkšņa (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) un baltalkšņa (*Alnus incana* (L.) Moench) – mizu ķīmisko komponentsastāvu un mizās esošā lignīna modificēšanu, neizdalot to no lignocelulozes kompleksa. Izpētīta iespēja ar dezoksiaminēšanas un oksiamonolīzes reakciju palīdzību palielināt slāpekļa saturu koku mizās. Izstrādāti optimālie modificēšanas nosacījumi, iegūtas jaunas zinātniskās atziņas un likumības. Sintezēti materiāli ar jaunām, videi draudzīgām īpašībām sorbentu kompozītmateriālu

izstrādāšanai. Salīdzināta modificēto un nemodificēto mizu pielietojamība otreizējo polimēru sistēmās.

Darba praktiskā nozīme

Koksnes ķīmiskās pārstrādes blakus produkti – lignīni, celolignīni, mizas kā arī kokapstrādes atlikumi (zāģu skaidas, mizas) var būt izejvielas jaunu, modifikācijas ceļā uzlabotu, efektīvu, labai draudzīgu izstrādājumu iegūšanai.

Viens no modificētās mizas pielietojumiem ir jaunu, videi draudzīgu kompozītmateriālu izstrādāšana. Tas mazinātu apkārtējās vides piesārņojumu ar grūti sadalāmajiem un no neatjaunojamām izejvielām izgatavotajiem polimēru materiāliem.

Kompozīciju veidošana no otreizējiem poliolefīniem un ar atšķirīgiem modificēšanas veidiem modificētas lignocelulozes materiāla, pielietojot dažādas izejas komponentu attiecības, ļauj iegūt materiālus ar tādu īpašību spektru, kāds nepieciešams visdažādāko izstrādājumu izgatavošanai.

Šādas kompozīcijas var pielietot apdares materiālu un saimniecībā noderīgu izstrādājumu izgatavošanai.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Mežu izplatība Latvijā

Pēc Meža statistiskās inventarizācijas datiem Latvijā meži aizņem 3 221 tūkst.ha, jeb 56 % no valsts teritorijas [6]. Latvijas mežos koksnes krāja pēc ES statistikas biroja „Eurostat” jaunākajiem datiem bija 584 milj. m³, tāpat 91 % mežu Latvijā tika novērtēti kā piemēroti mežistrādei. 2010.gadā Latvija bija ceturrtā mežiem bagātākā valsts Eiropas Savienībā [7].

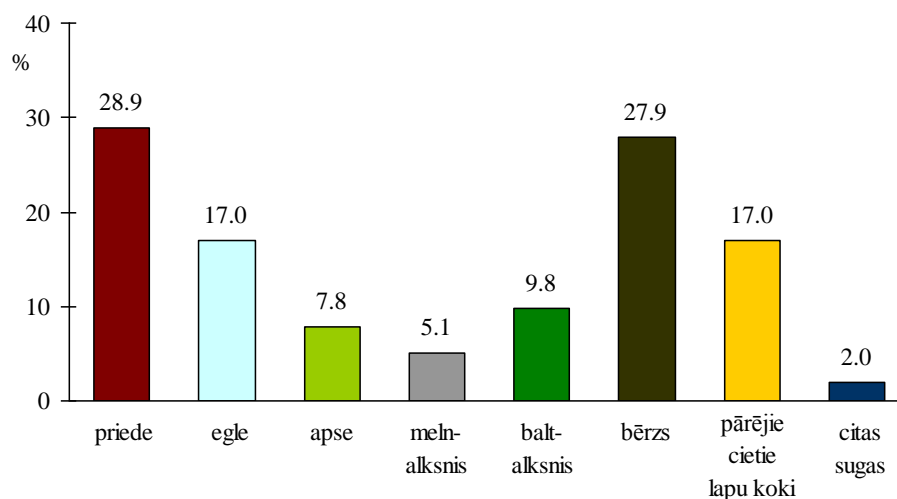
Kopš pagājušā gadsimta sākuma **mežu platības** Latvijā ir palielinājušās nepilnas divas reizes [8], bet pēdējo divdesmit gadu laikā par 19 %. Meža platību pieaugums ir saistīts gan ar nemeža (lauksaimniecībā neizmanto) zemju dabisku aizaugšanu, gan šo zemju mērķtiecīgu apmežošanu. Arī kopējā augošo koku **koksnes krāja** ir nepārtraukti palielinājusies, salīdzinot ar pagājušā gadsimta sākumu (1935. gadu) – 3,8 reizes, bet pēdējo desmit gadu laikā tā ir pieaugusi par 173 milj. m³ [9]. Kokiem augot, katru gadu veidojas koksnes pieaugums, kas pēc pašreizējiem aprēķiniem ir 16,5 milj. m³ koksnes gadā [10]. **Meža ražība** (m³/ha) kopš pagājušā gadsimta sākuma ir palielinājusies gandrīz divas reizes no 101 uz 204 m³/ha [9].

Ilglaicīgā mežsaimniecības praksē ir izmantots vairums mežkopības metožu mežaudžu produktivitātes palielināšanai. Liela nozīme ir bijusi meža atjaunošanai, mežaudžu kopšanai, meža selekcijai un citiem mežsaimnieciskiem pasākumiem.

Latvijā mežaudzes pārsvarā veido trīs valdošās koku sugas – priede, egle un bērzs, kuru audzes kopā aizņem 74 % no valsts meža platības. Pārējās aizņem melnalkšņu, baltalkšņu, apšu, ošu un ozolu audzes [6]. Ir izveidojies liels baltalkšņu un apšu audžu uzkrājums, kas tiek lēsts 40 – 60 milj.m³ [8]. Latvijā pieaug bērza un citu lapu koku sugu mežaudžu īpatsvars, jo lauksaimniecības zemes turpina strauji aizaugt ar lapu kokiem, tāpat arī ar lapu koku pioniersugām nereti atjaunojas privāto mežu izcirtumi, kuros iepriekš valdošā koku suga ir bijusi priede vai egle [11].

2010. gadā Latvijā tika nocirsti 12,98 miljoni kubikmetru koksnes. Salīdzinājumā ar 2009. gadu tika nocirsts par 2,25 miljoniem kubikmetru vairāk [7].

Kā redzams no 1.1. attēla priede (*Pinus sylvestris*), egle (*Picea abies*), apse (*Populus tremula*), melnalksnis (*Alnus glutinosa*) un baltalksnis (*Alnus incana*) sastāda lielāko daļu no visām koku sugām, kas liek domāt par tā praktisku izmantošanu.



1.1. att. Mežaudžu platību struktūra pēc koku sugas Latvijas mežos [6]

Latvijā ir visi nepieciešamie apstākļi ātraudzīgu kārķu, alkšņu, apšu un citu koku sugu audzēšanai koksnes biomasas, tostarp malkas un šķeldu, iegūšanai, taču pagaidām, ņemot vērā nesavākto un neizmantoto mežizstrādes un meža kopšanas koksnes atlikumu apjomu, šis potenciāls vēl netiek izmantots. Taču plānojot vietējo energoresursu izmantošanas pieaugumu siltuma un elektroenerģijas ražošanā, kā arī rūpniecībā, ir lietderīgi uzsākt šādu ātraudzīgo koku plantāciju audzēšanu.

Ātraudzīgās apses hibrīds, apses (*Populus tremula*) un Amerikas apses (*Populus tremuloides*) krustojums, ir prasīga pret audzēšanu – tai nepieciešama auglīga augsne, bet kā meža plantāciju sugai ir daudz priekšrocību. Tās ātraudzība dod iespēju saražot salīdzinoši īsā laikā ievērojamu daudzumu augstvērtīgu celulozes un enerģētiskās koksnes šķeldu ražošanai piemērotu koksni. Salīdzinājumam, 25 gados apses hibrīds sasniedz 295 m³ no hektāra, parastā apse – 194, parastais bērzs – 227, savukārt priede – 155 m³ no hektāra [12]. Lauksaimniecības zemes transformētajā meža zemē – plantācijā 40 gadīgas apses hibrīds stumbra caurmērs sasniedza 35,5 cm, garums 30,7 m. 9 – 10 gadīgs apses hibrīda stumbra caurmērs 11 – 13 cm un garums 11 – 15,2 m. Turpretī parastās apses (47 g.) stumbra caurmērs ~ 16 cm, un garums 18 m [13]. No Somijā iegūtajiem rezultātiem redzams, ka plantāciju mežaudžu ierīkošanai piemērotākās sugas ir hibrīdā apse un bērzs [12].

Skuju koku īpatsvars Latvijas mežos ir samazinājies uz lapu koku pieauguma rēķina, kas ir palielinājies aptuveni par 20 %, pārsvarā uz ātraudzīgāko lapu koku sugu rēķina, t.sk. apses un baltalkšņa. Apses koksnes izdevīgums resursu ziņā ir ļoti piemērots gan ķīmiskai, gan mehāniskai pārstrādei. Pasaules prakse ir pierādījusi, ka visefektīvāk sīkkoksni un koksnes atliekas ir pārstrādāt ķīmiski, galvenokārt celulozē. Kokmateriālu mehāniskā apstrāde Latvijā ir labā līmenī, ko nevar teikt par koksnes ķīmisko pārstrādi [14].

1.2. Mizu morfolģija – anatomiskā uzbūve

Miza ir koka stumbra un zaru ārējā daļa, kura ieskauj aplievis koksni. Starp koksnes audiem miza ieņem otro vietu pēc nozīmīguma aiz pašas koksnes – tā aizņem apmēram 10 – 20 % koka stumbra, tas gan atkarīgs no koka sugas un tā augšanas apstākļiem. Kokā vislielākā mizas daļa ir zaros un galotnē (20 – 35 %). Arī celma daļā un saknēs, mizas daļa ir lielāka nekā stumbrā [15].

Mizas biezums ir stipri variabls lielums, ko ietekmē koku suga, vieta stumbrā, kokmateriāla caurmērs, augšanas apstākļi, ģenētiskās īpašības u.c. faktori [16]. Mizas biezums mainās stumbra dažādā augstumā. Visbiezākā miza ir stumbra apakšdaļā, virzienā uz galotni tās biezums pakāpeniski samazinās. Stumbra caurmēram palielinoties, mizas tilpuma procents samazinās, kā arī stumbra caurmēram pieaugot, mizas biezums palielinās [17]. Žūstot miza zaudē no sava svara 30 – 50 % un 20 – 40 % no tilpuma (atkarībā no koka vecuma un mizas ņemšanas vietas) [18]. Latvijas izplatītāko koku sugu vidējie mizas biezuma un tilpuma rādītāji doti 1.1. tabulā.

1.1. tabula

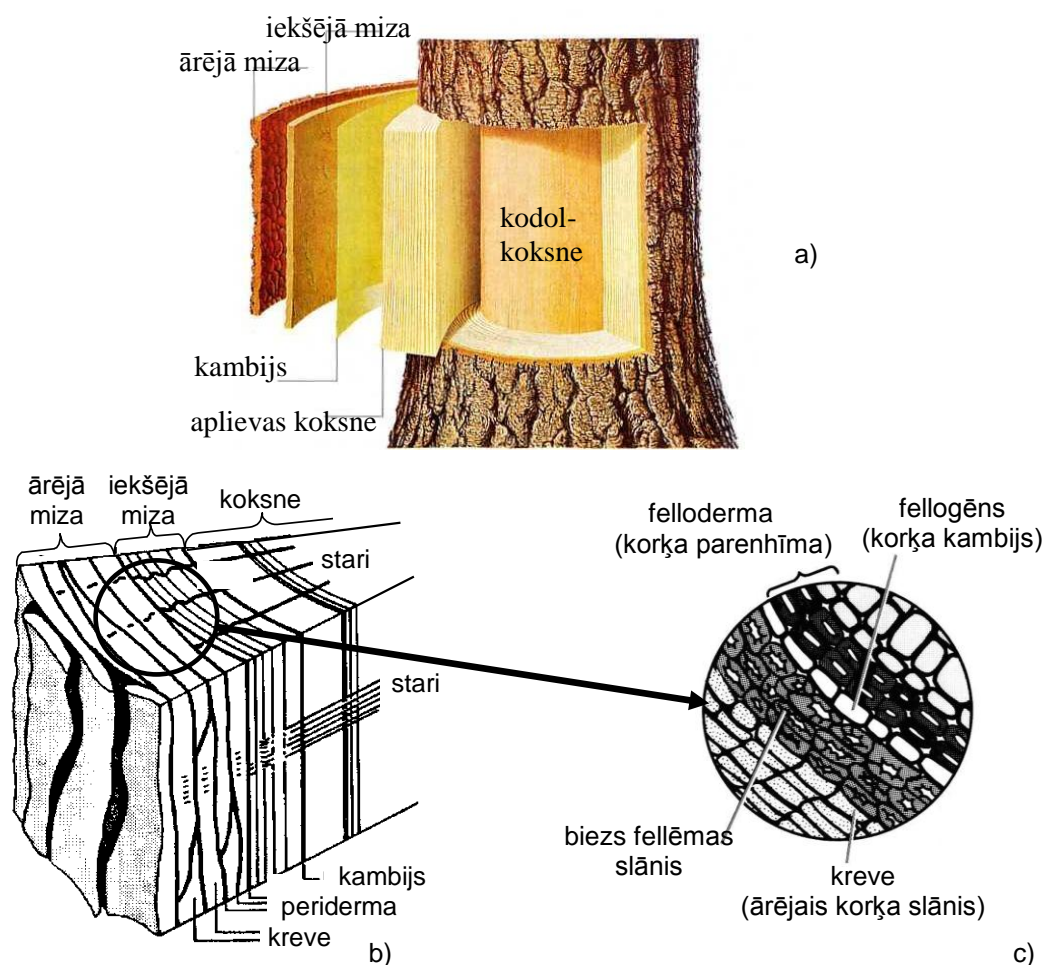
Vidējie mizas biezuma un tilpuma rādītāji [16]

Koku suga	Mizas biezuma kategorija	Mizas dubultbiezums		Mizas tilpums, %
		mm	% no caurmēra ar mizu	
Priede	bieza	20	8	15
	vidēji bieza	12	5	10
	plāna	7	3	6
Egle	neizdala	13	6	10
Apse	neizdala	13	5	10
Melnalksnis	neizdala	13	7	13
Baltalksnis	neizdala	7	4	7
Bērzs	bieza	18	7	15
	plāna	13	6	12

Dzīvā koka miza vada barības vielas, kas izstrādātas lapās, uzkrāj savos audos barības vielu rezerves un aizsargā stumbru no nelabvēlīgas ārējās ietekmes [17].

Miza pēc savas uzbūves ļoti atšķiras no koksnes un ir atšķirīga katrai koka sugai. No anatomiskā viedokļa miza iekļauj sevī visus audus, kas atrodas uz ārpusi no kambija slāņa (robežslānis starp mizu un koksni), no kurām tālāk attīstās gan koksnes (ksilēmas) gan iekšējās mizas (floēmas) šūnas. Abējos audos tomēr skaidri saskatāmas gadskārtas, kuru platums atkarīgs no kambija šūnu skaita [19]. Kambija šūnām daloties, ik gadus uz stumbra iekšpusi nodalās koksnes šūnas un uz ārpusi – mizas šūnas. Tā kā kambijs veido daudz vairāk koksnes šūnu nekā

mizas šūnu, tad koksne, salīdzinot ar mizu, pieaug ātrāk [17]. Koka stumbra griezumus un mizas anatomiskās uzbūves shematiskās attēlojums redzams 1.2 attēlā.



1.2. att. Koka stumbra attēlojums: a) šķērsgriezums [20]; b) mizas uzbūves shematiskais attēlojums [15] un c) mizas palielinājums mikroskopā [21]

Atkarībā no anatomiskās uzbūves un fizioloģiskās aktivitātes visvienkāršākais mizas sadalījums ir divos pamatslāņos:

-iekšējā miza (lūksna jeb floēma):

Kambijam tuvākā mizas daļā pārvietojas barības vielas. Ievērojamu lūksnas daļu veido sietstobri, pa kuriem virzās barības vielu šķīdumi. Horizontālā virzienā barības vielu šķīdumi pārvietojas pa lūksnas stariem, kas ir serdes staru turpinājums. Mehānisko izturību lūksnai nodrošina lūksnas šķiedras. Lūksna no pārējās mizas atšķiras ar gaišāku toni. No lūksnas uz ārpusi atrodas feloderma. Tā sastāv no dzīvām (parenhimātiskām) šūnām, kurās uzkrājas barības vielu rezerves [17].

Koksnes traheīdas, trauki un mizas sietveida elementi pilda vienu un to pašu funkciju – vada šķidrumu. Tomēr traheīdas vienlaicīgi nodrošina arī mehānisko stiprību. Ksilēmā toties nav

mizas sklereīdām līdzīgu šūnu, bet tajā pašā laikā lūksnes šķiedras ir ļoti līdzīgas koksnes šķiedrām [19].

Floēmā vērojamas sezonālas šūnu lieluma izmaiņas, tāpat kā agrīnās un vēlīnās koksnes veidošanās. Floēmas stari ir ievērojami īsāki par ksilēmas stariem.

-ārējā miza (korķaudi, korķa kārta jeb ritoderma):

Mizas ārējais slānis pārsvarā sastāv no nedzīviem audiem (atmirušām šūnām), tāpēc tas nav fizioloģiski aktīvs un tikai aizsargā koksni no mehāniskiem, bioloģiskiem un ķīmiskiem bojājumiem – stumbra aizsardzība pret mikroorganismu iekļūšanu un ūdens zaudēšanu. Korķa šūnas, parasti plānām sieniņām, satur dažus suberīna slāņus, kuri iespiedušies šūnu sieniņās [19]. Suberīns, kurš uzkrājas korķa šūnapvalkā, padara to gaisa un ūdens necaurlaidīgu [22].

No felodermas uz ārpusi atrodas mizas korķa audi, kas izveido stumbra ārējo virsu. Starp felodermu un korķi atrodas korķa kambijs jeb fellogēna josla. Audus, kas radušies korķa kambija darbības rezultātā (feloderma un korķis), apzīmē par peridermu [17]. Vairumam koku un krūmu periderma saglabājas ne visā dzīves laikā – pēc tam to nomaina terciāro segaudu kreve – visu atmirušo audu komplekss, kas ir izveidojies stumbra virspusē. Kad stumbrs vai sakne turpina augt resnumā, bet korķis un atmirušais fellogēns nespēj sekot stumbra pāresninājumam, tas izstiepjās un pārplīst. Uz stumbra virsmas vajadzētu rasties ievainojumiem, bet jaunizveidojušies fellogēna slāņi un radusies peridermas kārta aizsedz ievainojuma vietu. Atkarībā no tā, kā veidošanās procesā rodas jaunais fellogēns, kokiem izveidojas kreve: plēkšņu kreve, kas raksturīga vairumam koku (ozoliem, priedēm, bērziem) vai gludā kreve (baltalkšņiem, dižskābaržiem) [22].

1.3. Ķīmiskais komponentsastāvs

Ja koksne visās koku sugās salīdzinoši ir vienāda sastāva (attiecīgi skuju un lapu kokiem: celuloze 40 – 52 % un 38 – 50 %, lignīns 25 – 30 % un 18 – 22 %, hemicelulozes 17 – 25 % un 25 – 40 % [23]), tad mizu ķīmiskais sastāvs ir atšķirīgs katrai koku sugai. Piemēram, mizai salīdzinot ar koksni, ir augstāks ekstraktvielu saturs, sevišķi ūdenī šķīstošās (priedei līdz 30 %). Pentozānu (8,3 – 17,5 %) un celulozes (18 – 20 %) saturs ir mazāks nekā koksne. Miza no koksnes atšķiras arī pēc uzbriešanas īpašībām, miza ir mazāk anizotropa, tai ir mazāks siltumvadīšanas koeficients un zemāki mehāniskie rādītāji [24].

Literatūrā miza pētīta gan kopumā, gan tās atsevišķās daļas (lūksna, korķa kārta).

Mizu ķīmiskais komponentsastāvs ir ļoti komplicēts un var ievērojami svārstīties ne tikai atkarībā no koku sugām un vienas ģints ietvaros, bet arī starp iekšējo un ārējo mizu [25].

Standarta analītiskās metodes lignīna un celulozes noteikšanai koksnē bieži ir nepiemērotas šo vielu noteikšanai mizā. Piemēram, mizas lignīna frakcija parasti satur vielas ar zemu metoksigrupu saturu. Par mizas korķa slāņa ķīmisko saturu nav daudz zināms. Daudzu sugu mizas satur tannīnus, alkaloīdus un citas praktiski derīgas vielas, kuras var izekstrahēt ar dažādām metodēm un dažādiem šķīdinātājiem. Pelnu un slāpekļa saturs mizā ir lielāks nekā koksnē [26].

1.2. tabula

Dažu koku sugu mizas un koksnes ķīmiskā komponentsastāva salīdzinājums [27]

Analīzes objekts	Ekstaktvielas, %	Holocelulozes, %	Lignīns, %	Celuloze, %	Pentozāni, %	1%-īgs NaOH, %	Minerālvielas, %
Priede (<i>Pinus sylvestris</i>)							
Miza	12,6	...	25,7	59,3	...
Koksne	8,2	...	14,8	12,5	...
Priede (<i>Pinus radiata</i>)							
Miza	24 ^{a,b)}	...	26 ^{a)}
Koksne	1,8	...	27,2	37,4	...	<1 ^{b)}	...
Priede (<i>Pinus pinaster</i>)							
Miza	19,1	28,7	22,7	0,5
Apses hibrīds (<i>Populus hybrid</i>)^{c)}							
Miza	41,8	42,9	14,1	23,2
Koksne	5,6	84,5	16,7	44,0
Eikalipts (<i>Eucalyptus globulus</i>)^{d)}							
Miza	7,9	...	18,6	43,2	19,6	30,6	2,0
Koksne	8,0	...	22,3	50,1	20,5	22,5	1,0

Piezīme: ^{a)} – pēc ¹³C-NMR met.

^{b)} – tannīni

^{c)} – 4-gadīgs koks

^{d)} – 12-gadīgs koks

Kā redzams 1.3. tabulā, arī lūksnas un korķa kārtas sastāvs savstarpēji atšķiras. Lūksnā, salīdzinot ar korķa kārtu, ir vairāk ekstraktvielu, uronskābju un pentozānu, bet mazāk lignīna. Lūksnas pāreja korķa kārtā raksturīga ar lignīnveidīgu vielu uzkrāšanos un suberīna parādīšanos [28]. Šo slāņu ķīmisko atšķirību ilustrē tabula 1.3.

Dažādu koku mizas ķīmiskais sastāvs

Komponenti	Priede [24]		Egle [24]		Bērzs [24]		Apse [28]
	Lūksna, %	Korķaudi, %	Lūksna, %	Korķaudi, %	Lūksna, %	Korķaudi (tāss), %	Lūksna, %
Celuloze	18,3	16,4	21,2	15,3	18,5	3,40	8,3
Heksozāni	16,4	6,0	9,3	7,7	7,0
Pentozāni	12,2	6,8	9,7	7,1	20,2	1,10	8,3
Uronskābes	6,0	2,2	6,0	4,0	3,6
Lignīns	17,2	43,6	15,6	27,4	20,3	1,30	27,7
Suberīns	0,0	2,9	0,0	2,8	1,2	38,7	0,9
Ūdens ekstrakts	20,8	14,2	30,1	27,9	31,3
Etanola ekstrakts	3,9	3,5	1,7	2,6	13,7	5,60	7,5
Gaistošās skābes	1,7	1,3	1,1	0,7	1,6
Minerālvielas	2,3	1,3	2,3	2,3	1,8	0,40	2,7

Atšķirībā no koksnes mizā ir polifenoli un suberīns, polisaharīdu masas daļa ir mazāka. Dažādu ekstrahēšanas metožu dēļ iegūto rezultātu salīdzināšana ir apgrūtināta. 1.4. tabulā salīdzinātas dažas Eiropas un Amerikas koku mizas. Vienas sugas ietvaros mizas ķīmiskais sastāvs ir arī atšķirīgs sugām, kas augušas dažādos ģeogrāfiskos, klimatiskos un pēc augsnes sastāva apstākļos.

1.4. tabula

Dažu Eiropas koku sugu un Amerikas skuju koku mizas ķīmiskais komponentsastāvs [15]

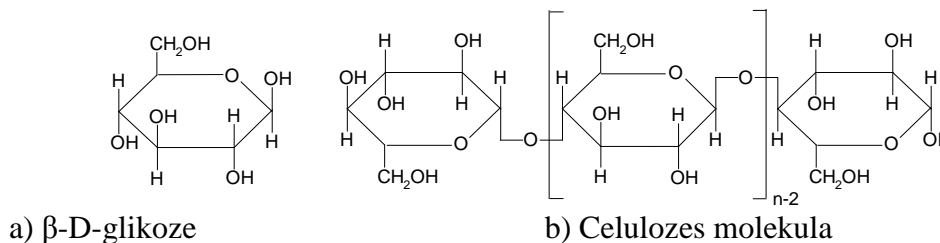
Koku suga		Ekstraktvielas, %	Holoceluloze, %	Celuloze, %	Poliozes, %	Lignīns, %	Suberīns, %	Mīnerālvielas, %
Eiropa	Priede (<i>Pinus sylvestris</i>)	20,7	54,6	37,0	15,6	44,7	...	1,1
	Egle (<i>Picea abies</i>)	21,0	65,3	47,9	17,4	37,8	...	2,1
	Sibīrijas lapegle (<i>Larix sibirica</i>)	...	51,6	24,6	18,3*	39,9	2,7	...
	Dižskābardis (<i>Fagus sylvatica</i>)	11,4	61,6	38,1	23,1	39,0	...	7,3
		20,3	83,4	23,8	16,9**	43,0	4,3	6,3
Ozols (<i>Quercus robur</i>)	15,7	63,2	53,9	9,3	38,1	...	2,2	
Amerika	Priede (<i>Pinus taeda</i>)	19,9	41,7	46,0	...	0,7
		18,3	29,9	50,0	1,8	...
		27,5	37,0	52,0	1,7	0,9
	Priede (<i>Pinus echinata</i>)	29,4	35,9	51,2	1,8	0,9
	Priede (<i>Pinus virginiana</i>)	23,0	37,4	57,7	0,9	1,0
Priede (<i>Pinus ellioti</i>)	35,8	37,9	49,7	2,0	0,5	

Piezīme: *Hidrolizējamie polisaharīdi

**Tikai pentozāni

1.3.1. Celuloze

Mizas – tāpat kā visas koksnes hidrolizātu pamatcukurs ir glikoze, tās iznākums ir 16 – 41 %. Celulozes ķīmiskā struktūra ir polisaharīds, kura molekulu veido garas ķēdes ar telpiski pareizu struktūru, sastāvošs no β -D-glikozes atvasinātās anhidroglikozes elementārvienībām $(C_6H_{10}O_5)_n$ [29].



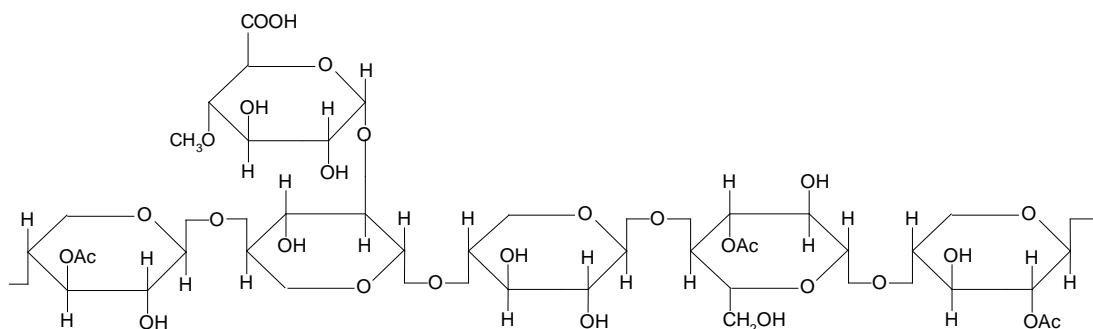
1.3. att. β -D-glikozes un celulozes struktūrformula

Mizas ārējā kārtas polisaharīdos ir mazāk glikozes posmu nekā mizas iekšējā daļā. Celulozes masas daļa mizā svārstās no 20,2 % (priede) līdz 32,6 % (ozols). Pēc mizas ekstrakcijas ar dažādiem šķīdinātājiem, tajā skaitā arī ar 1 %-īgu NaOH, tajā saglabājas salīdzinoši augsts celulozes saturs [15].

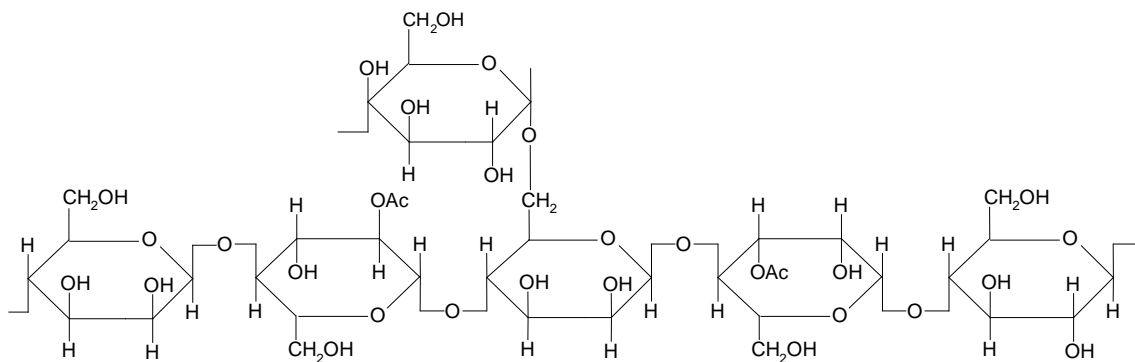
Mizas celulozei ir tāds pats kristāliskais režģis kā koksnes celulozei, bet mazāka kristalizācijas pakāpe [15].

1.3.2. Hemicelulozes

Polisaharīdu sastāvā ietilpst ne tikai celuloze, bet arī hemicelulozes, kuras sastāda ievērojamu šūnu sienīņu daļu. Tie ir celulozei radniecīgi polisaharīdi, bet atšķiras ar mazāku molekulmasu, kā arī ar vieglāku hidrolizējamību līdz cukuriem ar minerālskābēm un sārmiem. Ar hemicelulozēm saprot nevis kādu konkrētu individuālu savienojumu, bet gan vielu grupu, kuras labi šķīst karstā vai aukstā sārma ūdens šķīdumā, bet ir nešķīstoši aukstā ūdenī [29]. Hemiceluložu struktūru bez glikozes veido ksiloze, mannoze, galaktoze, arabinoze u.c. saharīdi.



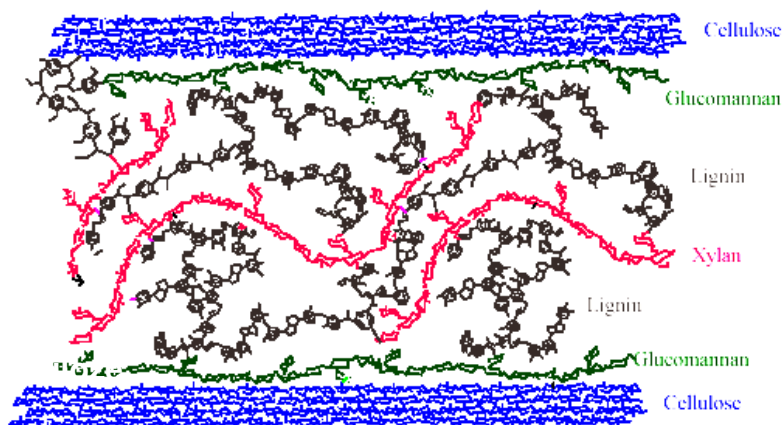
a) O-acetil-4-O-metilglikoronoksilāns



b) O-acetil-galaktoglikomannāns

1.4. att. Lapu (a) un skuju (b) koku hemiceluložu struktūras atšķirības [27]

Šūnu sieniņā hemicelulozes atrodas kopā ar lignīnu, veidojot ar to amorfu vielu, kas aptver celulozes šķiedru (skat 1.5. att.) un piedod šūnu sienīgai izturību.



1.5. att. Shematisks līgnīna, hemiceluložu un celulozes saistības veids šūnas sienīņā attēlojums [30]

1.3.3. Lignīns

Lignīns ir svarīgs koka aizsardzībā pret mikroorganismiem un baktērijām, pret radiāciju. Lignīns piešķir koksnei un mizai mehānisko izturību, bet celulozes šķiedras dod elastīgumu. Pašlaik neviens zinātnieks nevar skaidri pateikt, kas notiks, ja masveidā sāks ieviest ātraudzīgo koku audzēšanu bez tiem nepieciešamās aizsargvielas.

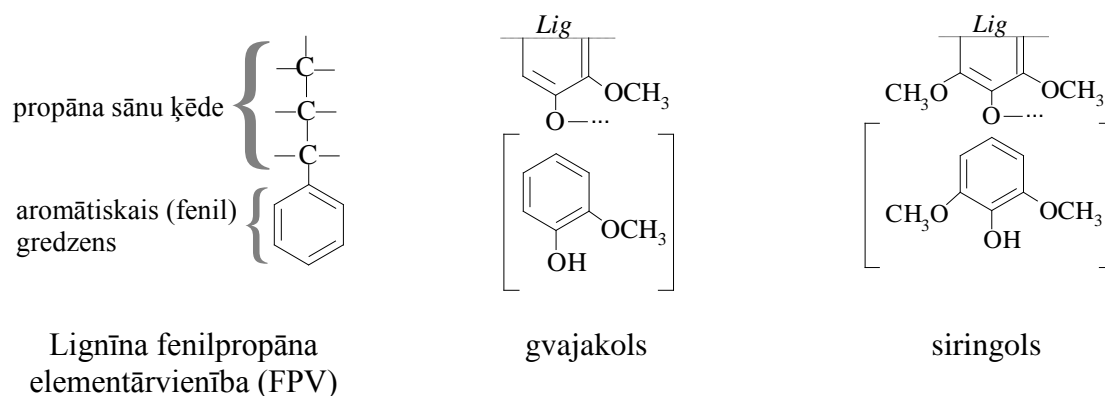
Katru gadu dabā biosintēzes ceļā rodas 30 – 40 mljrd.t. lignīna [31].

Lignīns – amorfs polimērs, koksne praktiski bezkrāsains, toties izdalīts preparāts ir pulverveida, no gaišas krēmkrāsas līdz tumši brūnai, atkarībā no izdalīšanas metodes. Jebkurš

paņēmiens lignīna izdalīšanai izsauc vairāk vai mazāk dziļas izmaiņas tā struktūrā *in situ*, tāpēc būtiska nozīme ir izdalīšanas metodēm [23].

Lignīna makromolekulas pamatā ir fenilpropānvienība (FPV) ar elementāro posmu C6 – C3. Celulozei elementārviens ir tikai glikoze C₆H₁₂O₆, kas regulāri saistīta lineārā makromolekulā ar β-glikozīdiskajām saitēm, un celulozes formulu var precīzi uzrakstīt kā (C₆H₁₂O₆)_n. Turpretī lignīnam FPV ir daudzveidīga funkcionalitāte, un to savstarpējā saistība nav ar vienādām kovalentām saitēm. Funkcionalitāte variē propāna sānu ķēdē: –OH; =C=O. Lignīnam ir raksturīgas 3 tipa hidroksilgrupas –OH: pirmējā alifātiskā pie γ-C atoma propāna sānu ķēdē, otrējā alifātiskā pie α-C atoma propāna sānu ķēdē, fenola pie C-4 aromātiskajā gredzenā. Pie β-C sānu ķēdē –OH grupu nav (skat. 1.6. att.).

Lignīnam visraksturīgākā funkcionālā grupa ir metoksigrupa –OCH₃. Skuju koksnes lignīns satur vienu –OCH₃ grupu FPV aromātiskajā gredzenā (gvajakola struktūra), lapu koku lignīns var saturēt arī divas (siringola struktūra). Tāpēc to saturs ir atšķirīgs skuju un lapu koksnes lignīnos.



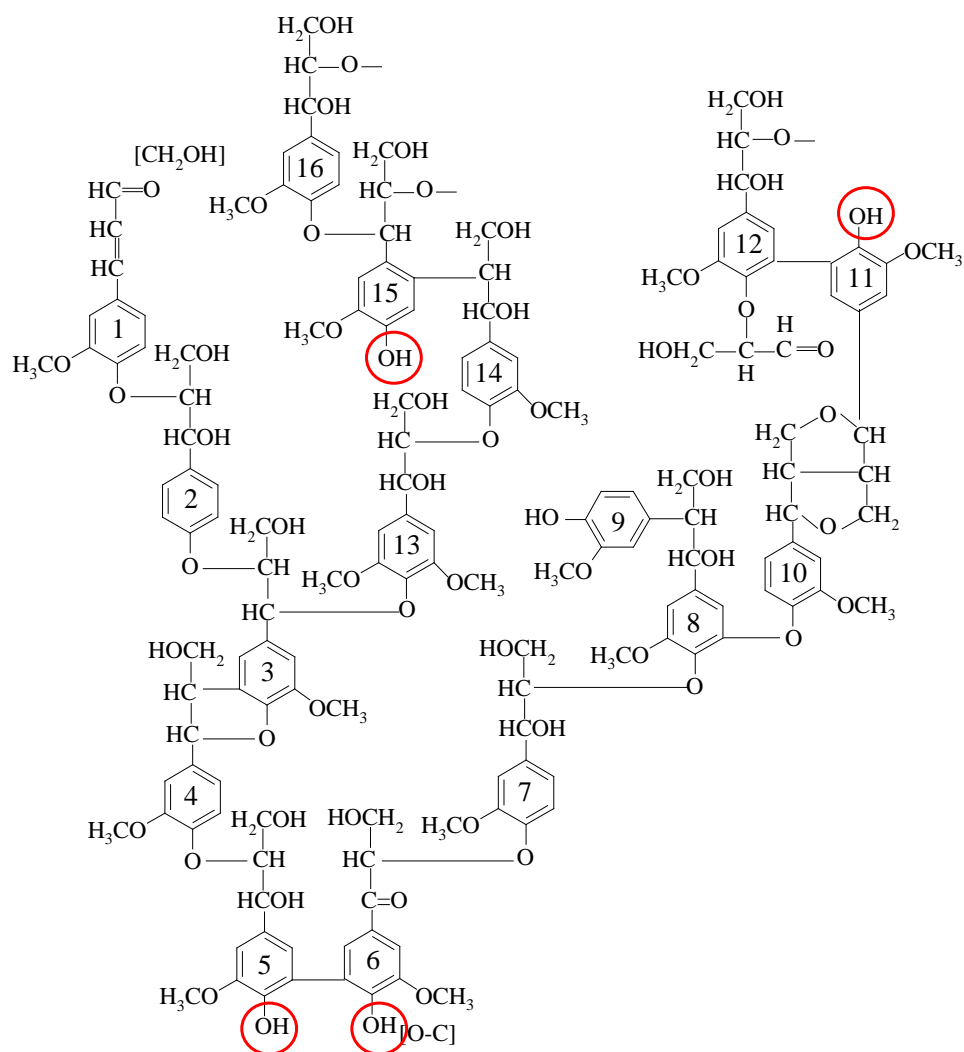
1.6. att. Lignīna fenilpropāna elementārviens un raksturīgo struktūrvienību attēlojums

Lignīni var saturēt arī karbonilgrupas: aldehīdgrupas –CHO pie γ-C atoma (koniferilaldehīdgrupas), ketogrupas –C=O pie β- un α-C atomiem. Izdalīšanas procesā oksidējušies lignīnu preparāti var saturēt arī karboksilgrupas –COOH [15].

Klasiskās organiskās un polimērķīmijas izpratnē pilnīgi korektu lignīna makromolekulas struktūrformulu šodien vēl uzrakstīt nevar, jo strukturālajā shēmā grūti attēlot proporcijas atsevišķām struktūrvienībām un saišu tipus.

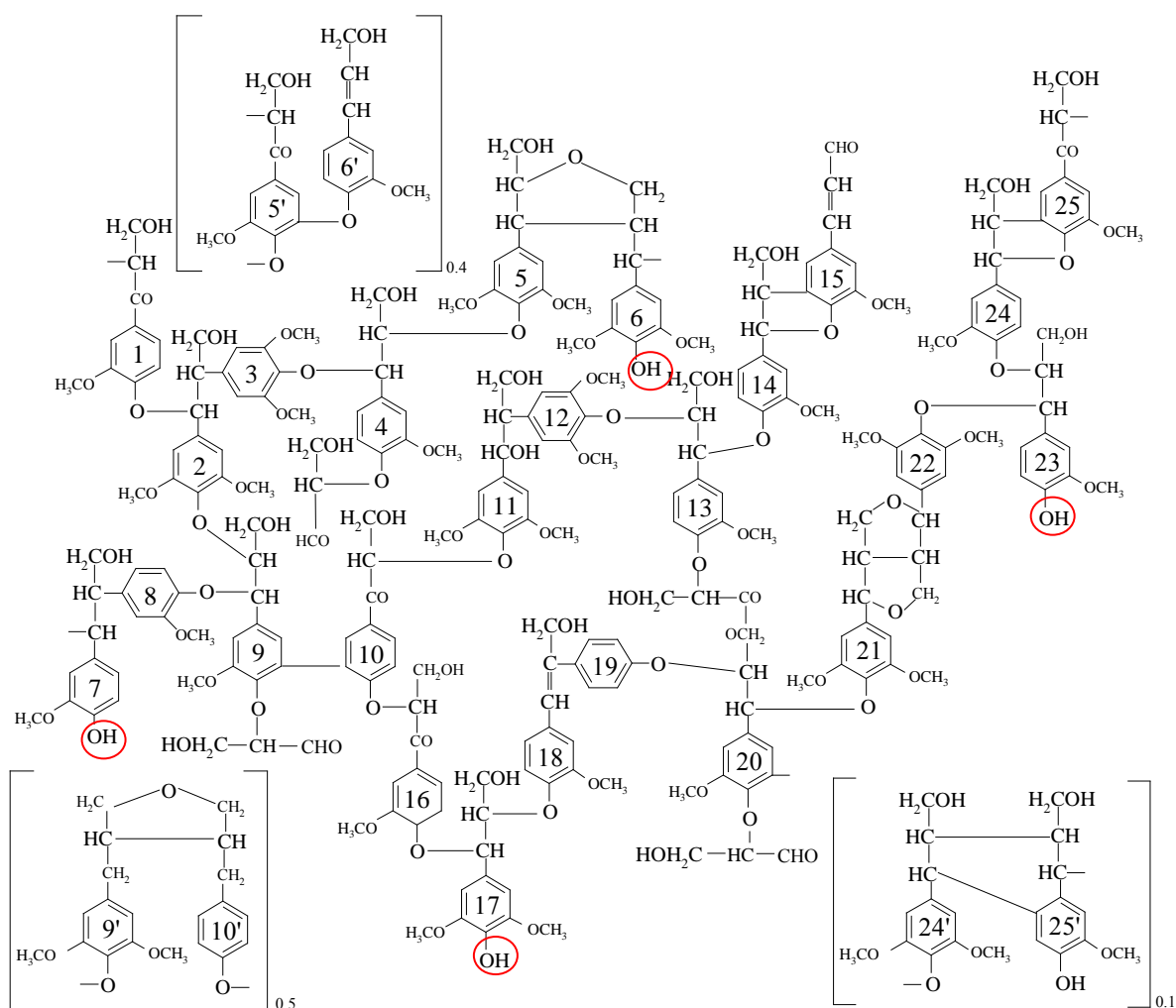
Dažādi autori piedāvā savus lignīna makromolekulas fragmentus, kuri varētu vistuvāk atspoguļot lignīna ķīmisko dabu. Freidenbergs [32] pirmais mēģināja apkopot visus zināmos datus par egles Bjorkmana lignīnu vienotā struktūrformulā ar 16 – 20 FPV. Vēlāk Adler`s [33] uzkonstruēja skuju koku (egles) lignīnu strukturālo shēmu ar 16 FPV. Sakakibara [34] –

ar 28 FPV un 7 alternatīvām vienībām, kā arī Brunow [35] piedāvāja savu skuju koku lignīna shēmu. Nimz`'s [36] sastādīja lapu koka – dižskābarža strukturālo shēmu.



1.7. att. Shematisks skuju koku lignīna strukturformulas attēlojums (pēc Adler`a 1977) [33]

Adler`a konstruētajai lignīna makromolekulas fragmenta formulai ļoti tuvs ir dažādu lignīnu elementsastāvs un –OCH₃ saturs, kas liecina par šīs formulas tuvu atbilstību reālajai protolignīna strukturai [23].



1.8. att. Shematisks lapu koku lignīna struktūrformulas attēlojums (pēc Nimz`a 1974) [36]

Koku mizu sklereīdu sienīņas, tāpat kā ksilēmā, ir lignificētas. Peridermas un korķaudu šūnas arī satur lignīnu. Lignīna masas daļa apses (*Populus grandidentata*, *Populus tremuloides*) mizas šūnās ir 23 % [15]. Amerikas apses (*Populus tremuloides*) mizas sklereīdu lignīns satur vairāk metoksigrupas un lielāku fenolu tipa hidroksigrupu saturu, salīdzinot ar šīs pašas koku sugas koksni [37].

Koku mizas lignīns ir heterogēnāks pēc struktūras, salīdzinot ar koksnes lignīnu [19].

Koksnes ķīmijā vispārpieņemtās metodes lignīna izdalīšanai no mizas pielietojamas nosacīti, jo lielais ekstraktvielu daudzums ietekmē rezultātu [15, 27, 25, 38]. Lignīna saturu mizā pareizāk noteikt tikai pēc polifenolu ekstrakcijas ar sārnu, jo daļa no tiem nešķīst organiskajos šķīdinātājos un līdzīgi lignīnam ir noturīgi pret hidrolīzi, paliekot nehidrolizējamajā atlikumā, kopā ar pēc klasiskās Klāsona metodes noteiktajā lignīnā. Par lignīna noteikšanu mizā skat. nodaļā 3.2.

1.4. Citas mizu sastāvā ietilpstošās komponentes

1.4.1. Ekstraktvielas

Mizai ļoti raksturīga komponente ir ekstraktvielas (20 – 40 %) [19], kuras no mizas izdala ar organiskiem šķīdinātājiem, ūdeni, vai ūdens sārma šķīdumiem. Ekstraktvielu saturs un ķīmiskā struktūra dažādām koku sugām variē ļoti plašās robežās.

Ekstraktvielu šķīdība ir atkarīga no ekstrakcijas secības. Parasti ekstrahējamo materiālu sākumā apstrādā ar nepolāriem šķīdinātājiem (heksāns, petrolejas ēteris, benzols), pēc tam veic ekstrakciju ar dietilēteri, etanolu, ūdeni. Mazāk polārus savienojumus, tādus kā vaskus, sveķus, lipīdus, augstākās taukskābes, fitostirolus un terpēnus ekstrahē ar nepolāriem vai mazāk polāriem šķīdinātājiem. No otras puses, etanols un ūdens izšķīdina relatīvi polāras vielas, kā flavanoīdus, fenolus, to glikozīdus, kondensētos tannīnus, cukurus u.c. Parasti pēc etanola ekstrakcijas seko ekstrakcija ar karstu ūdeni, bet bieži vien šīs pēdējās ekstrakcijas veic apgrieztā secībā (pēc ekstrakcijas ar ūdeni seko ekstrakcija ar etanolu); ogļūdeņražus un tannīnus ekstrahē ar karstu ūdeni, flobafēnus – ar etanolu [38].

Acetona–ūdens maisījums atzīts par labāku ekstragentu kondensētiem tannīniem. Etilacetātu dažkārt izmanto zem molekulāro tannīnu ekstrahēšanai. Savukārt, NaOH ūdens šķīdumu bieži izmanto polimēro kondensēto tannīnu ekstrahēšanai [39]. Praktiski pilnīga mizas ekstraktvielu frakcionēšanas shēma ir nosacīta un visvairāk atkarīga no koka sugas.

Daudzas ekstraktvielas ir toksiskas sēnēm un insektiem, tāpēc miza palīdz aizsargāt koksni no tiem. Piemēram, γ -thujaplicīns ir toksisks attiecībā uz daudzām koksni noārdošām sēnēm; tam ir tāda pati toksicitātes aktivitāte kā pentahlorofenolam, kuru līdz šim plaši izmantoja kā koksni konservējošo vielu. Bet sintētisku hlorsaturošu savienojumu izmantošana no ekoloģiskā viedokļa galīgi nav vēlama. Tāpēc labāk izmantot pašas dabas radītos konservantus [40].

Viens no pirmajiem sistemātiskajiem pētījumiem mizu ekstraktvielu izdalīšanā tika veikts 1923.-1934. gadā, kad Celnors izpētīja ap 30 koku sugas, (galvenokārt lapu)... [19].

Latvijā nozīmīgākās ekstraktvielas ir priežu sveķi un miecvielas (tannīni) no egļu un kārķu mizām 5 – 16 % [18].

Salīdzinot vienas un tās pašas koku sugas mizu ekstraktvielu iznākumus dažādu pētnieku izpildījumā, redzamas lielas atšķirības. Ekstrakcijas rezultāti atkarīgi no daudziem ārējiem faktoriem, piemēram, koka vecuma, parauga ņemšanas augstuma, laika noilguma starp parauga ņemšanu un ekstrakciju, augšanas apstākļiem utt. Tā piemēram, tika pētītas sezonālo svārstību ietekme uz dažādu Vācijā augošu koku – ozola (*Qercus robur*), parastās egles (*Picea abies*) un

priedes (*Pinus sylvestris*) mizām: cikloheksāna ekstrakta iznākuma svārstības netika novērotas, bet etanola, NaOH un ūdens ekstraktu iznākums pieauga veģetācijas perioda laikā (no pavasara līdz ziemei). Visvairāk pieauga etanola ekstrakta daudzums [27].

Koku vecums arī ietekmē ekstraktvielu kvalitāti un kvantitāti mizās. Divpadsmitgadīga priedes (*Pinus radiata*) miza satur vairāk (32,9 %) ekstraktvielu nekā trīsdesmitgadīga (29,4 %). Svaigi cirstas apses (*Populus tremuloides*) mizas ekstraktvielu daudzums palielinājās galotnes virzienā, pietam, jo augstāks koks, jo saturēja vairāk ekstraktvielu [27]. Jauniem kokiem ūdenī šķīstošo vielu daudzums mizā tuvāk galotnei ir lielāks nekā stumbra apakšējā daļā; veciem kokiem šādas krasas atšķirības nav novērotas. Ēterī šķīstošo vielu un flobafēnu daudzums mizā parasti palielinās, kokam kļūstot vecākam [19].

Ekstraktvielu saturs priedes (*Pinus taeda*) mizā secīgā ekstrakcijā ar petrolejas ēteri, benzolu, aukstu un karstu ūdeni ir 19,9 %, bet secīgā ekstrakcijā ar heksānu, benzolu, etilēteri, metanolu, ūdeni un 1 %-īgu NaOH – 27,5 %; ekstrahējot ar etanola – benzola maisījumu no mizas izdalās 18,3 % ekstraktvielu.

1.5. tabula

Dažādu koku sugu mizu secīgas ekstrakcijas ekstraktvielu iznākums [27]

Šķīdinātājs	Priede (<i>Pinus pinaster</i>), %	Priede (<i>Pinus radiata</i>), %	Eikalipts (<i>Eucalyptus globulus</i>), %	Ozols (<i>Quercus robur</i>)	
				Lūksna, %	Korķaudi, %
Heksāns	–	2,7	–	0,9 ^{c)}	1,9 ^{c)}
Benzols	2,2 – 3,4 ^{a)}	1,0 ^{d)}	–	–	–
Ēteris	0,8 – 1,0	2,9 ^{e)}	1,8 – 2,9 ^{b)}	–	–
Etanols	10,5 – 12,6	23,8 ^{f)}	0,5 – 0,8	24,8	13,6
Karsts ūdens	2,0 – 6,6	6,3	3,2 – 5,1	10,3	10,5
1 %-īgs NaOH	20,0 – 25,6	–	–	12,1	14,0
Kopā	41,8	36,6	6,3 – 8,5	48,1	40,0

Piezīme: ^{a)} – Heksāns – benzols

^{b)} – Benzols – ēteris

^{c)} – Cikloheksāns

^{d)} – Toluols

^{e)} – Etilacetāts

^{f)} – Acetons + metanols

No Eiropas sugu eglēm un priedēm secīgā apstrādē ar etilēteri, etanolu un karstu ūdeni, šķīdumā pāriet 20 % ekstraktvielu, bet no dižskābarža un ozola attiecīgi 12 un 16 %. Pēc papildus ekstrakcijas ar karstu 1 % NaOH, ekstraktvielu masas daļa palielinās līdz 26,5 – 47,4 % [15]. Ekstraktvielas daudzveidīgums liek pielietot secīgu, pakāpenisku ekstrakciju. Tomēr ekstraktvielu daudzums pat vienas ģints ietvaros var ievērojami svārstīties. Praktiski

pilnīga vielu frakcionēšanas shēma ir nosacīta. 1.6. tabulā var redzēt dažādu priežu veidu mizas ekstraktvielu daudzumu.

1.6. tabula

Dažādu priežu sugu mizas secīgas ekstrakcijas ekstraktvielu iznākums [15]

Šķīdinātājs	<i>Pinus sylvestris</i> , %	<i>Pinus brutia</i> , %	<i>Pinus echinata</i> , %	<i>Pinus elliottii</i> , %	<i>Pinus taeda</i> , %	<i>Pinus virginiana</i> , %
Heksāns	–	–	2,6	2,1	1,7	1,5
Benzols	–	5,0	1,2	2,0	1,3	1,0
Etilēteris	4,6	–	1,1	1,2	1,3	1,0
Etanols	1,2	25,7	4,4	7,3	2,0	3,5
Karsts ūdens	4,8	17,8	2,9	3,3	1,9	1,9
1 %-īgs NaOH	39,1	19,7	17,2	19,9	19,3	19,3
Kopā	49,7	68,3	29,4	35,8	27,5	28,2

Sārma un metanola ekstrakti satur polimēros flavonoīdus, ieskaitot polifenolskābes.

Karsta ūdens ekstraktā atrodami di-, tri- un oligoflavonoīdi, monomērie flavonoīdi un flavoni – tādi savienojumi kā katehīns, gallokatehīns, miricetīns, kvercetīns, taksifolīns, cianidīns un citi. Lielākā daļa no tiem ir atrodami arī skuju koku koksnē. Katehīns un tā cis-izomērs epikatehīns ir priedes (*Pinus radiata*) un Japānas ciedra (*Cryptomeria japonica*) metanola ekstrakta galvenie komponenti. Kvercetīns un dihidrokvercetīns (taksifolīns) atrodas mizas ārējā kārtā – to pierādīja pētījumi ar dažādām priedēm (*Pinus radiata*, *Pinus virginiana* un *Pinus halepensis var. brutia*) [15].

Piemēram, dihidrokvercetīns, īvlapu duglāzijas mizā var nosēsties korķa šūnu lumenos baltu kristālu veidā. Tannīni un citas fenola tipa ekstraktvielas tāpat sakoncentrētas lumenos, bet vaski – šūnu sienīnās [15].

Citi autori [5, 27] piedāvā detalizētāku ekstrakcijas shēmu.

1.4.2. Polifenoli

Par polifenoliem sauc lielu skaitu lignīnam un **flavānu** atvasinājumiem radniecīgus savienojumus. Mizas polifenolus klasificē pēc to molekulmasas un šķīdības.

Ar vismazāko molmasu ir **procianidīni** (šķīst metanolā, karstā ūdenī un etilacetātā). No dažādām priežu ģints sugām (*Pinus radiata*, *Pinus taeda*, *Pinus echinata*) ar karstu ūdeni izdalītie procianidīni sastāv no pentahidroksiflavanola (katehīna) posmiem, kuri savienoti ar C₄-

C₈ vai C₄-C₆ saitēm. Noskaidrots, ka daudzu skuju koku mizu tannīni sastāv tieši no procianidīniem [15].

Līdzīga struktūra, bet lielāka molmasa (no 1000 – tetramēri – līdz 3000 – undekamēri) ir **kondensētajiem tannīniem** (flobatannīniem) – tie šķīst karstā ūdenī. Kondensēto tannīnu saturs mizā variē plašās robežās - no 5 līdz 50 %. Eglēm: *Picea abies* 5 – 18 %, *Picea sitchensis* 11 – 37 %, priedēm: *Pinus sylvestris* 16 %, *Pinus radiata* 17 – 18 %, *Pinus ponderosa* 5 – 11 %, *Pinus densiflora* 6 % [15].

Trešā grupa – **polifenolskābes**. Tās var ekstrahēt tikai ar 1 %-īgu NaOH 100°C temperatūrā, pēc tam šie savienojumi kļūst daļēji šķīstoši ūdenī un polārajos organiskajos šķīdinātājos [15].

Fenolsavienojumu skābums palielinās pieaugot oksigrupu skaitam tajā.

Ar polifenolsavienojumiem var notikt 2 veidu pārvērtības:

1. Bez benzola gredzena uzšķelšanas.
2. Ar benzola gredzena saraušanu, kuru pamatā ir oksidēšanās reakcijas ar aromātiskās struktūras sagraušanu un sekojošiem kondensācijas procesiem.

Augos plaši izplatītie flavonoidu glikozīdi (rutīns, kvercetīns) ir nevis OH_{fen} – grupas glikozīdi, kur cukura atlieka piesaistīta pie OH_{fen} oksigrupas, bet gan pie pirānu heterocikla spirta oksigrupas (C₃ – glikozīdi), kuras cikls var uzšķelties.

Daudziem savienojumiem ir tieksme oksidēties [41]. To var izraisīt oksidējoši savienojumi (KMnO₄, K₂Cr₂O₇ utt.) gaisa skābeklis, aerobā (UV starojums) kā arī fermentatīvā iedarbība. Visos gadījumos:

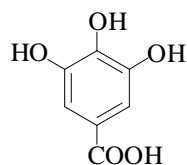
1. Oksidēšanās notiek caur brīvo radikālu veidošanos, atraujoties vienam ūdeņraža atomam. Ir pamats domāt, ka analogiski oksidēšanās procesi notiek veidojoties miecvielām un lignīnam.
2. Oksidēšanās ar skābekļa iesaistīšanu fenola molekulā (hidroksilēšanās un karboksigrupas veidošanās) saraujot C–C saites benzola gredzenā.

Tannīnu uzbūve nav vienāda, tomēr tie visi ir daudzatomu fenolu (pirogallola, pirokatehīna, floroglicīna) atvasinājumi, tādēļ pamatā satur vienu vai vairākus aromātiskus kodolus, kuros obligāti ir dažas oksi – grupas.

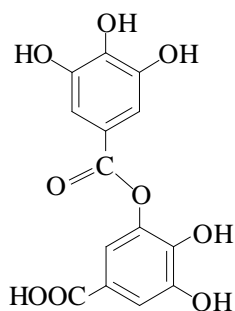
Pēc ķīmiskās struktūras tannīnus iedala divās pamatklasēs – **hidrolizējamie un kondensētie** [23].

Hidrolizējamo tannīnu molekulā ir ētera vai glikozīdsaites, kā rezultātā tie ir viegli sagraujami šajās saišu vietās – t.i. hidrolizējas. Tāda sabrukšana notiek jau vārot ar ūdeni, iedarbojoties ar vājām skābēm vai sārmiem, iedarbojoties ar enzīmiem, kā arī sildot. Tie ir

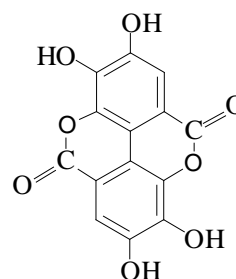
cukuru un fenolskābju esteri. Un iedalās galletannīnos, kuri hidrolizējoties dod galluskābi, vai digalluskābi un ellagotannīnos, kuri hidrolizējoties dod ellaguskābi un cukuru [19]:



galluskābe

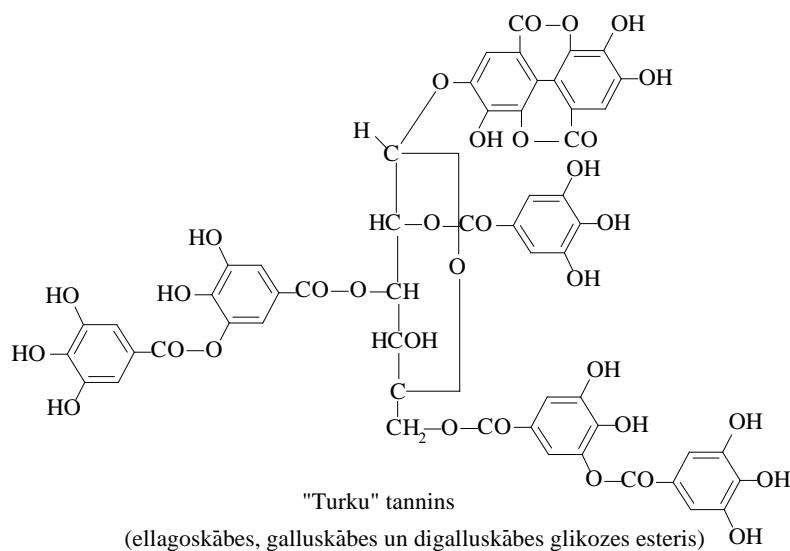
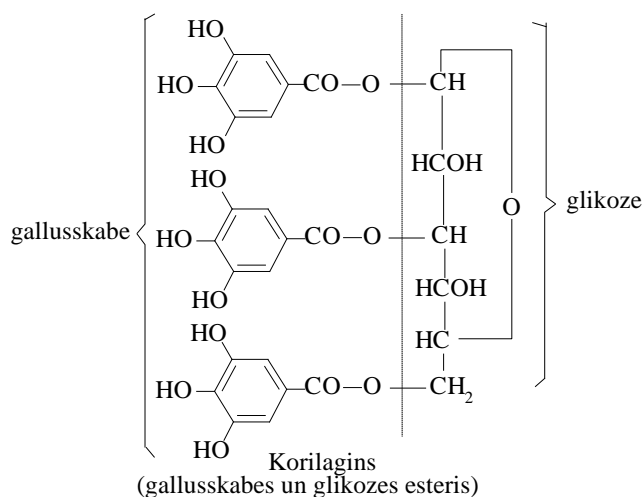


digalluskābe



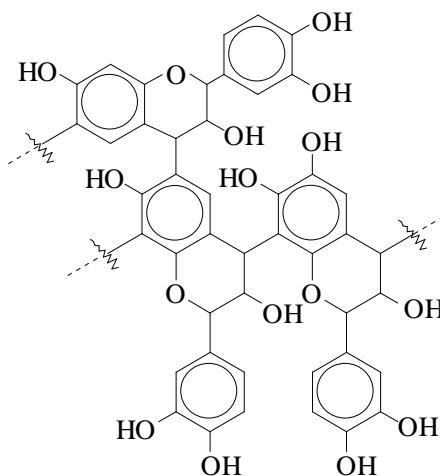
ellaguskābe

Visiem šiem savienojumiem ir raksturīga estersaistība starp ogļhidrātu alifātiskajām OH – grupām un koksnes ekstraktvielu fenolu hidroksi un aromātiskajām –COOH grupām.



1.9. att. Dažu raksturīgāko hidrolizējamo tannīnu struktūras [42]

Kondensētie tannīni jeb flobatannīni. Lielākā daļa miecēšanai izmantojamo tannīnu pieder pie flobatannīniem [19]. Tie veidojas vienkāršāku vielu dehidrogenizācijas un kondensācijas ceļā un var kondensēties tālāk, veidojot flobafēnus, kuri jau ar grūtībām šķīst ūdenī. Vislabāk kondensēto tannīnu lielmolekulārā struktūra attēlota 1.10. att.



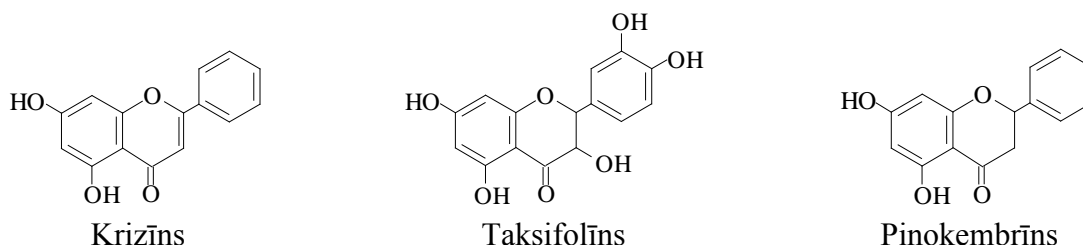
1.10. att.. Kondensēto tannīnu ķīmiskā struktūra [15]

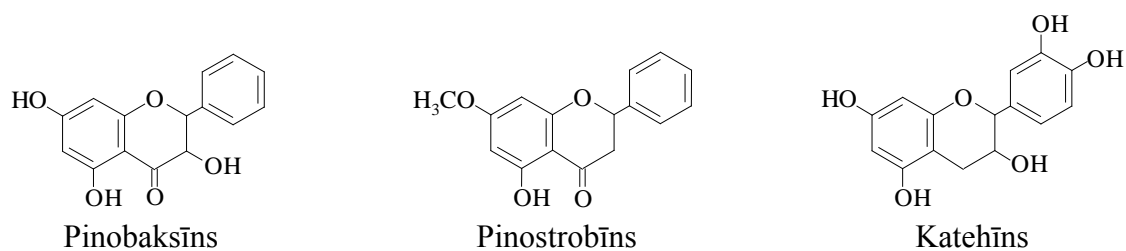
Kondensētajiem tannīniem ir raksturīgs $-C-C-$ skelets, t.i. visas molekulas daļas savā starpā ir saistītas ar oglekļa-oglekļa saitēm. Iedarbojoties ar enzīmiem, šīs grupas tannīni nesadalās.

Sildot ar vājām skābēm, kondensētie tannīni nemainās, bet, iedarbojoties ar stiprām skābēm vai oksidējoties, tie kondensējas, pārvēršoties par ūdenī nešķīstošiem savienojumiem – flobafēniem. Flobafēnos vienmēr atrodams floroglicīna kodols. Sildot ar sārmiem, kondensētie tannīni sadalās, to ogļūdeņražu skelets tiek izjaukts.

Pie kondensējamiem tannīniem pieder visizplatītākās katehīnu miecvielas. Kristāliskajiem katehīniem nav miecējošu īpašību. Augu miecvielās katehīns atrodas anhidrīdu formā.

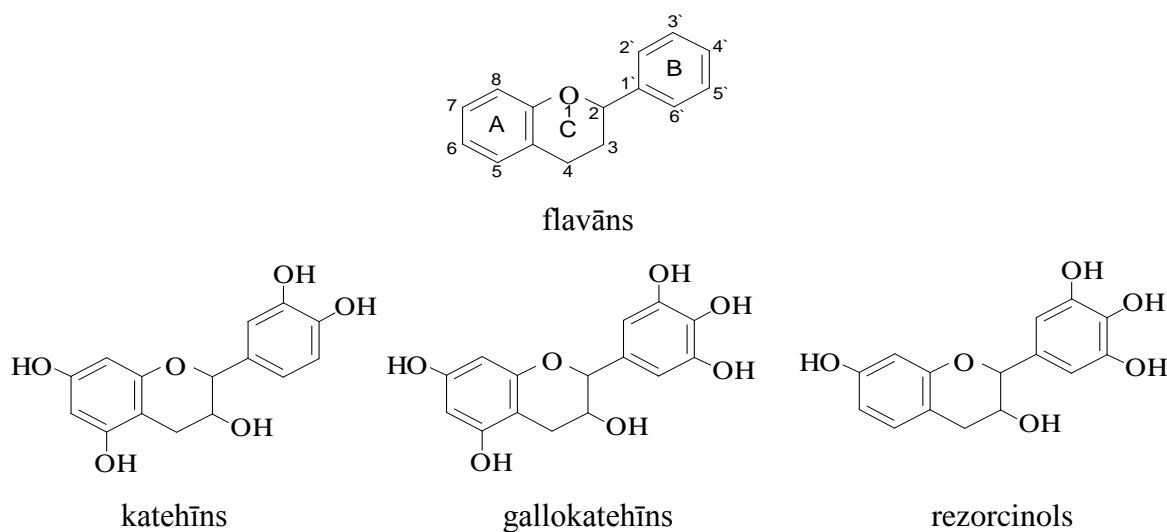
Raksturīgākās flavonoīdu struktūras attēlotas 1.11. attēlā. To struktūra ir tuva kondensētajiem tannīniem, bet tikai daļai no tiem piemīt jēlādu miecējošas īpašības.





1.11. att. Koksnes ekstraktvielu raksturīgākie flavonoīdi [23]

Koku mizu raksturīgākie kondensētie tannīni attēloti 1.12. attēlā, ar to struktūrvienību flavānu.



1.12. att. Koksnes mizu raksturīgākie kondensētie tannīni [15, 43]

Tannīnu vairāk ir stumbra mizā, pēc tam stumbra koksne, saknēs, augļos, lapās (skat. 1.7. tab.). Koksne tannīni parasti atrodas serdes staros, bet mizā – parenhīma šūnās. Tannīnu rašanās un nozīme auga dzīvē vēl nav līdz galam izpētīta. Ir dažādi uzskati: ka tiem ir noteikts fizioloģisks uzdevums, ka tannīni ir aizsargviela pret sēnēm un citām augu saslimšanām, ka tannīni ir tikai vielmaiņas atkritumviela.

Visaugstākais tannīnu saturs ir tropiskajā kvebraho (*Schinopsis lorentzii*) kodolkoksne – 20 % [14].

Šie skaitļi tomēr nav uzskatāmi par absolūtiem lielumiem, jo miecvielu saturs var svārstīties, piemēram, atkarībā no koka vecuma, (egļu mizās maksimālo daudzumu sasniedzot pie 35 gadiem – līdz 15 % un vairāk; 80 gadu vecumā egles mizas miecvielu saturs krītas līdz 3 – 9 %), kā arī pa koka augstumu: pie celma tas būs lielāks nekā pie galotnes [18].

Tannīnu saturs dažādās koku mizās

N.p.k.	Koks	Tannīnu saturs, %	
		[44]	[45]
1.	Priede	7 – 8	6 – 25
2.	Egle	5 – 16	6 – 17
3.	Baltegle	5 – 12	...
4.	Lapegle	9 – 13	5 – 25
5.	Bērzs	8 – 11	10 – 15
6.	Baltalksnis	5 – 10	...
7.	Melnalksnis	16 – 20	...
8.	Vītols	8 – 12	...
9.	Kastanis	11	...
	koksne:	6 – 7	6 – 15
10.	Ozols	5 – 16	5 – 17
	koksne:	5 – 7	6 – 7
	zīles:	24 – 60	...
	saknes:	15 – 25	...

Miecvielu ekstraktus no augiem iegūst koncentrētu šķīdumu veidā vai biežāk sausa ekstrakta veidā [46]. Pagājušā gadsimta sākumā ādu miecēšana Latvijā bija plaši izplatīta un miecvielas ieguva pārsvarā no egļu mizām [18]. Mūsdienās izejviela miecvielu iegūšanai Latvijā ir egļu, alkšņu, bet īpaši melnalkšņa mizas. To saturs, piemēram, egļu mizās atsevišķos gadījumos var sasniegt pat 20 %.

Priedes miza (*Pinus radiata*) tika ekstrahēta ar karstu ūdeni un 1 % NaOH pie 100°C un augstākas temperatūras, pie dažādiem spiedieniem. Tika konstatēts, ka ekstraktvielu un poliflavanoīdu daudzums ievērojami pieauga, izmantojot 1 % NaOH pie 140°C un 10 atm spiediena. Apstrādājot mizu ar 1 % NaOH, ekstraktvielu daudzums palielinājās, salīdzinot ar ūdens ekstrakciju. Lai nenotiktu poliflavanoīdu A-gredzenu pārkārtošanās, svarīgi ievērot sārma koncentrāciju. Kopā ar formaldehīdu tos var izmantot koksnes saistvielu (līmvielu) formēšanai [47].

Salīdzinot priedes (*Pinus radiata*) mizas ekstraktvielu daudzumu, kas tika iegūts ar karstu ūdeni pie 100°C un augstāk, konstatēja, ka, pie augstākām temperatūrām un paaugstināta spiediena, to iznākums ievērojami samazinās. Ūdens temperatūras virs 100°C tiek izmantotas tannīnu ekstrakcijai komerciālos nolūkos, piem., no akācijām (*Acacia mearnsii*) Dienvidāfrikā [48].

1.4.3. Suberīns

Suberīns ir mizas ārējā slāņa nešķīstoša komponente, kurš koncentrējies korķa šūnās. Korķa ozola (*Quercus suber*) korķa slānis satur 40 – 45 % suberīna, 12 % polisaharīdus, 27 % lignīna, vēl arī vaskus, tannīnus un minerālvielas. Tas ir arī citu koku sugu mizas korķa šūnās, piemēram, *Kielmeyera coriacea* – 46 %. No korķa audiem to nav iespējams izdalīt neizmainītā veidā. Suberīns no ķīmiskās struktūras viedokļa ir salikts dažādu lielmolekulāru taukskābju un hidroksiskābju (to daudzums atkarībā no koku sugas ir dažāds) poliēsteris. Suberīna kompleksā ietilpst arī fenolsavienojumi [15].

Latvijas bērza tāsīs ir ļoti augsts suberīna saturs. Āra jeb kārpainā bērza (*Betula pendula* Roth.) un purva jeb pūkainā bērza (*Betula pubescens* Ehrh.) tāsīs suberīna saturs ir visaugstākais ģintī – 45 % [49].

1.4.4. Minerālvielas

Minerālvielas mizā var pat 10-kārtīgi pārsniegt tā daudzumu attiecīgās sugas koksne. Minerālvielu patiesais saturs ir mazāks, jo pelnu ķīmiskais sastāvs nav identisks minerālvielu sastāvam *in situ*.

1.8. tabula

Amerikas lapu koku mizas un koksnes pelnu daudzums un minerālvielu sastāvs [15]

Audi	Minerāl- vielas*, %	Na, %	K, %	Ca, %	Mg, %	Mn, %	Zn, %	P, %
Vītols								
Mizas ārējais slānis	11,5	0,82	6,41	88,80	2,24	0,79	0,39	0,53
Mizas iekšējais slānis	13,1	0,91	14,01	81,85	1,31	0,53	0,30	1,08
Aplieves koksne	0,9	4,89	52,17	26,42	2,85	2,24	0,88	10,53
Sarkanais ozols								
Mizas ārējais slānis	8,9	0,31	3,45	92,06	2,58	0,97	0,09	0,54
Mizas iekšējais slānis	11,1	0,26	2,58	95,00	1,24	0,34	0,07	0,51
Aplieves koksne	0,9	2,22	42,14	40,34	6,12	0,53	0,57	8,07
Osis								
Mizas ārējais slānis	12,3	0,22	5,37	90,38	3,08	...	0,50	0,45
Mizas iekšējais slānis	12,1	0,23	12,90	82,44	2,81	...	0,40	1,21
Aplieves koksne	0,9	5,09	49,34	30,13	3,43	...	0,45	11,51

Piezīme. * Procentos pret absolūti sausu vielu; pārējie procenti attiecībā pret elementu summu.

Vidēji lapu koku mizas satur vairāk pelnu nekā skuju koku mizas. Pārsvārā pelnu sastāvu veido kalcija savienojumi [19]. Lapu koksne ~ 60 % pelnu sastāva veido CaCO₃, līdz 30 % –

K₂CO₃, līdz vairākiem procentiem to sastāvā ietilpst Mn, Na, Mg, Fe un P savienojumi, bet SiO₂ var sasniegt līdz 1/3 no pelnu svara [15]. Mizā šo komponentu attiecības var mainīties. Atšķirīgs ir arī ķīmisko elementu izvietojums (skat. 1.8. tab.). Mizā tie sastopami dažādu oksalātu, acetātu, fosfātu u.c. sāļu veidā [50].

Priedes koksne un mizā (*Pinus* suga) Mg un Mn saturs samazinās virzienā no koksnes uz mizu (izņemot kambiju), bet Ca saturs pieaug. Neorganiskie savienojumi izvietoti visā šūnas sienā, nedaudz koncentrējoties staros un sveķu kanālos [15].

Mizai ir skābāka vide nekā koksnei, jo tajā ir daudz skābu savienojumu. Izpētot 9 sugu priedes, iegūtais pH bija intervālā no 3,1 – 3,8, vidēji 3,4 – 3,5. Mērījumus veica šķīdumā, kas iegūts 40 g mizas apstrādājot ar 25 g karstu destilētu ūdeni. Apstrādājot septiņu sugu koku mizas ar aukstu ūdeni, ieguva pH vērtības no 4,9 sarkanai kļavai (*Acer rubrum*) līdz 6,0 Amerikas vīksnai (*Ulmus americana*) un amerikāņu osim (*Fraxinus americana*). Sarkanās kļavas (*Acer saccharum*), Amerikas baltā ozola (*Quercus alba*) un melnā riekstkoka (*Juglans nigra*) ekstraktu pH uzrādīja 5,5, bet Amerikas dižskābarža (*Fagus grandifolia*) ekstraktā pH sasniedza 5,9 [15].

1.9. tabulā var salīdzināt pH vērtības dažādu koku mizu ūdens ekstraktiem.

1.9. tabula

Ūdens ekstraktu pH vērtības [15]

Koku suga	Miza	Koksne
Priede (<i>Pinus sylvestris</i>)	3,8/3,5	4,4/4,2
Egle (<i>Picea abies</i>)	3,9/3,6	4,9/4,6
Dižskābardis (<i>Fagus sylvatica</i>)	5,4/5,0	5,5/5,3
Ozols (<i>Quercus robur</i>)	4,2/3,9	4,9/4,8

Piezīme: ekstrakts ar aukstu ūdeni/karstu ūdeni.

Kā redzams, karsts ūdens ekstrahē vairāk skābos savienojumus nekā auksts ūdens. Turklāt mizas ārējais slānis ir skābāks nekā mizas iekšējais slānis. Kokam kļūstot vecākam, mizas pH palielinās [25].

1.5. Mizu izmantošana

Dažādu koku sugu miza pēc sastāva ir atšķirīga, tāpēc tās izmantošana atkarīga ne tikai no tās daudzuma, bet arī no sugas [44].

Mūsdienās arvien plašāk attīstās tāda kokmateriālu pirmapstrādes tehnoloģija, kas paredz izejmateriālus iepriekš mizot. Tas dod iespēju kokapstrādes atliekas pārstrādāt „baltajās” jeb celulozes šķeldās. Otrkārt, iepriekšējā mizošana samazina kokapstrādes mašīnu

griezējinstrumentu nodilšanu. Gandrīz visos kokapstrādes uzņēmumos, mizas uzkrājas lielos daudzumos, tāpēc ir visai svarīgi veikt mizu lietderīgu izmantošanu.



1.13. att. Mizu izmantošanas iespējas [12]

Mizu izmantošanai ir plašas iespējas [51 – 54]. Vienkāršākā un salīdzinoši efektīva ir mizas sadedzināšana siltumsaimniecību kurtuvēs, bet, lai tās sadegšanas siltums būtu lielāks, tā jāatbrīvo no lielā mitrumsatura. Sadedzināmo mizu optimālais mitrums ir 10 – 20 %. Pie mitruma satura mizās virs 50 %, to izmantošana enerģētikā bez iepriekšējas atūdeņošanas nav efektīva. 1.10. tabula ilustrē dažādu koku sugu mizas ķīmisko sastāvu un sadegšanas siltumu. No visām Latvijas koku sugām visvairāk siltumenerģijas dod bērzs, saistībā ar augsto suberīna saturu mizā. Ja kurināšanai paredzētās mizas jāpārvieta, tās iepriekš briketē. Kā trūkums mizu izmantošanai enerģētikā būtu jāmin lielais pelnu saturs mizās.

1.10. tabula

Dažādu koku sugu mizas energoķīmiskais raksturojums [44]

Rādītāji		Priede	Egle	Baltegle	Papele	Bērzs
Sadegšanas siltums, kJ/kg (kcal/kg)		20 160 (4800)	18 900 (4500)	18 060 (4300)	19 740 (4700)	21420 (5100)
Ķīmiskais elementsastāvs, %	C	52,7	52,3	51,6	53,4	57,5
	H	6,1	5,7	6,5	5,9	6,7
	O	38,6	38,9	38,0	38,6	33,8
Mīnerālvielas, %		2,6	3,1	3,9	2,1	2,0

Interesants ir pētījums, kur apskatīts mizas iespējamais pielietojums bioetnola ražošanai, izmantojot tvaika sprādzienu, ar sārma, amonjaka ūdens šķīduma vai cita veida priekšapstrādi [53].

Otra plaši izmantojama metode ir mizu **kompostēšana**, tādējādi atdodot augsnei organiskās vielas, kas no tās ir ņemtas. Kompostējot labāk sadalās lapu koku mizas. Skuju koku mizas ieteicams iepriekš sasmalcināt un pievienot slāpekli saturošas piedevas.

Mizas labi noder arī augsnes mulčēšanai [54 – 56]. Lietojot siltumnīcās, mizas sadaloties izdala siltumu, tādējādi veicinot augšanu, vienlaicīgi ceļot arī augsnes bioloģisko aktivitāti, saglabā mitrumu, dod augsnei minerālvielas un ogļūdeņražus. Lēni sadalošās mizu sastāvdaļas (lignīns) veido humusu. Mizu sastāvā esošais kalcija oksīds samazina augsnes skābumu. Mizas, kas ilgāk uzglabātas kaudzēs, uzskatāmas par bioloģiski aktīvu substrātu ar lielu daudzumu aerobas izcelsmes mikroorganismiem.. Mizu pelni ir labs mēslojums, jo satur visus (izņemot slāpekli) augšanai nepieciešamos elementus.

Pētījumi rāda, ka attiecīgi sagatavotas mizas kā mēslošanas līdzeklis ir labākas par kūdru un pielīdzināmas kūtsmēsliem. Putnkopībā un lopkopībā sasmalcinātas mizas var izmantot kā pakaišus, pēc tam – kā mēslojumu. Apses u.c. koku mizas dažkārt izmanto arī kā lopbarības piedevu [12].

Tā kā mizas labi absorbē dažādas nepatīkamas smakas, tās var izmantot arī smaku uztveršanai. Mizas var izmantot kā sorbcijas materiālu ūdens attīrīšanai. Eikalipta miza, salīdzinot ar bagasi, rīsu sēnalām vai aktivētu kokogli, uzrādīja labākus Cr^{3+} sorbcijas rezultātus ar maksimālo adsorbcijas kapacitāti 45 mg/l [57], bet kadiķa miza 3 – 4 reizes lielāku Cd^{2+} adsorbcijas kapacitāti kā tās pašas sugas koksne. Šiem adsorbentiem vislabākā sorbcijas spēja bija pie pH 2 – 6 [58].

Priedes (*Pinus brutia* Ten) mizas pētījumi Fe^{2+} sorbēšanai parādīja, ka sorbcijas rādītāji palielinājās, palielinot jonu koncentrāciju šķīdumā un paceļot temperatūru līdz 50°C. Palielinot koncentrāciju divas reizes (no 55,604 mg/l līdz 111,208 mg/l), Fe^{2+} adsorbcija palielinājās no 0,735 mg/g (65,62 % sorbcija) līdz 1,225 mg/g (54,68 % sorbcija). Optimālie parametri Fe^{2+} jonu sorbēšanai tika sasniegti jau pēc 30 min pie pH 4 un 30°C [59]. Tās pašas priedes (*Pinus brutia* Ten) miza Pb^{2+} maksimālo sorbciju 76,8 mg/g sasniedza 4 stundās pie pH 4 [60].

Priedes (*Pinus pinaster*) miza ar formaldehīda-sērskābes šķīduma priekšapstrādi (modificēšanas režīms: 2 vai 6 stundas maisot pie 50°C) tika izmantota $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, jonu sorbēšanai [61]. Priedes (*Pinus radiata*) miza un tannīns, modificēti ar formaldehīda-slāpekļskābes šķīdumu, tika pielietoti virknei smago metālu saistīšanai no ūdens šķīdumiem. Modificēta miza uzrādīja labāku sorbcijas spēju nekā tannīns [62].

Pēc smago metālu sorbcijas svarīgs jautājums ir atstrādāto sorbcijas materiālu utilizācija. Tos var izmazgāt ar HCl šķīdumu, sadedzināt un smago metālu oksīdus saturošos pelnus deponēt vai arī pirolizēt [63]. Smagos metālus var desorbēt no piesārņotās mizas, apstrādājot tās ar 10 mM HCl šķīdumu un atmazgājot ar H_2O , lai izmantotu atkārtoti metālu sorbēšanai. Priedes mizas spēja sorbēt smagos metālus pieaug sekojoši: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ [64].

Mizas kopā ar minerālajām saistvielām (cementu vai ģipsi) var izmantot arī plātņu [65 – 67] un celtniecības materiālu ražošanai. Iepriekš tās žāvē un apstrādā ar antiseptiķiem un mineralizētājiem. Ar cementa saistvielu iegūtās plātnes ir ar paaugstinātu blīvumu virs 1000 kg/m^3 . „Korolīta” plātnēs, kā saistvielu ($\sim 12\%$ no plātņu masas) izmanto ne tikai termoreaktīvos polimērus, bet arī lignosulfonātu koncentrātu. Iegūto plātņu trūkums ir to lielā ūdens uzsūcamība – jau pēc 24 stundām sasniedzot 70 – 110 %, atkarībā no plātņu blīvuma [68]. Šādi celtniecības materiāli ir lētāki par „fibrolītu” un „arbolītu”.

Ir izstrādātas tehnoloģijas termoizolācijas plātņu izgatavošanai no mizām bez saistvielu piedevas. No mizām izgatavotos celtniecības materiālus izmanto mazstāvu būvniecībā, kur nav nepieciešama liela slodžizturība.

Veikti pētījumi [69, 70], lai noskaidrotu mizu ietekmi uz dažādu kokskaidu, kokšķiedru u.c. gatavo plātņu īpašībām. Palielinoties mizu procentam skaidās, plātnes lieces pretestība strauji samazinās. Tāpēc nav ieteicams ražot plātnes no nemizotas koksnes. Tikai trīskārtaino plātņu vidējās kārtās, kā arī vienkārtainajās plātnēs, ja tās pēc izgatavošanas paredzēts aplīmēt ar lobskaidu, var būt 10 – 12% mizas. Plātnēm, kas izgatavotas tikai no mizas, ir apmēram 4 reizes mazāka mehāniskā pretestība nekā plātnēm, kas izgatavotas no tīras koksnes [71].

Egles (*Picea mariana* (Mill.)) un apses (*Populus tremuloides* (Michx.)) mizas kā pildvielas kompozītmateriālos ar HDPE (augsta blīvuma polietilēns) uzrādīja labus rādītājus stiepes stingrībā salīdzinot ar kontroles paraugu (kokskaidas : HDPE = 58 : 32). Mizu masas daļas attiecību pret HDPE variēja: 50 un 60 %. Egles mizas kompozītmateriālu paraugi, salīdzinot ar apses paraugiem, bija trauslāki, bet uzrādīja labākas fizikāli-mehāniskās īpašības. Palielinot egles mizas daudzumu kompozītā līdz 60 %, izņemot stiepes un lieces rādītājus, citas īpašības pasliktinājās. Kompozītiem, kas veidoti no tīras mizas, ir viszemākie rādītāji, salīdzinot ar miza + koksnes skaidas vai tīras koksnes skaidas [72]. Pētījumi liecina, ka kompozītu fizikāli-mehāniskās īpašības pasliktinās, palielinoties mizas saturam kompozītā [73 – 74]. Līdzīgi rezultāti tika sasniegti izmantojot egles (*Picea abies*) mizu un koksni un termoplastisko polimēru polipropilēnu (PP) [73].

Pasaulē lignocelulozes-polimēru kompozītu, kuros lignoceluloze izpilda pildvielas funkciju, ražošana turpina augt: ikgadējais pieaugums sastāda ap 20 %. Lignocelulozes-polimēru kompozītu galvenā izmantošanas joma ir būvniecības materiāli, lai iegūtu griestu un piestātņu virsmu, terasu, lodžiju, balkonu, kāpņu sienu segumus, apšuvuma dēļus, kā arī mēbeļu detaļu, automašīnu apdares interjeru, dažādu profila mašīnbūves elementu, taras, sadzīves priekšmetu ieguvei. Produkts ir pārdodams pasaules tirgū un tā vidējā cena atkarībā no izstrādājuma uzdevuma ir LVL 40 – 100 par m^2 . Neskatoties uz to, ka valstī ir visas nepieciešamās lētās

izejvielas (lignocelulozes atlikumi un otrreizējie sintētiskie polimēri), Latvija iepērk šos kompozītmateriālus no Itālijas, Somijas, Kanādas, utt.

Šobrīd aktuāla ir izstrādāto (pēc vērtīgo vielu izekstrahēšanas) vai atstrādāto (sorbentu utilizācija) mizu kā pildvielas izmantošana, iestrādājot tās polimērkompozītmateriālos, tādējādi paplašinot to pielietojamību un pievienoto vērtību.

Mizu pēc sasmalcināšanas var izmantot kā pildvielu arī gumijas izstrādājumu un kartona ražošanā [27].

Kopš seniem laikiem ir pazīstama bērzu mizu ārējās daļas – tās izmantošana deguta ieguvei, tās pirolizējot. Iznākums mainās no 15 – 30 % robežās no izejvielas masas. Deguts noder dezinfekcijas līdzekļu, ziežu izgatavošanai.

Bērzs ziemeļu puslodē ir ļoti izplatīta koku suga (140 sugas) [75], kura koksni plaši izmanto saplākšņa, mēbeļu un celulozes ražošanā. Mūsu purva (*Betula pubescens Ehrh.*) un āra (*Betula pendula Roth.*) bērza tāsīs suberīna saturs 45 % un betulīna saturs 35 – 40 % ir visaugstākais ģintī [47]. Bērza iekšējā miza satur maz betulīna. Abas minētās savienojumu grupas ir perspektīva izejviela farmācijas un polimērmateriālu rūpniecībai. Tāss komponenti betulīns un betulīnskābe ir ar izteiktu bioloģisko aktivitāti [76]. Patlaban LV koksnes ķīmijas institūtā „Tehnoloģisko pētījumu laboratorijā” tiek izstrādāta metode un tehnoloģija individuālu suberīnskābju izdalīšanai no maisījuma [77].

Cits pētījums veikts par bērza (*Betula papyrifera*) tās izmantošanu orientētajām skaidu plātnēm iekšējās kārtas veidošanai. Kokšķiedru saturu šajās plātnēs var aizvietot ar līdz pat 50 % bērzu mizām fizikāli-mehāniskās īpašības izstrādājumam nepasliktinot [78].

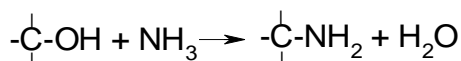
Mizas pētījumi galvenokārt veikti, lai atklātu tajā savienojumus, kas varētu būt izmantojami medicīnā, smalkajā organiskajā sintēzē, kā arī miecvielu un sveķu ieguvei. Medikamentu ieguvei izmanto, piemēram, krūkļa (*Frangula alnus Mill.*) [79] un hinīnkoka (*Cinchona succirubra*) mizu [80].

Līdz šim Latvijas apstākļos visefektīvāk mizas tiek izmantotas enerģētikā un augsnes uzlabošanai. Taču patlaban LV koksnes ķīmijas institūtā Dr. habil. chem. G. Teliševas vadībā notiek plašāki pētījumi (akceptēti Valsts pētījumu programmās) par mizu izmantošanu bioloģiski aktīvu savienojumu – antioksidantu ieguvei un to pielietojumu medicīnā, kosmētikā un sadzīvē [81].

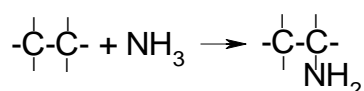
1.6. Slāpekļa atvasinājumi lignīna ķīmijā

Literatūrā ir pazīstamas lignīna aminoatvasinājumu iegūšanas metodes, reducējot to nitrosavienojumus [82, 83] ievadās līdz 1,60 % slāpekļa amīnu veidā. Pateicoties lignīna polifunkcionalitātei, pilnīgi pamatota ir amīnu funkcijas fiksācija, iedarbojoties uz lignīnu tieši ar amonjaku. Piemēram, ir pazīstamas sekojošas amīnu veidošanās reakcijas [84]:

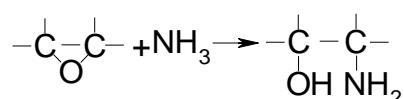
a) aminodehidroksilēšana



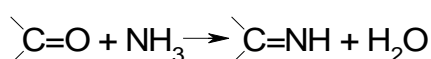
b) hidroaminēšana



c) oksirānu cikla atvēršanās



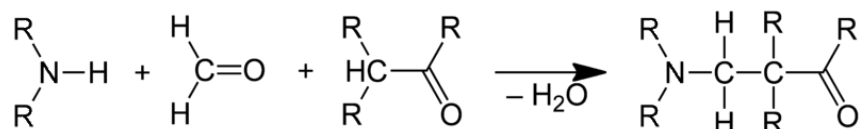
d) iminēšana



Dažādiem autoriem strādājot dažādos temperatūru režīmos tādejādi ir izdevies ievadīt, piemēram, hidrolīzes lignīnā no 2,6 – 8,2 % slāpekļa [85 – 89]. Ir pierādījies, ka aminēšanās sekmīgāk notiek iepriekš hlorētos lignīnos [90], kā arī oksidētāju klātbūtnē. Taču ne viss ievadītais slāpekļlis pierādās kā amīnu funkcija.

Slāpekli saturošu lignīnu iegūšanai ir zināmas arī reakcijas ar alkilamīniem [91, 92]; aktīvs reaģents attiecībā uz lignīnā sastopamajām dažādajām funkcionālajām grupām ir etilēnimīns [93], ievada līdz 9 % N.

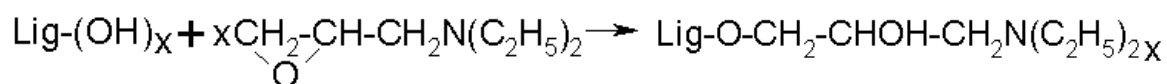
Bez monoamīniem lignīnu aminēšanai tika pielietoti plaša struktūras spektra oligo- un poliamīni, piemēram, ar heksametilentetramīnu var ievadīt no 0,6 – 5,4 % N. Lignīna aminoatvasinājumu iegūšanai ir pielietota arī organiskajā ķīmijā plaši pazīstamā Manniha reakcija [94]:



Lignīns ir polioksimolimērs, saturošs kā alifātiskās, tā aromātiskās hidroksilgrupas un kā polifenols spēj iesaistīties reakcijās ar epoksiamīniem, veidojot atbilstošus aminolignīnus. Pēc

ASV patenta [95] no sulfātlignīna un kvaternizēta trešējā epoksiamīna iegūst aminolignīnu, kurš satur $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ grupas.

LV Koksnes ķīmijas institūtā Dr. habil. chem. Ģ. Zaķa vadībā izstrādāta metodika – patents [1] lignīnu oksialkilēšanai ar N,N-dietil-2,3-epoksipropilamīnu (DEEPA), kuru iegūst no epihlorhidrīna un dietilamīna. Karsējot 98°C temperatūrā lignīnu ar dietilepoksipropilamīnu ūdens šķīdumā veidojas aminoatvasinājumi. Ir aprēķināts un praktiski pārbaudīts, ka ar DEEPA reaģē gandrīz tikai lignīna fenola hidroksigrupas:



Aminējot dažādus laboratorijas un tehniskos lignīnus, slāpekļa saturs iegūtajos aminoatvasinājumos sasniedz no 1,7 – 3,8 %, kas atbilst 0,6 – 0,9 aminogrupām uz vienu fenilpropāna struktūrvienību lignīnā. Jāatzīmē, ka aminēšana ar DEEPA ir iespējama ne tikai ar izolētu lignīnu, bet gan arī *in situ* ar to saturošiem materiāliem (koksni, celolignīniem, mizu).

Aminolignīnu kā polibāzes jonu apmaiņas kapacitāte atkarībā no ievadīto aminogrupu daudzuma ir robežās no 1,0 – 3,2 mg ekv/g. Iegūtais aminolignīns ir aktīvs smago metālu sorbents no to sāļu šķīdumiem. Aminolignīnu aktivitāte attiecībā uz smago metālu sorbciju izskaidrojama ar to spēju veidot ar šiem metāliem iekšēji kompleksos savienojumus. Lignīna sorbcijas aktivitāte pēc aminēšanas palielinās apmēram 15 reizes. Tā lignīns sorbē Cu^{2+} 1,67 mg/g, Cr^{3+} 0,79 mg/g, bet aminolignīns – attiecīgi 26,4 mg/g un 11,5 mg/g metālu jonu [3].

Sorbentu ieguvei ir iespējams izmantot ne tikai izolētu lignīnu, bet arī dažādus, lignīnu saturošus koksnes pārstrādes blakusproduktus – lignocelulozes materiālus, t. sk. koku mizas. Aminogrupu ievadīšana lignocelulozes vai celolignīna sastāvā, pateicoties daļēji saglabātai koksnes anatomiskajai un submikroskopiskajai struktūrai, var ievērojami uzlabot iegūtā produkta sorbenta īpašības. Piemēram, šādu bērsa koksnes celolignīnu aminējot ar jau pieminēto epoksiamīnu pēc mūsu izstrādātās un patentētās metodikas [1, 96], iegūst skābju sorbentu ar 1,5 % slāpekļa saturu, kuram piemīt augsta holskābes sorbcijas spēju (70 %), kas rekomendēts pielietojumam medicīnā [96].

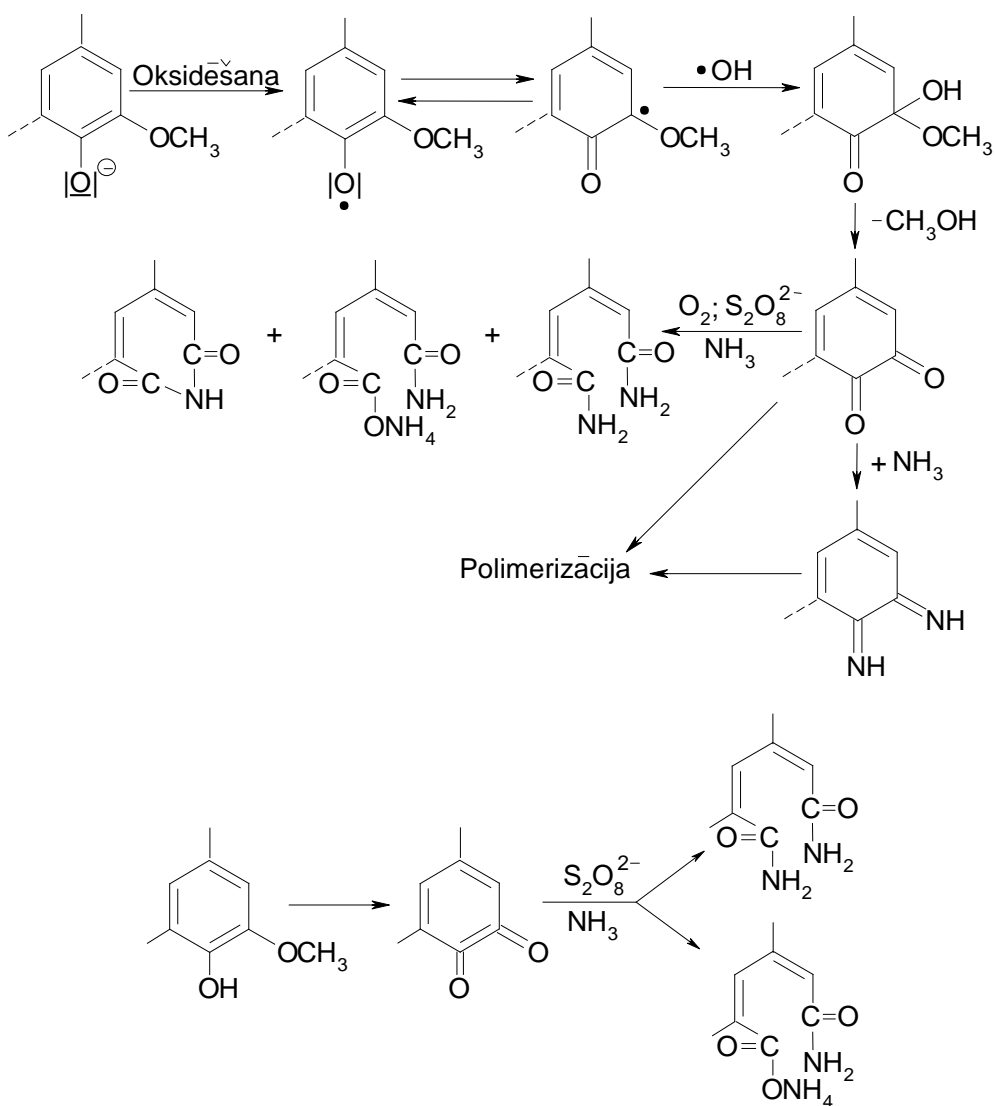
Par slāpekļa fiksāciju organiskos savienojumos oksidētāju klātbūtnē zemās temperatūrās ir maz darbu. Šādi procesi notiek augsnē, kompostējoties organisko vielu lignīnam amonjakāla ūdens šķīduma un atmosfēras skābekļa ietekmē (humīnvielu veidošanās ar N fiksāciju).

1970. gadā, Latvijas ZA Koksnes ķīmijas institūtā Lignīna ķīmijas laboratorijā, veicot pētījumus Dr. habil. chem. Ģ. Zaķa vadībā tika atrasts, ka, iedarbojoties uz lignīnu ar amonjakālu amonija persulfāta šķīdumu istabas temperatūrā, veidojas augstmolekulāri, slāpekli saturoši

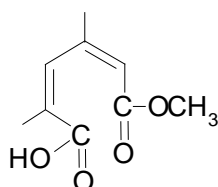
polimēri [96, 97] ar augstu ievadītā slāpekļa saturu (līdz 20 %). Kā pierādīts, daļa slāpekļa lignīnā saistīta heterocikliski, daļa lineāri amīnu vai amīdu veidā. Ir pamats domāt, ka atbildīgās par **oksidējošās amonolīzes** norisi ir lignīna fenolstruktūrvienības, kuras ir aktīvas oksidēties un iesaistīties oksidatīvās sametināšanās procesā. Var uzskatīt, ka ievadāmā slāpekļa saturs ir lielā mērā atkarīgs no lignīna kondensējamības pakāpes. Oksidējošās amonolīzes laikā aminolignīni zaudē lignīnisko dabu, pārvēršoties par polikondensācijas produktiem ar cieši saistītu slāpekli tajos. Kā apstiprina modeļsavienojumu amooksidēšana, tās laikā viegli notiek demetilēšanās reakcijas ar jaunu fenolu tipa hidroksigrupu rašanos. Pēdējām ir noteicošā loma pie skābekļa heterociklu veidošanās un tai sekojošai saistībai ar daļu ievadītā slāpekļa. Ar šo metodi lignīnā var ievadīt ~ trīs atomus slāpekļa uz vienu fenilpropāna struktūrvienību.

Oligomēru un polimēru veidošanās fenolu oksidatīvās sametināšanās ceļā organiskajā ķīmijā pētīta samērā plaši, kamēr darbs par N saturošu produktu veidošanos, izdarot reakciju ar lignīnu (arī fenols) amonjaka ūdens šķīdumā oksidētāja persulfāta klātbūtnē, kā atklājums nostiprināts Dr. habil. chem. Ģ. Zaķa autorapliecībā [98, 99].

Ir zināms, ka persulfāts skābā vidē destruktīvi oksidē lignīnu. Reakciju realizējot sārmainā (amonjakālā) vidē, jau istabas temperatūrā veidojas augstmolekulārs produkts ar organiski saistītu slāpekli tajā. Eksperimentos ar klasiskajiem lignīniem ar atšķirīgām ķīmiskajām īpašībām un šķīdību (Klāsona lignīns un sārma lignīns) pierādījās, ka lignīnā ievadītā slāpekļa daudzums palielinās atkarībā no oksidētāja aktīvā skābekļa koncentrācijas un procesa ilguma un var sasniegt līdz 18,7 % ievadītā slāpekļa [96]. Vienlaicīgi, aktīvā skābekļa koncentrācija nedrīkst pārsniegt 0,7 g/g lignīna, kad iestājas lignīna destrukcija – parādās šķīstošie produkti un iznākums krītas. Aktīvais centrs šajā reakcijā ir lignīna fenolu tipa hidroksigrupas, kas ir tendētas uz oksidatīvo sametināšanos: fenoksidradikālu veidošanās notiek uz ūdeņraža atoma atrašanās no OH_{fen} rēķina. Aktīvajos centros var veidoties $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ un $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ tipa saišu veidojumi, savukārt minētās struktūras var pastāvēt gan benzoīd-, gan hinoīdstruktūru veidā. Pēdējās var izraisīt polimerizāciju arī caur diēnu sintēzi [97]:



Vienlaicīgi ar oksidēšanos, notiek lignīna demetoksilēšanās. Oksidēto lignīnu un to modeļvielu preparātu funkcionālā analīze norāda arī uz jaunu karboksilgrupu rašanos un amīdu grupu klātbūtni, ko var izskaidrot ar demetoksilēta aromātiskā gredzena sašķelšanos pēc šādas shēmas [99]:



Saistītā slāpekļa stabilitāte pētīta ar skābās un sārmainās hidrolīzes palīdzību.

Daļa (40 %) no ievadītā slāpekļa ir viegli hidrolizējamais slāpekklis, kas norāda, ka tā iespējamā saistība lignīnā varētu būt R-COONH₄, R-CONH₂, R-CONHCO-R, R-CN veidā. Šīs grupas var veidoties gan oksidējoties propāna sānu ķēdei, gan oksidatīvi uzšķēļoties

demetoksilētiem kondensētiem aromātiskajiem gredzeniem. Lignīnā veidojas hinonu karbonilgrupas, kuras amonjaka klātbūtnē var veidot atbilstošus hinonimīnus, kas ir aktīvi, polimerizēties spējīgi savienojumi ar jaunu –C–C– saišu un slāpekli saturošu heterociklu sistēmu veidošanu. Praktiski izveidojušies N–tiltiņi sasaista polimērā oksidētās un demetoksilētās lignīna gvajakola struktūras. Noskaidrots, ka slāpekli polimērā saistīts tikai ar C vai H; –N=O tipa saites šajā procesā tas neveido.

Līdzīgi rezultāti, kādi iegūti oksidējot lignīnu ar amonjakālu persulfātu, iegūti arī kā oksidētāju lietojot kālija ferricianīdu – tipisku reaģentu fenolu oksidatīvai sametināšanai – lignīns ar amonjakālu $K_3Fe(CN)_6$ šķīdumu deva arī slāpekli saturošus polimērus. Modeļeksperimentos ar gvajakolu un pirokatehīnu pierādīts, ka slāpekļa fiksāciju nosaka pirokatehīna un o-hinona starpstuktūru veidošanās gvajakolvienību oksidatīvās demetilēšanās rezultātā [100].

Lignīna reakciju ar amonjakālu persulfātu izmantoja sulfāt- un sārma lignīna izgulsnēšanai no celulozes vārīšanas atsārmiem [101]. Šādā veidā izdodas kvantitatīvi izdalīt ne tikai augstmolekulāro lignīna frakciju, bet arī zemstmolekulāros fenoliskos lignīna destrukcijas produktus, kas ir būtiski celulozes notekūdeņu ekoloģiskā kaitīguma samazināšanā.

Literatūrā atrodamas ziņas par dažādu lignocelulozes materiālu ar reaģētspējīgām hidroksilgrupām (koksnes, mizas utml.) bagātināšanu ar slāpekli, pārsvarā pielietojot amonjaku (autoklāvos, augstās temperatūrās, ar vai bez skābekļa vai gaisa klātbūtnes). Šī ir tā saucamā – **oksidatīvā amonolīze** – paraugu apstrāde ar amonjaka ūdens šķīdumu un skābekli augstākās (200 – 250°C) vai zemākās (100 – 150°C) temperatūrās, dažkārt arī katalizatoru klātbūtnē [102 – 110].

Slāpekli saturoši lignīna atvasinājumi iegūti arī izdarot preparatīva lignīna oksidēšanu ar gāzveidīgu gaisa un amonjaka maisījumu pie 250°C temperatūrā [102] pie optimālā gāzu maisījuma sastāva (gaisa un amonjaka tilpumattiecība 5 : 3) slāpekļa saturs produktā sasniedza 18 %, no kuriem tikai 25 % sārmainās hidrolīzes apstākļos atšķēļas amonjaka veidā (amīnu un amīdu slāpekli).

Ir veikts pētījums par priedes mizas atsevišķo daļu – iešējās (lūksnas) un ārējās (korķa) kārtas oksidatīvo amonolīzi (1 stunda autoklāvā, 90 – 110°C temperatūrā, amonjaka koncentrācija 4,5 % un pievadot skābekli ar 2,0 MPa spiedienu). Paceļot apstrādes temperatūru, iznākums abās mizas daļās kritās no 62,9 – 46,2 % un 78,3 – 70,9 %. Šķīdumā pāriet slāpekli saturošie destrukcijas produkti. Mizas oksidatīvās amonolīzes laikā notiek kondensācijas reakcijas, kuras iniciē ne tikai oksidētājs – skābeklis, bet stimulē arī amonjaka vide. Slāpekļa saturs pēc oksidatīvās amonolīzes ārējā mizā sasniedza 1,8 %, korķa kārtā – 2,41 % [103, 104].

Oksidatīvais process sākas, tiklīdz izejmateriāls (piem. lignīns) tiek samaisīts ar amonjaku un padots skābeklis, amonificēšana notiek tūlīt pēc tam, kad ir oksidētas funkcionālās grupas [104].

Amooksidēts lignocelulozes materiāls, tai skaitā miza, satur slāpekli augiem labi uzņemamā veidā. Lai nodrošinātu labu biodegradāciju augsnē, ar šādu paņēmieni iegūtiem un slāpekli bagātinātiem preparātiem absolūtais N saturs ir mazāk svarīgs, nekā C/N attiecība, kurai gala produktā vēlams būt mazākai par 25 [105].

Iedarbojoties uz skuju koku mizu ar koncentrēta amonjaka ūdens šķīdumu un amonija sulfīta $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ maisījumu, iegūst preparātu ar diezgan lielu iznākumu 90 – 95 % un slāpekļa saturu 8,9 – 10,9 %. Uzska, ka maisījums reaģē ar mizu polifenoliem. Reakcijas temperatūra 130 – 190°C, iedarbības laiks 1 h, reaģentu attiecība $\text{NH}_3 / \text{miza} = 0,2 - 1,2$ un $\text{SO}_2 / \text{miza} = 0,25 - 0,4$ [106].

Augstu slāpekļa saturu 13 – 14 %, fiksētu lignīna makromolekulā, sasniedza egles kraft- un organosolvlignīnu apstrādājot 150°C temperatūrā 90 min ar amonjaku un skābekli (15 bar). Reakcijas laika palielināšana neveicināja N saistišanos lignīnā. Lielāku ietekmi dod reakcijas temperatūra: N saturs palielinājās no 10,3 % pie 100°C, līdz 13,7 % pie 175°C (reakcijas laiks 120 min.) [107]. Konstatēts, ka skābekļa spiediens ietekmē reakcijas ātrumu, bet neietekmē reakcijas mehānismu [108].

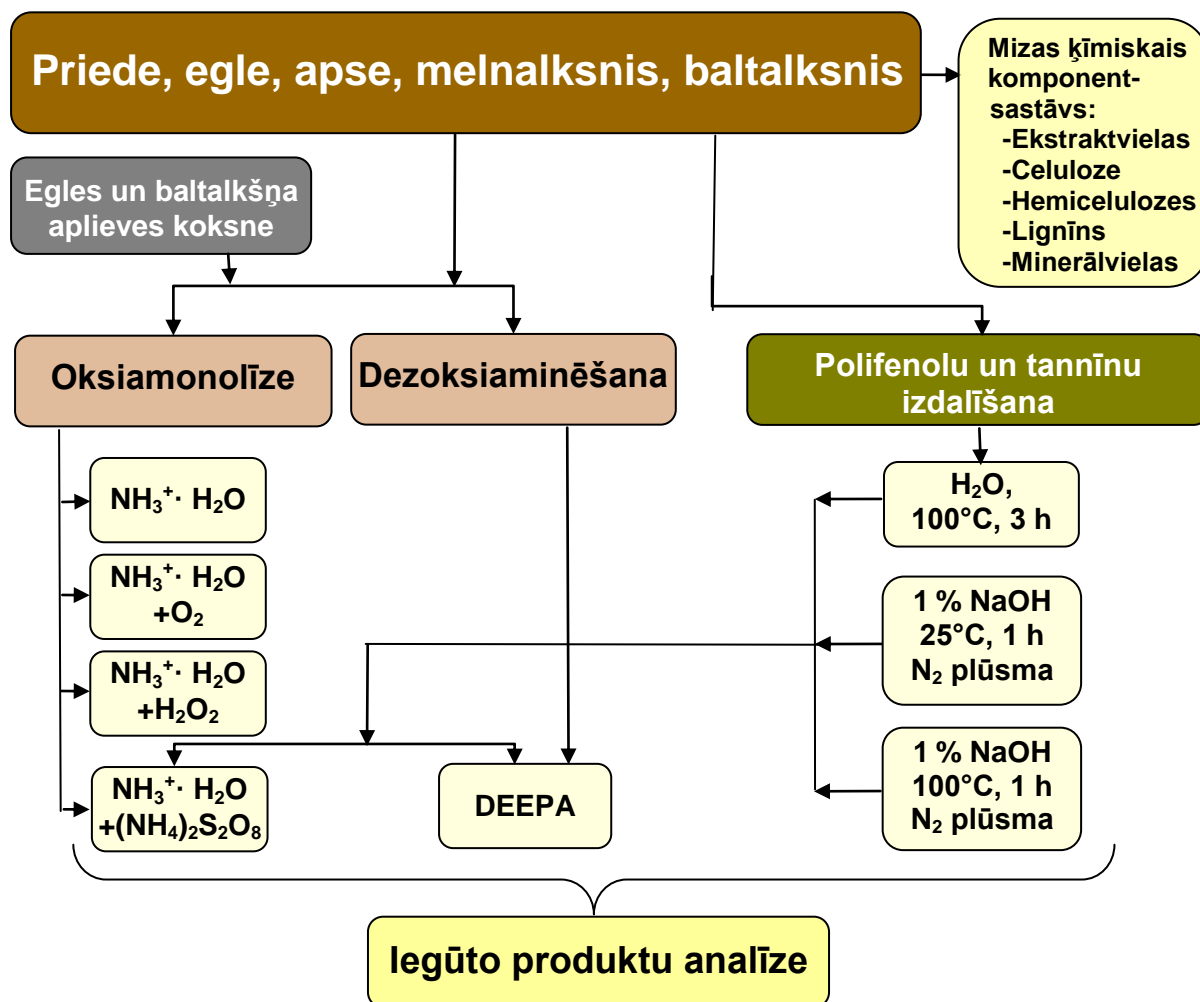
Ļoti efektīva un ekoloģiski tīra ir koksnes delignifikācija sārmainā vidē izmantojot ūdeņraža peroksīdu, kurš kā oksidētājs destruktīvi sagrauj lignīnu. Priedes koksni apstrādājot ar 9 % ūdeņraža peroksīdu un 10 % amonjaka šķīdumu 90°C temperatūrā 3 stundas, ieguva tehnisko celulozi ar 54,6 % iznākumu, kā arī slāpekli saturošu vāršķīduma atlikumu ar N saturu lignīnā līdz pat 7 %. Šāds N saturošs šķīdums pēc peroksīda – amonjaka koksnes delignifikācijas ir efektīvs mēslošanas līdzeklis. Palielinot H_2O_2 koncentrāciju no 3 līdz 9 %, lignīna saturs celulozē samazinājās, kā arī notika diezgan plaša lignīna un polisaharīdu oksidatīva destrukcija. Temperatūrās no 60 – 90°C, lignīna saturs samazinājās no 12,7 – 1,5 %. Ja temperatūra ir robežās no 60 – 100°C, tad procesu var veikt pie normāla atmosfēras spiediena [109].

Cits autors kā oksidētāju izmantojot 20 % ūdeņraža peroksīdu amonjakālā vidē un apstrādājot celulozes vārīšanas atsārmu pēc salmu natronvārīšanas, ieguva produktu ar 11,6 % N saturu. Optimālais apstrādes režīms – 120°C, 90 min. N saturs produktā palielinājās, samazinot pH [110].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Mizu materiāla izvēle

Koksnes ķīmijā miza kā izejviela daudzveidīgu organisko savienojumu iegūšanai ir maz pētīta, tāpēc pievērsāmie populārāko vietējo koku sugu mizu ķīmiskai izpētei. Pētījumiem izmantoja piecu koku sugu mizas: priedes (*Pinus sylvestris*), egles (*Picea abies* (L.) H.Karst.), apses (*Populus tremula* L.), melnalkšņa (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) un baltalkšņa (*Alnus incana* (L.) Moench). Kā arī egles un baltalkšņa aplieves koksnes paraugus. Specifiskās bērza tāss ķīmiskās uzbūves dēļ ir apgrūtināta bērza mizas modificēšana ar abiem piedāvātajiem aminēšanas paņēmieniem – oksiamonolīzi un dezoksiaminēšanu. Ārējā un iekšējā mizas kārtā bērzam stipri atšķiras no citu koku mizām. Nepieciešama bērza mizas atsevišķa izpēte, lai varētu pielietot mūsu modificēšanas metodes, tāpēc šajā darbā ar bērza mizu nestrādājam.

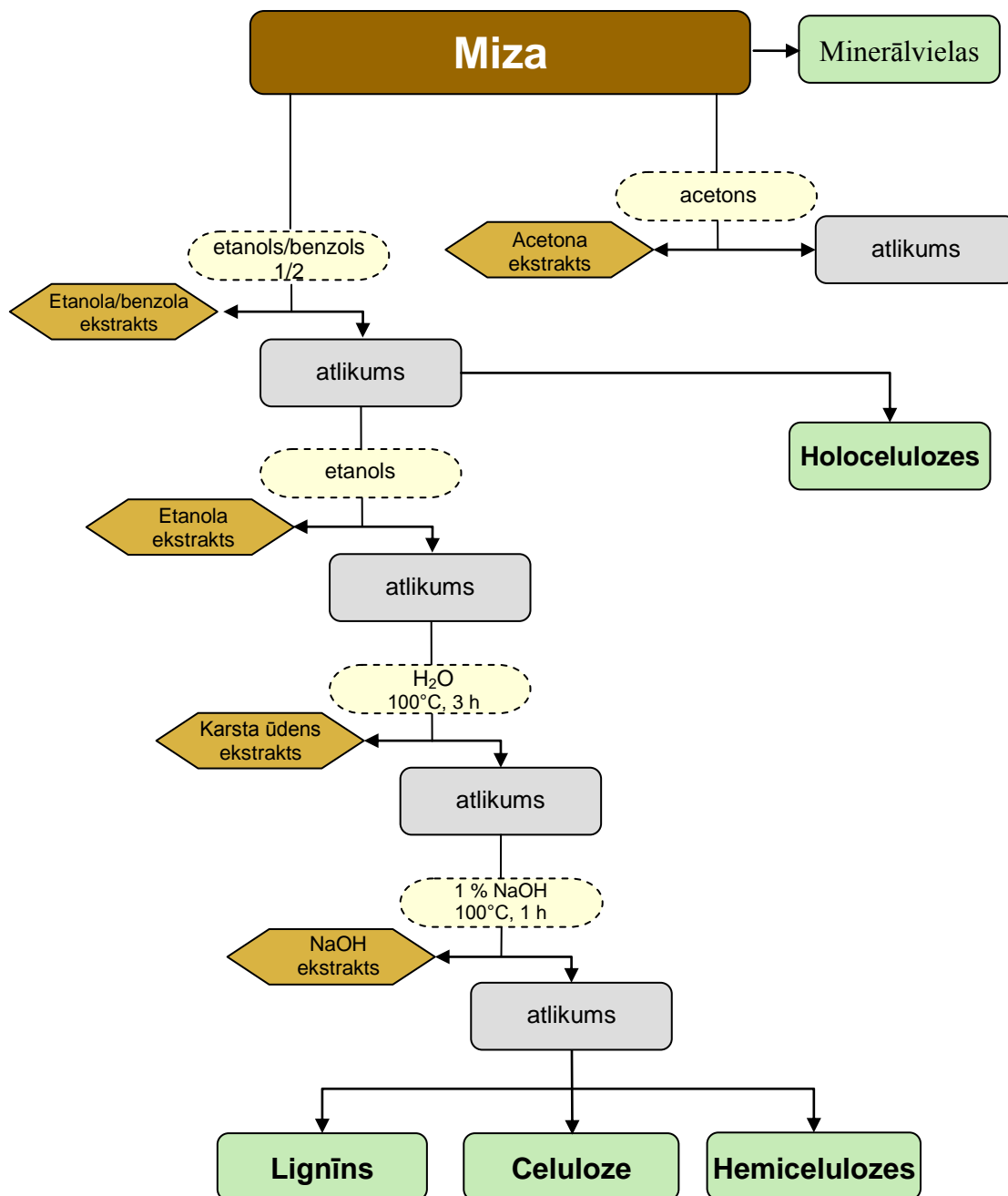


2.1. att. Darba eksperimentālā gaita

Izejviela izžāvēta gaisa sausa un sasmalcināta vācu firmas “Retsch SM-100”, kapāšanas (smalcināšanas) tipa dzirnavās, lietojot 0,5 mm sietus. Iegūtais smalcinātais mizu materiāls žāvēts istabas temperatūrā līdz līdzsvara mitrumam.

2.2. Pielietotās analīzes metodes

Pēc 2.2. attēlā redzamās shēmas veikta izejmateriāla priekšekstrakcija mizas komponent-sastāva noteikšanai.



2.2. att. Mizu ekstrakcijas shēma

2.2.1. Ekstrakcija ar organiskajiem šķīdinātājiem, k.H₂O un 1 % NaOH

Tiek veiktas secīgas ekstrakcijas, lai noteiktu organiskajos šķīdinātājos un karstā ūdenī šķīstošās ekstraktvielas – vispirms Soksleta aparātā ar etanola – benzola maisījumu attiecībā 1 : 2, un tai sekojošo etanola ekstrakciju [111, 112].

Pēc tam, kad atdalītas organiskajos šķīdinātājos šķīstošās ekstraktvielas, veic ekstrakciju ar karstu ūdeni, lai atdalītu vielas, kas nav izekstrahējušās pirmā ekstrakcijas procesā.

Papildus vēl izdara ekstrakciju ar 1 % NaOH – palielinot no mizām izekstrahējamo vielu daudzumu, un precīzai ar 72 % H₂SO₄ nehidrolizējamā atlikuma lignīna satura noteikšanai [17, 113].

2.2.2. Celulozes noteikšana

Galvenās un analītiski izmantotās celulozes kvantitatīvās metodes balstās uz lignīna destruktijas reakcijām, kuru rezultātā lignīns izšķīst apstrādes šķīdumā, bet celuloze paliek nešķīstoša produkta veidā. Lignīna destruktijas reakcijas, kuras izmanto celulozes noteikšanai, ir daudzveidīgas. Savā darbā izmantoju divas no tām:

Kiršnera jeb slāpekļskābes metode [37] ir visbiežāk lietotā celulozes noteikšanas metode. Šajā metodē uz paraugu iedarbojas ar koncentrētas slāpekļskābes–etanola maisījumu attiecībā 1 : 5, paraugu 3 reizes vārot pa 1 stundai. Reāģentu maisījums destruktīvi iedarbojas uz lignīnu, izšķīdinot to etanola šķīdumā, ko atdala filtrējot. Celulozes atlikumu atmazgā no skābes, žāvē gaisa sausu, tad 4 stundas 105°C temperatūrā, sver.

Persulfāta metode [114 – 116] ir izstrādāta LV koksnes ķīmijas institūtā, balstoties uz pētījumu rezultātiem saistībā ar koksnes komponentu oksidēšanos ar persulfātiem. Metode ir divpakāpju: paraugu oksidē ar (NH₄)₂S₂O₈ šķīdumu atšķaidītā sērskābē 80°C temperatūrā; pēc tam oksidēto lignīnu ekstrahē ar 2 % NaOH, kam pievienots NaBH₄, lai novērstu daļēji oksidētas celulozes šķīdību sārmā. Rezultātā iegūst koši baltu celulozes preparātu.

2.2.3. Lignīna noteikšana ar Klāsona metodi [117, 118]

Lignīnu izolē ar metodēm, kas balstās uz polisaharīdu – celulozes un hemiceluložu – izšķīdināšanu, tās hidrolizējot ar minerālskābēm līdz ūdenī šķīstošiem cukuriem. Lignīns paliek kā nešķīstošs, filtrējams un sverams atlikums.

Visplašāk lietotā un ērtākā lignīna noteikšanas metode ir Klāsona metode: izekstrahētu paraugu apstrādā ar 72 % H₂SO₄ un iztur 2,5 h termoskapī 25°C temperatūrā. Seko atšķaidīšana

ar H₂O un katra parauga 1 h vārīšana – noslēguma hidrolīze. Atdzesētu paraugu filtrē, atmazgā skābi, žāvē, sver, aprēķina lignīna saturu, ņemtajā iesvarā.

Lignīna satura noteikšanu mizā pēc klasiskās Klāsona metodes ir ieteicams veikt tikai pēc materiāla ekstrakcijas ar organiskiem šķīdinātājiem un 1 % NaOH.

2.2.4. Holocelulozes un hemiceluložu noteikšana mizās

Pentozānu un furfurola noteikšana

Pentozāni ir hemicelulozes, kuras ar minerālskābēm viegli hidrolizējas līdz pentozēm – ksilozei un arabinozei. Tās, savukārt, dehidratējoties pārvēršas gaistošā furfurolā, kuru uztver un kvantitatīvi nosaka jodometriski ar "bromīd-bromāta" metodi.

LV Koksnes ķīmijas institūta zinātnisko līdzstrādnieku L.M. Miļejevas un N.A. Vedernikova izstrādātā un modificētā metodē [119] analizējamā parauga iesvaru 0,4 – 0,8 ± 0,002 g 500 ml divkaklu apaļkolbā aplej ar 150 ml 40 % H₂SO₄ un kolbas saturu uzkaršē līdz viršanai. Tad kolbā sāk ievadīt ūdens tvaiku, ar kura palīdzību radušos gaistošo furfurolu caur pārteces dzesinātāju novirza uz uztvērējmērcilindru, vienlaicīgi nodrošinot const. destilācijas ātrumu ~ 8 ml/min. Pēc 1 h destilācijas laika ar anilīna acetāta reagentu sāk kontrolēt furfurola klātbūtni destilāta pilienā. Izmēra savākto destilāta daudzumu. 500 ml kolbā, ar pieslīpētu aizbāzni, analīzei ņem tādu destilāta tilpumu, lai tajā furfurola koncentrācija būtu vidēji 20 – 30 mg robežās; pielej 300 ml 0,5 % HCl, pievieno 10 ml amonija molibdāta šķīdumu un 20 ml bromīd-bromāta šķīdumu. Pēc 4 min. kopš dzeltenā krāsojuma parādīšanās, pievieno 10 ml KJ. Izdalījušos jodu pēc 2 min. jodometriski notitrē ar 0,05 N Na₂S₂O₃. Analogiskos apstākļos veic tukšo mēģinājumu.

Furfurola iznākumu aprēķina:

$$[F] = \frac{(a - b) \cdot v \cdot 0.0024}{v_1 \cdot G_w \left(1 - \frac{W_r}{100}\right)} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

kur: a – 0,05 N Na₂S₂O₃ titrējot jodu tukšajā mēģinājumā, ml;

b – 0,05 N Na₂S₂O₃ titrējot jodu analīzē, ml;

v – iegūtais furfurola destilāta tilpums, ml;

v₁ – furfurola destilāta tilpums, ko ņem titrēšanai, ml;

G_w – izekstrahēts gaisa sauss analizējamā parauga iesvars, g;

W_r – parauga relatīvais mitrums, %;

0,0024 – furfurola daudzums, kas atbilst 1 ml 0,05 N Na₂S₂O₃, g.

$$[\text{Pentozāni}] = 1,88 [F] (\%) \quad (2.2)$$

Peretiņskābes metode holoceluložu noteikšanai [23]. Metodes pamatā ir lignīna oksidatīva detrukcija ar oksidētāju peretiņskābi CH_3COOOH , kuru sintezē no ekvimolāra daudzuma etiņskābes anhidrīda un ūdeņraža peroksīda $0 - 2^\circ\text{C}$ temperatūrā.

Ar etanola–benzola maisījumu izekstrahētas, gaisa sausas mizas iesvaru ($\sim 2,5$ g) aplej ar 125 ml 10 % peretiņskābes šķīdumu un silda (zem atceces) ūdens vannā 90°C temperatūrā 45 min. Pēc noteiktā laika kārsēšanu pārtrauc, paraugam pievieno 125 ml uzsildītu līdz 50°C ūdeni un holocelulozi nofiltrē caur nosvērtu porainā stikla filtru un atmazgā paraugu ar siltu ūdeni, filtrātā kontrolējot peroksīdu klātbūtni. Mazgāšanu nobeidz ar siltu acetona–etanola maisījumu. Žāvē vakuumā 45°C temperatūrā, sver.

$$\begin{array}{rcc} \text{Hemicelulozes} & = & \text{Holocelulozes} - \text{Celuloze} \\ (\text{mizā}) & & (\text{mizā}) \quad (\text{mizā}) \end{array}$$

2.2.5. Metoksigrupu noteikšana [23]

Metoksigrupu saturs ir būtisks kritērijs lignīna klātbūtnē. Šo analītisko metodi var uzskatīt par visraksturīgāko koksnes ķīmijā, tā kalpo visdažādāko koksnes ķīmisko reakciju pētīšanai.

Metoksigrupu ($-\text{OCH}_3$) saturs noteikts ar Ceizeļa-Fībaka-Švapaha metodi, iedarbojoties uz analizējamo paraugu 30 min ar 57 % HJ 140°C temperatūrā.

Šī ir viena no precīzākajām organiskās analīzes metodēm.

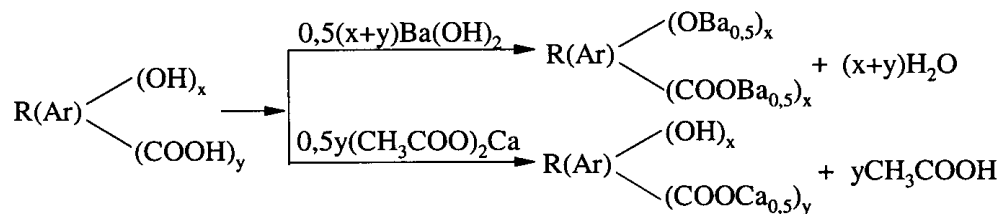
2.2.6. Konduktometriskā titrēšana [23]

Lignīnā sastopamo stipri skābo $-\text{OH}_{\text{COOH}}$ un fenolu $-\text{OH}_{\text{fen}}$ grupu kvantitatīvai analīzei pielieto „skābes – bāzes” konduktometriskās titrēšanas metodi, veicot analīzi ar firmas „Radiometer analytical” automātiskās konduktometriskās titrēšanas iekārtu „CDM 210 Meter Lab, Radiometer analytical.” Metodes būtība balstās uz to, ka, ievadot titrējamā vidē sārnu (tiešā titrēšana), skābo grupu jonizācijas pakāpe pieaug, kas izpaužas summārās elektrovadītspējas pieaugumā. Šādu sistēmu titrējot ar skābi, notiek pretējais (apgrieztā titrēšana), un atbilstoši skābumam titrējas vispirms vājāk skābās fenolu, jeb $-\text{OH}_{\text{fen}}$, pēc tam skābākās karboksilgrupas $-\text{COOH}$ grupas.

Parauga iesvaru aplej ar noteiktu daudzumu 0,1n sārma šķīdumu un kontaktē 24 h, kam seko titrēšana ar 0,1 n skābes šķīdumu.

2.2.7. Kopējo skābo hidroksilgrupu satura noteikšana ar BaCl₂ hemosorbcijas metodi [117]

Hemosorbcijas metode izstrādāta nešķīstošu dabas polimēru t.sk. mizu analīzei. Metodes pamatā ir jonu apmaiņas reakcijas starp vielas skābajām grupām (OH_{fen} + OH_{COOH}) un Ba(OH)₂ vai (CH₃COO)₂Ca:



Pēc iesvara kontaktēšanas ar noteiktu tilpumu titrēta Ba(OH)₂ vai BaCl₂, pārākumu notitrē ar skābi. Pēc saistītā Ba²⁺ daudzumu aprēķina skābo grupu saturu preparātā. Lietojot Ba(OH)₂ šķīduma vietā LiOH un BaCl₂ šķīdumu maisījumu: analizējamo preparātu suspendē sārma šķīdumā un karstai suspensijai pieliek BaCl₂ šķīdumu. Notiek jonu apmaiņa ar 2 Li⁺ → Ba²⁺. Reakcijas līdzsvars novirzīts pa labi nešķīstošo sāļu veidošanās virzienā. Stipri skābās -OH_{COOH} grupas nosaka paraugu apstrādājot ar (CH₃COO)₂Ca un titrējot atbrīvoto CH₃COOH ar sārmu.

2.2.8. Elementanalīze [120]

Elementsastāva noteikšanas metodes princips ir analizējamā parauga pilnīga sadedzināšana augstā temperatūrā (1150°C) un sadegšanas produktu: N₂, SO₂, kā arī CO₂, H₂O reducēšana un kvantitatīva uztveršana atsevišķās sorbcijas kolonnās. Integrējot šos mērījumus, tiek noteikts elementu C, H, N, S saturs paraugā.

2.2.9. Tannīnu noteikšana

Noteikts fotometriski ar metodi [38]: *Kalibrēšana*. Uz analītiskajiem mikrosvāriem iesver 5 tannīna standartvielas (Tannin, puriss „Riedel de Haën”, Cat. No 16201.) paraugus, ņemot iesvarus robežās no 0,5 līdz 1,8 mg un ievieto 50 ml mērkolbās. Iesvarus izšķīdina 1 ml metilspirtā, pievieno ~20 ml ūdens un labi samaisa. Pēc tam šķīdumus ar destilētu ūdeni mērkolbā uzpilda līdz atzīmei un izšķīdina.

Izmantojot 1 cm biezu kivetī, uz spektrofotometra „Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometer” nolasa šķīdumu absorbciju pie viļņu garuma 280 nm. Kā kontroles šķīdumu izmanto dejonizētu ūdeni. Mērījumus sāk ar paraugu, kurā tannīna saturs ir mazākais. Katru mērījumu atkārtoti 2 reizes. Ar iegūtajiem rezultātiem konstruē kalibrēšanas grafiku un aprēķina lineārās regresijas vienādojumu.

2.2.10. Pirolītiskā analītiskā hromatogrāfija

Analītiskā pirolīze ir gāzu hromatogrāfijas kombinēšana ar pirolīzi, kas ļauj transformēt cietās vielas gaistošos produktos, novirzīt tos kolonā un sadalīt, pēc tam identificēt un noteikt daudzumu. Koksnes un mizas gadījumā gaistošo produktu iznākums ir 80 – 85 %. Izmantojot polimēru kapilārās kolonas (garums 30 un 60 m) ar dažādu polaritāti, var identificēt vielas ar atšķirīgām molekulmasām (sākot no 15 līdz 400), un dažādu funkcionālo sastāvu.

Izmantots „Shimadzu GCMS-QP2010” hromatogrāfs ar diviem autonomiem detektoriem: liesmas – jonizācijas (FID) un masspektrometrijas (MS). Pirolīzei izmanto multifunkcionālu pirolizatoru Frontier ar autosampleru 48 paraugiem. Modificējot iekārtu, papildus iemontēts gāzes – nesēja plūsmas sadalītājs. Rezultātā, analīzes fiksējas ar vienas kolonas izmantošanu abos detektoros. Tas dod iespēju iegūt visu gaistošo produktu sadalījumu un daudzumu (relat. %) pēc liesmas-jonizācijas detektora un pilnu šo vielu identifikāciju un daudzumu pēc masspektrometra (ieskaitot pirolītisko ūdeni un viegli gaistošas gāzes). Katra analizējamā viela, kas tiek sadalīta kolonā, reģistrējas pirogrammā un raksturojas ar masspektrometru. Izmantojot starptautisko masspektrometra bibliotēku, kura šifrē spektrus vairāk kā 70 000 savienojumiem. Notiek masspektrometra salīdzināšana ar zināmiem citu organisko vielu spektriem. Balstoties uz analogisku fragmentāciju, tiek piedāvātas 1 – 12 vielu. Izvēlas struktūras ar lielāku ticamību (92 – 99 %).

Parauga iesvars: 1 – 2 mg; analīzes ilgums: 2,5 stundas. Katru analīzi atkārtoti 3 – 4 reizes. Analītiskās pirolīzes rezultāti doti relatīvos % (% no kopējā savienojumu iznākuma – 100 %). Pirolizējot izvēlas termisko pārvērtību režīmus: 1. termiskā desorbcija 100 – 300°C, uzsildīšanas ātrums 20°/min (šķīdinātāju un termiski labilo fragmentu un savienojumu nodalīšanai); 2. pirolīze - pēc termiskās desorbcijas; 3. pirolīze - 400 – 600°C.

Iekārta dod iespēju noteikt vielas daudzumu pēc iekšējā standarta pat gadījumā, kad pētāmā un standartviela hromatogrāfiski nesadalās. Šinī gadījumā kvantitatīvais aprēķins tiek veikts, pamatojoties uz šo savienojumu lādiņa masu masspektrogrammā.

2.2.11. Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija

Infrasarkanie spektri tika iegūti ar „Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spektrometru”, ar LiTaO₃ detektoru, 4 cm⁻¹ izšķirtspēju un „Spectrum v 5.0.1 programmatūru”. Absorbciju mēra pie viļņa garuma 4000 – 450 cm⁻¹. Paraugi tika analizēti kā KBr tabletes. 200 mg KBr samaisa un saberž pietā ar 2 mg a.s., smalki samaltu (d<0,5 mm) paraugu un sapesē tablešu veidā. Katram paraugam izgatavo 2 tabletes un veic 32 skanējumus, no kuriem dators aprēķina un attēlo spektrā vidējo rezultātu. Vidējais rezultāts tiek aprēķināts arī no abu paraugu vidējiem spektru

rādītājiem. Izmantojot programmas iespējas, FTIR spektru bāzes līnijas tiek koriģētas un normalizētas tā, lai būtu iespējams salīdzināt pīķu savstarpējās nobīdes.

2.2.12. Aminēto materiālu smago metālu sorbentu iegūšana un analīze

0,5000 g sorbentu suspendē 200 ml attiecīgās koncentrācijas smagā metāla sāls šķīdumā, periodiski samaisot; pēc 24 h veic filtrēšanu un vieglu skalošanu; sorbentu ar sorbēto metālu izžāvē un gatavo mineralizācijai: speciālā silikona ampulā to apstrādā ar 10 ml konc. HNO_3 un mineralizē vispirms vārošā ūdens vannā, tad mikroviļņu krāsnī 200°C , 15 min. Atdzesētu paraugu atšķaida līdz vajadzīgam tilpumam un analizē ar atomabsorbtoometru "Shimadzu", nosakot saistītā metāla daudzumu mg/g sorbenta.

2.2.13. Kompozītu, kuros pielietotas funkcionalizētās mizas un otrreizējais polipropilēns, iegūšana un fizikāli-mehānisko īpašību noteikšana

Paraugus izgatavoja ar ekstrūzijas metodi ekstrūderā „RHEOCORD 90” („HAAKE”, Vācija) $170 - 180^\circ\text{C}$ temperatūrā pie šneka griešanās ātruma 50 apgr/min. Ekstrūdera apsilde sadalīta zonās ar noteiktām temperatūrām: 120°C ; 140°C ; 160°C ; 180°C (ekstrūdera galva).

Standartparaugus (ar izmēriem $70 \times 10 \times 4$ mm un $70 \times 5 \times 3$ mm) testu veikšanai ieguva, atlejot formā zem spiediena 180°C temperatūrā. Iegūto paraugu fizikāli-mehāniskās īpašības noteica, izmantojot universālo pētīšanas kompleksu „INSTRON”.

Kompozītu iegūšanai izmantoja modificētu un nemicētu mizu materiālu, kā arī koksnes miltus ar daļiņu izmēriem 0,5 – 0,8 mm. Kā termoplastisko polimēro saistvielu pielietoja otrreizējo polipropilēnu (PP) pulvera veidā pārstrādes temperatūrā, kas nepārsniedz koksnes termooksidējošās destrukcijas temperatūru.

2.3. Metodes, kuras izstrādātas promocijas darbā.

2.3.1. Oksiamonolīze – iedarbība ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Miza + $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bez oksidētāja)

1 g mizu iesver porainā stikla filtriņā N_2 un ievieto 3,5 l tilpuma eksikatorā, ielaiž ~ 200 ml 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ un iztur 24 un 48 stundas.

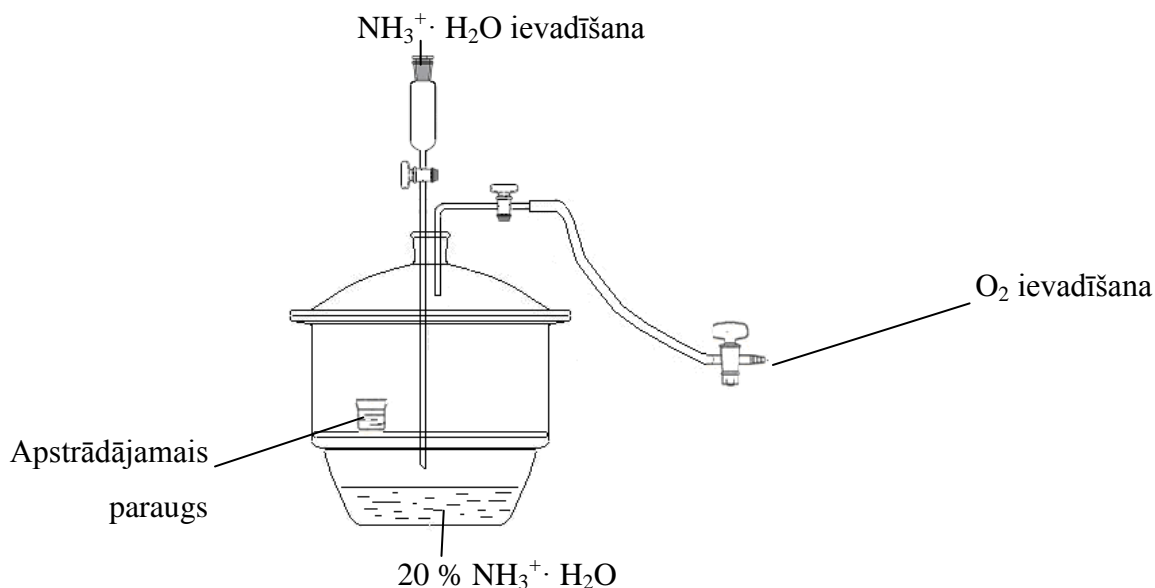
Miza + $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ + O_2

Mizu paraugus, katru ar iesvaru 1 g, iesver porainā stikla filtrīnā N_2 , ievieto eksikatorā, izsūknē gaisu ~ 200 mbar, ielaiž ~ 200 ml 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ un skābekli, iztur amonjaka atmosfērā attiecīgi 24 un 48 stundas.

Miza + $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ + H_2O_2

Mizu paraugus suspendē ~ 50 ml H_2O_2 (rēķinot uz 1 g parauga iesvaru), iztur 24 stundas. Pēc noteiktā laika nosūc lieko H_2O_2 šķīdumu un piesūcināto mizas paraugu ievieto eksikatorā, kurā ielaiž ~ 200 ml 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ un iztur vēl 24 stundas.

Pēc 24 stundām paraugus filtrē, mazgā ar nelielu daudzumu H_2O , 1 % etiķskābi un vēlreiz ar H_2O , žāvē līdz gaisa sausam, pēc tam vakuumžāvskapī ar P_2O_5 40°C temperatūrā, sver, nosaka iznākumu un analizē piesaistītā N saturu.



2.2. att. Paraugu apstrāde eksikatorā ar 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, ar un bez oksidētājiem, O_2 un H_2O_2

Miza + $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [96]

Nepieciešamā reaģentu daudzuma aprēķināšanai amooksidēšanas veikšanai mizās vadās pēc moduļa, kas attiecināts uz 1g mizas: 1 g : 50 ml 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0,5 g [O] no $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ar koncentrāciju 98 %). Paraugu suspendē atbilstošajā $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ daudzumā un, maisot un dzesējot, lai temperatūra nepārsniedz 20 – 22°C (ja nepieciešams – kolbu dzesē ar ūdeni), pievieno aprēķināto persulfāta daudzumu. Maisījumu atstāj uz 120 stundām, izdarot periodisku apmaišanu. Seko polimērā produkta filtrēšana, apstrāde ar 20 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ šķīdumu, lai novērstu nogulšņu peptizāciju, un mazgāšana ar ūdeni, žāvēšana un elementanalīze.

2.3.2. Dezoksiaminēšana – aminēšana ar dietilepoksipropilamīnu (DEEPA)

Aminējošā reaģenta dietilepoksipropilamīna (DEEPA) sintēze

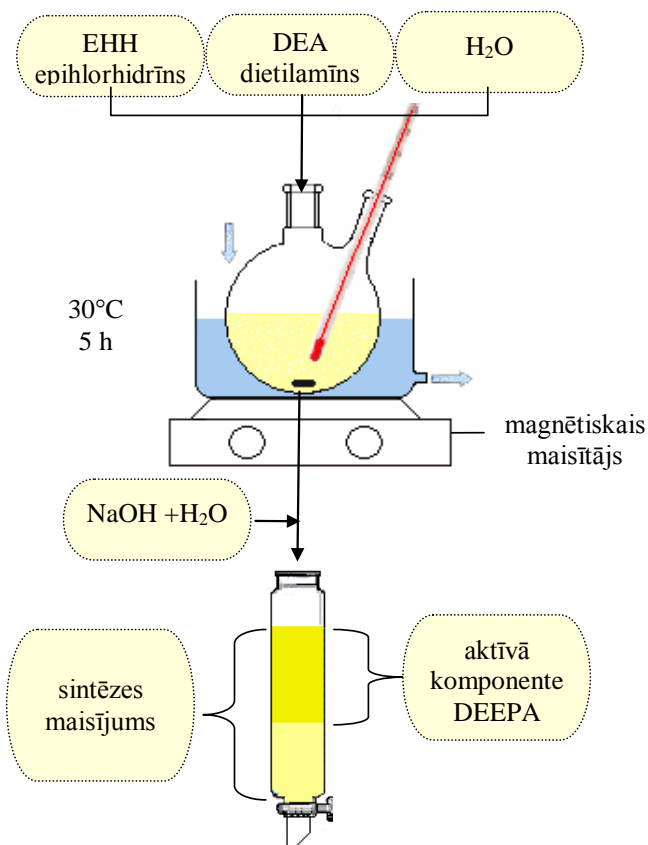
No 71 ml dietilamīna un 54 ml epihlorhidrīna, pievienojot 2 ml H₂O (reakcijas inicēšanai), uzturot reakcijas temperatūru 28 – 30°C un nepārtraukti maisot, 5 – 6 h laikā veidojas dietilaminooksipropoksihlorīds, kuram, pievienojot 32,5 g NaOH, izšķīdinātu 53 ml H₂O, veidojas aminējošā maisījuma aktīvā komponente (DEEPA). Nākamajā dienā pievieno ūdeni ~ 50 ml, līdz nogulsnes izšķīst.

Mizas apstrāde ar DEEPA pēc 3 metodēm:

1.metode. Parauga apstrāde ar visu sintēzes maisījumu, neizdalot aktīvo komponenti DEEPA no sintēzes vides [121].

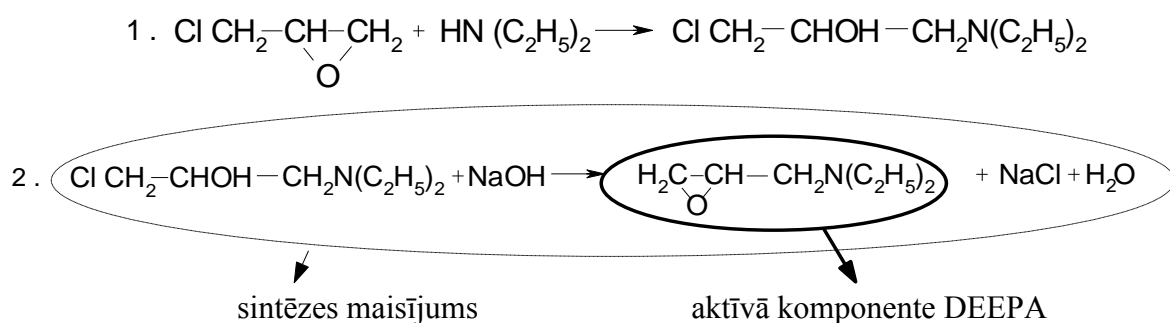
2.metode. Pēc sintēzes dalāmpiltuvē atdalot aktīvo komponenti DEEPA un ievērojot attiecību: uz 1 g mizas + 1,5 ml DEEPA + 15 ml H₂O [122].

3.metode. Aktīvās komponentes DEEPA daudzums precīzi aprēķināts pret Klāsona lignīna (KL) saturu mizā.



2.3. att. Aminējošā reaģenta DEEPA sintēzes shēma

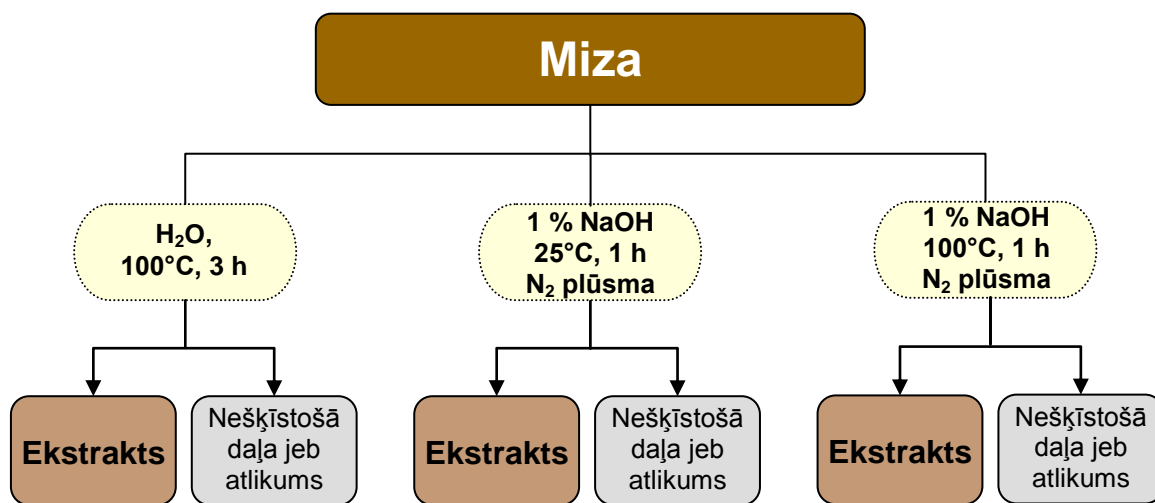
Aktīvās aminēšanas komponentes DEEPA sintēzes no epihlorhidrīna un dietilamīna shēma:



Parauga apstrāde - modificēšana

Mizu materiālu kopā ar DEEPA 1 stundu karsē ūdens vannā pie 98°C. Atzdesētu filtrē, mazgā ar nelielu ūdens daudzumu, 1 % etiķskābi un vēlreiz ar ūdeni; žāvē gaisā, pēc tam vakuumžāvskapī ar P₂O₅, 40°C temperatūrā; sverot nosaka iznākumu un analizē piesaistītā N saturu.

2.3.3. Polifenolu un tannīnu izdalīšana, ekstrahējot ar H₂O un NaOH



2.4. att. Polifenolu izdalīšanas shēma

Tannīnu un polifenolu izdalīšana ar karstu H₂O

Mizas paraugu suspendē karstā destilētā H₂O (šķīduma modulis 1 : 50), kolbai pievieno atteces dzesētāju un vāra 3 stundas. Nedaudz atzdesētu (apmēram līdz 80°C) kolbas saturu filtrē caur papīra filtru, mazgā ar karstu destilētu ūdeni. Ūdens pārākumu atdestilē rotācijas ietvaicētājā, vakuumā, 85°C temperatūrā. Ekstrakta atlikumu ietvaicē zem infrasarkanu staru

lampas $70 \pm 10^\circ\text{C}$ temperatūrā. Žāvēšanu pabeidz vakuumžāvskapī ar P_2O_5 , 40°C temperatūrā. Preparātu sver, nosaka iznākumu. Ūdenī nešķīstošo atlikumu arī žāvē, nosaka iznākumu.

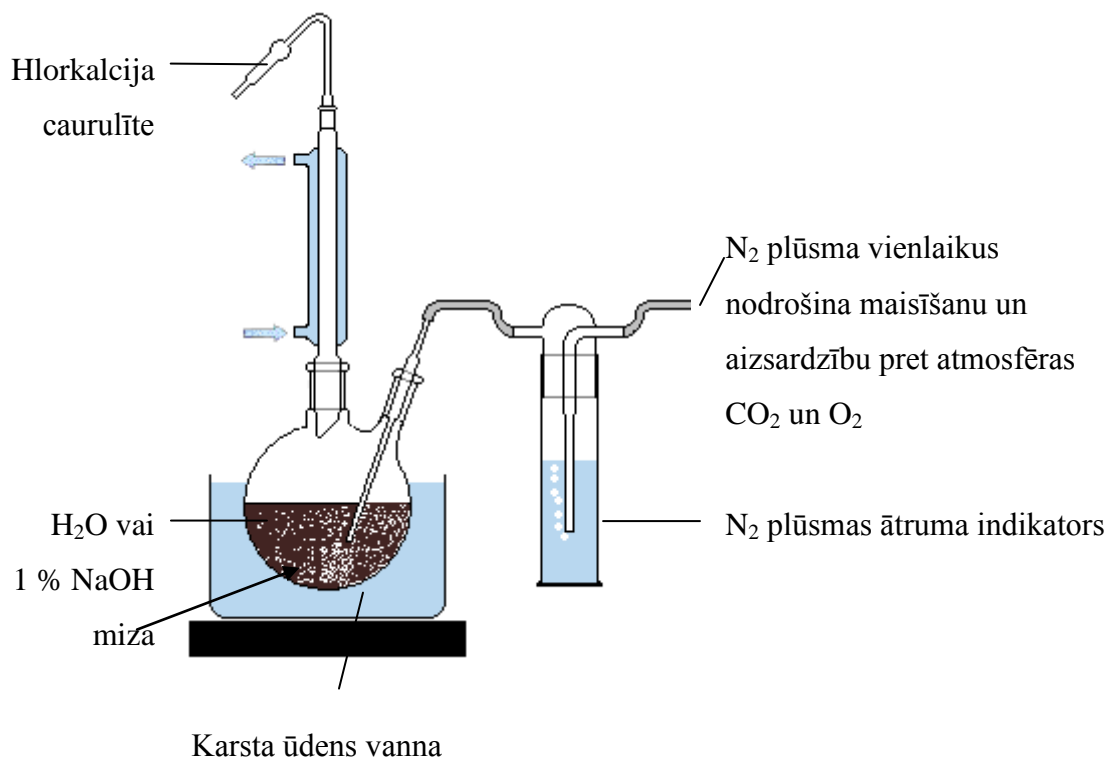
Tannīnu un polifenolu izdalīšana ar 1 % NaOH istabas temperatūrā un pie 100°C

Mizas paraugu aplej ar 1 % NaOH (šķīduma modulis 1 : 10). Maisot uz magnētiskā maisītāja un burbuļojot cauri N_2 , iztur vienu stundu istabas temperatūrā.

Kolbai pievienojot atceses dzesētāju, paraugu 100°C temperatūrā karsē ūdens vannā 1 stundu. Pie apstrādes ar 1 % NaOH izvadu noslēdz ar hlorkalcija caurulīti.

Paraugus filtrē un mazgā. Filtrātus – ekstraktus ($\text{pH} = 10$) 24 stundas apstrādā ar KY-2 līdz $\text{pH} 7$; jonītu atdala filtrējot. Ekstraktus ietvaicē zem infrasarkano staru lampas, izžāvē vakuumžāvskapī ar P_2O_5 40°C temperatūrā, nosaka iznākumu.

Sārmā nešķīstošo atlikumu mazgā ar ūdeni, tad ar 1 % CH_3COOH un karstu ūdeni. Pēc žāvēšanas nosaka atlikuma iznākumu.



2.5. att. Polifenolu (PF) ekstrakcijas iekārta

3. DARBA REZULTĀTI, TO IZKĻĀSTS UN APSPIEŠANA

3.1. Mizu komponentsastāvs

3.1.1. Celuloze un hemicelulozes

Mizās visvairāk pārstāvētās ķīmiskās komponentes ir lignīns un celuloze. Celulozes saturs mizās ir ievērojami zemāks par Klāsona lignīna saturu, un rādītāju izkliede atsevišķo koku sugu starpā nav liela. Izvērtējot iegūtos rezultātus ar literatūrā aprakstītajiem, tie atrodas salīdzināmās robežās. Autoriem ir bijušas dažādas pieejas analītisko metožu izvēlē – analizētas atsevišķas mizas frakcijas vai visa miza kopumā. Arī dažādu ekstrakcijas shēmu pielietošana var radīt izkliedes rezultātos.

3.1. tabula

Mizu komponentsastāvs

Koku suga	Celuloze		Hemicelulozes		Holo-celuloze pēc peretiķskābes metodes, %	Klāsona lignīns, %	-OCH ₃		Minerālvielas, %
	ar Kiršnera metodi, %	ar persulfāta metodi, %	pēc pento-zāniem, %	pēc holo-celulozes, %			Klāsona lignīnā, %	Mizā, %	
Priede	18,1	22,4	5,9	17,3	35,4	51,2	6,52	3,59	2,4
Egle	22,1	21,0	7,1	20,6	42,7	36,3	7,08	2,49	4,3
Apse	25,2	22,3	16,7	20,4	45,6	42,6	11,8	2,44	4,2
Melnalksnis	22,5	18,4	15,4	20,7	43,2	49,1	6,74	3,74	2,8
Baltalksnis	20,7	21,9	12,2	23,7	44,4	36,5	9,67	2,88	4,6

Acīmredzot, klasiskās Kiršnera metodes pielietojums celulozes noteikšanai mizu paraugos ir piemērojams, kaut gan izdalītās celulozes bija gan pelēcīgākos, gan bēšos, gan dzeltenīgos toņos. Acīmredzot, ekstraktvielu sastāvā esošās krāsvielas iekrāso celulozi, un tās iznākumu neietekmē nepilnīgi destrūgētais lignīns. Koši baltu un irdenu celulozi no mizas izdevās izdalīt ar Zaķa – Neibertes izstrādāto persulfāta metodi. Ar šo metodi noteiktais celulozes iznākums mizās ir salīdzināms ar noteikto celulozi pēc Kiršnera metodes (izņemot priedes un baltalkšņa mizas gadījumā).

Par hemiceluložu sastāvu mizās ir maz informācijas. Parasti autori to saturu uzrāda kopā ar celulozi – holocelulozes veidā, un to vērtības atrodas plašā intervālā. Hemicelulozes mūsu pētītajās mizās noteiktas ar 2 metodēm: pēc holocelulozes satura, kā arī nosakot potenciālo furfuroļu, kas rodas hemiceluložu - pentožu hidrolīzē. Kā redzams, abas šīs metodes ir netiešas.

Holocelulozes saturs mūsu pētītajā priedes mizā ir 35,4 %, kas atbilst Miranda [122] un līdzautoru darbā publicētajām robežām: 34,5 – 37,9 %. Analogi, arī egles mizā mūsu iegūtās vērtības 42,7 % salīdzināmas ar publikācijā uzrādītajiem lielumiem, attiecīgi 40,5 – 42,9 %. Šie rezultāti, savukārt, ir stipri zemāki par [15] monogrāfijā apkopotajiem rezultātiem. No Kanādā augošās apses (*Populus tremuloides* (Michx.)) mizām Yemele [70] iegūtajos rezultātos holocelulozes saturs ir sasniedzis 48,8 %. Citā šī paša autora darbā [72] apsei uzrādīti pat 66,2 % holoceluložu. Latvijā augušās apses mizā mēs ieguvām 45,6 % holoceluložu saturu.

Literatūrā sastopamie pētījumi norāda, ka hemicelulozes mizā vairāk koncentrējas lūksnā, mazāk korķaudos [124]. Tā kā mūsu mizu paraugi ir sagatavoti, neatdalot lūksnu no korķaudiem (mums ir vidējais paraugs), pilnīgi iespējama rezultātu izkliede.

Nosakot hemiceluložu saturu pēc furfurola, redzams, ka arī lapukoku mizā (analogi kā koksne) pentožu ir ievērojami vairāk nekā skuju koku mizā. Pēc 3.1. tabulas rezultātiem redzams, ka hemiceluložu daudzums mizās ir salīdzināms ar to vērtībām koksne un ir samērā augsts.

Lielākais minerālvielu saturs analizētajos paraugos ir baltalkšņa (4,6 %), egles (4,3 %) un apses (4,2 %) mizās.

Pēc ķīmisko elementu sastāva koksne un miza ir līdzīga visām koku sugām un vidēji satur ap 50 – 55 % oglekļa, ap 40 % skābekļa un 6 % ūdeņraža [15].

3.2. tabula

Neekstrahētas mizas elementsastāvs

Koku suga	C, %	H, %	O, %	N, %
Priede	56,9	6,0	36,8	0,3
Egle	51,7	6,1	41,7	0,5
Apse	52,5	6,5	40,5	0,5
Melnalksnis	54,5	6,0	41,6	0,6
Baltalksnis	52,1	6,2	40,6	1,1

Miza, salīdzinot ar koksni, mēdz būt „skābāka”, ko apstiprina mizu un koksnes ūdens ekstraktu pH vērtību mērījumi (3.3. tabula, skat. arī 1.8. tab.). Karsts ūdens ekstrahē vairāk skābos savienojumus.

Mizu ūdens ekstraktu skābums (pH vērtības)*

Koku suga	ar aukstu H ₂ O	ar karstu H ₂ O
Priede	3,5 (3,8)	3,4 (3,6)
Egle	3,9 (4,8)	3,7 (4,7)
Apse	4,8 (5,6)	4,4 (5,4)
Melnalksnis	4,5 (5,2)	4,0 (5,1)
Baltalksnis	3,9 (4,1)	3,7 (4,0)

Piezīme: * Skaitļi iekavās uzrāda pH koksnei

Šajā darbā šis apgalvojums papildus pamatots, izmantojot analītiskās „skābo” grupu ($\text{OH}_{\text{fen}} + \text{OH}_{\text{COOH}}$) kvantitatīvās noteikšanas metodes. Tās izstrādātas galvenokārt lignīnam [117], bet ir vispiemērotākās arī mizu analīzei. Tās ir bāzes – skābes konduktometriskā titrēšana un hemosorbcijas metode. Ba – hemosorbcijas metode ļauj summārās skābās OH-grupas noteikt nešķīstošos preparātos, kā tas ir mizu analīzes gadījumā (skat. 3.15. tab.). Savukārt, titrēšanas līknes ļauj diferencēti un kvantitatīvi izvērtēt $-\text{OH}_{\text{fen}}$ hidroksilgrupu un karboksilgrupu $-\text{OH}_{\text{COOH}}$ saturu (skat. 3.5. tab. un 3.3. un 3.4. att.) mizās.

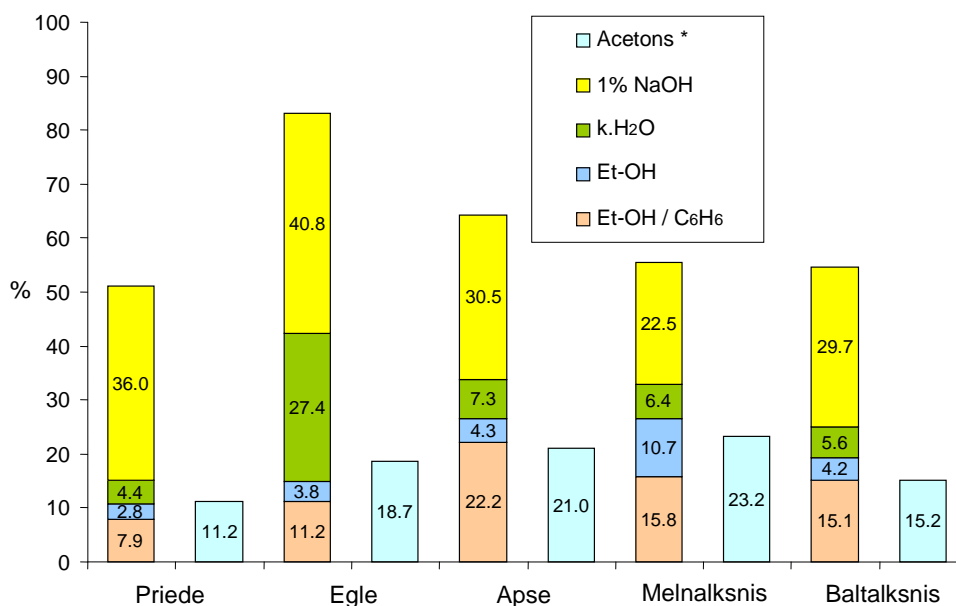
3.1.2. Ekstraktvielas

Kā redzams no 3.4. tabulas un 3.2. attēla rezultātiem, ar ekstraktvielām visbagātākā ir egles miza (pēc ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem un karstu ūdeni 42,4 %, un pēc sārma ekstrakcijas 83,2 %), tai seko apses miza ar 33,8 % un 64,3 %, tālāk melnalkšņa miza ar 32,9 % un 55,4 %, pēc tam baltalkšņa miza ar 24,9 % un 54,6 %, un priedes miza ar 15,1 % un 51,1 %. Vislielāko ekstrakta iznākumu dod ekstrakcija ar etanolu/benzolu: apsei 22,2 %, melnalksnim 15,8 %, baltalksnim 15,1 %, eglei 11,2 % un priedei 7,9 %. Šo frakciju varētu pārstāvēt gaistošie terpēni, aldehīdi, alifātiskās eļļas, tauki, vaski, augstāko skābju un spirtu tipa savienojumi, tajā skaitā lignāni (pēdējiem raksturīgs paaugstināts $-\text{OCH}_3$ saturs, kurš egles, apses un melnalkšņa etanola/benzola ekstraktos ir samērā augsts).

Dažādos šķīdinātājos šķīstošo ekstraktvielu saturs un funkcionālais sastāvs
pēc mizu secīgas ekstrakcijas

Ekstrakcijas stadija	Ekstrakts, %		Ekstraktu konduktometriskās titrēšanas analīzes, %		
	Iznākums	-OCH ₃	OH _{fen}	OH _{COOH}	OH _{kop}
1	2	3	4	5	6
Priede					
Et-OH / C ₆ H ₆	7,9	3,36	2,9	3,4	6,3
Et-OH	2,8	1,88	5,2	5,7	10,9
k.H ₂ O	4,4	1,05	2,3	4,8	7,1
1 % NaOH	36,0	1,42	6,6	6,5	13,1
Acetons*	11,2	2,93	3,3	2,4	5,6
Egle					
Et-OH / C ₆ H ₆	11,2	8,97	4,5	4,65	9,1
Et-OH	3,8	5,34	5,8	5,3	11,1
k.H ₂ O	27,4	1,93	3,5	4,3	7,8
1 % NaOH	40,8	1,27	4,9	6,4	11,3
Acetons*	18,7	2,07	4,6	2,7	7,3
Apse					
Et-OH / C ₆ H ₆	22,2	4,58	4,8	4,4	9,2
Et-OH	4,3	4,36	5,2	4,3	9,5
k.H ₂ O	7,3	2,72	4,2	3,2	7,4
1 % NaOH	30,5	2,31	5,1	8,4	13,5
Acetons*	21,0	2,30	2,5	2,9	5,4
Melnalksnis					
Et-OH / C ₆ H ₆	15,8	5,09	5,5	5,5	11,0
Et-OH	10,7	3,49	6,4	5,9	12,3
k.H ₂ O	6,4	1,52	5,6	4,4	10,0
1 % NaOH	22,5	1,94	5,0	6,9	11,9
Acetons*	23,2	1,52	4,3	3,7	8,0
Baltalksnis					
Et-OH / C ₆ H ₆	15,1	2,51	2,7	7,7	10,4
Et-OH	4,2	5,39	3,0	9,0	12,0
k.H ₂ O	5,6	1,79	7,0	3,3	10,3
1 % NaOH	29,7	1,15	5,5	7,4	12,9
Acetons*	15,2	1,02	3,5	3,6	7,1

Piezīme: *iepriekš neekstrahēts materiāls



3.2. att. Dažādos šķīdinātājos šķīstošo mizu ekstraktvielu saturs pēc secīgas ekstrakcijas.

Attiecīgās frakcijas relatīvais iznākums procentos uz kopējo ekstraktvielu daudzumu
(*iepriekš neekstrahēts materiāls)

No pārējiem savienojumu veidiem etanolā šķīstošā frakcija varētu saturēt amorfos sveķus un sveķskābes, flobafēnus, glikozīdus, tannīnus, vienkāršos cukurus. To apstiprina arī titrēšanas rezultāti (3.4. tabula), kas norāda, ka šie ekstrakti visos gadījumos satur vielas ar lielu kopējo titrējamo OH– grupu procentuālo daudzumu. Redzams, ka lielākais etanola ekstrakta iznākums ir melnalkšņa mizās, kura sastāvā esošie tannīni pāriet gan etanolā, gan karsta ūdens ekstraktos [125].

Metoksigrupu saturs apses mizas izejas materiālā un karsta ūdens ekstraktā ir apmēram vienāds – 2,44 un 2,72 %; pēdējais, kā zināms, raksturo lignānu saturu tajā [15].

Acetonā labi šķīst sveķveidīgās vielas, eļļas, tauki, vaski. Acetona–ūdens maisījums (attiecībā 7 : 3 istabas temperatūrā, 12 stundas maisot), kā jau minēts, ir labs kondensēto tannīnu šķīdinātājs. Kā redzams 3.4. tabulā, priedes un egles gadījumā acetonā šķīstošās frakcijas iznākumi aptuveni sakrīt ar etanolā/benzolā un etanolā kopējo šķīstošo vielu procentuāliem iznākumiem, taču, kā norāda –OCH₃ satura analīze, sastāvi ir atšķirīgi: acetona ekstrakti satur mazāku daudzumu metoksilētu savienojumu.

Priedes un egles mizas acetona ekstrakti ekstrakcijas laikā iekrāsojās tumši brūnā krāsā, melnalkšnim sarkanbrūni, bet apsei sākumā – dzeltenīgi, baltalkšnim zaļgandzelteni un vēlāk tie

kļuva tumšāki. Apses mizas ietvaicētais un izžāvētais acetona ekstrakts ir gaišs, sveķveidīgs; citām mizām – tumši brūnas, karamelveidīgas, aromātiskas vielas.

Melnalkšņa mizas etanola ekstrakts ekstrakcijas sākumā iekrāsojas intensīvi sarkanā, bet apses mizas – olīvzaļā krāsā, ekstraktiem koncentrējoties, tie kļūst tumši brūni. Ietvaicētie un izžāvētie ekstrakti ir tumši brūnas, karamelveidīgas vielas ar patīkamu un atšķirīgu aromātu. Karamelveidīgo struktūru un aromātu, acīmredzot, ekstraktiem piešķir monosaharīdu klātbūtne.

Dažādo šķīdinātāju mizu ekstraktu iznākumi un funkcionālais sastāvs (tab. 3.4.) norāda uz lielo mizās esošo vielu daudzveidību un saturu. Īpaši jāizdala 1 % sārmā šķīstošās ekstraktvielas. Kā rāda ekstraktu iznākumi, tas ir labs šķīdinātājs fenolsavienojumiem. Diemžēl, izdalīšanas procesā daži savienojumi ir sārmā nestabili.

Mizai raksturīgs augsts fenolskābju saturs. Tās ir vielas, kas izšķīst atšķaidītā NaOH šķīdumā jau pie 20°C, un tās ir radniecīgas lignīnam, tikai ar mazāku molmasu un $-OCH_3 \leq 4\%$, piem. lignāni.

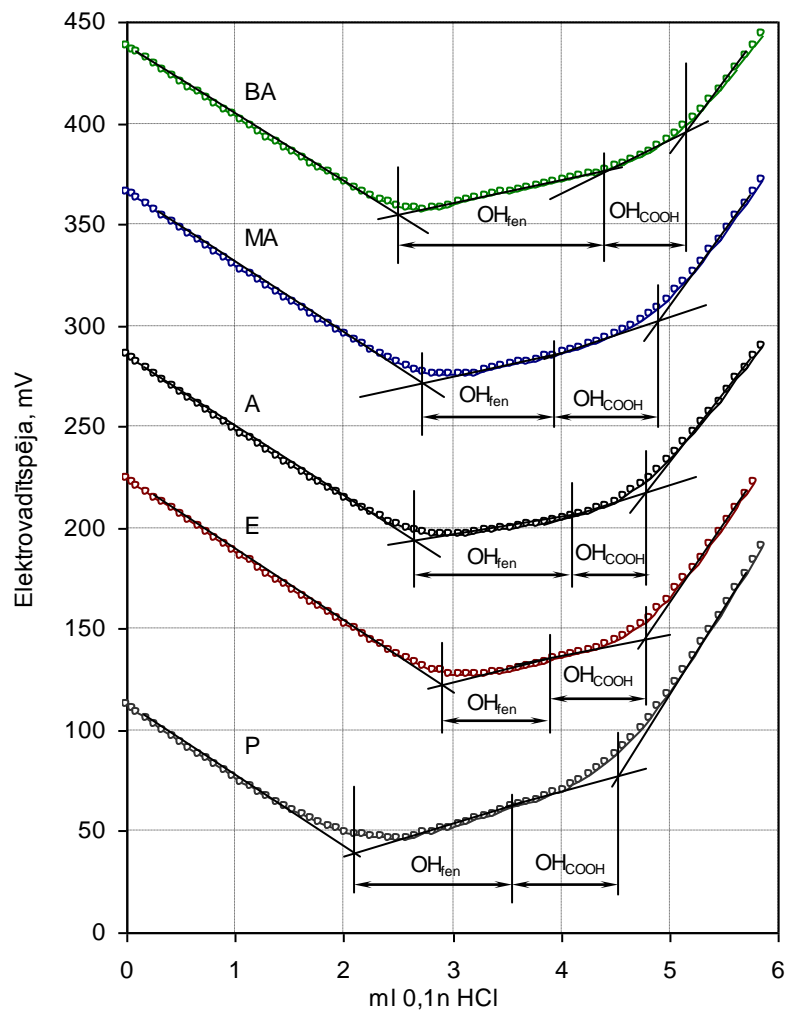
Kā parāda $-OCH_3$ saturs, šo vielu īpatsvars ūdens un sārma ekstraktos, ir visai mazs. Ne visi ekstrahējamie fenoli, piem. hidrolizējamie tannīni, atrodas brīvā stāvoklī, vairāki ir otrējie produkti, kas atbrīvojas hidrolītiskās reakcijās ekstrakcijas procesā, ko ietekmē procesa laiks, vai paaugstināta temperatūra. To uzskatāmi demonstrē izejas mizu titrēšanas līkņu rakstura un satura maiņa, kad ar analītisko konduktometrijas metodi nosakām skābās grupas lignīnā vai tam radniecīgos savienojumos – fenolskābēs: apgriestā metode paredz parauga apstrādi ar sārmu. Piemēram, apstrādājot egles mizas vienādus iesvarus (100 mg), ar 0,1n KOH ar un bez N₂ plūsmas (inerta atmosfēra), paaugstinot temperatūru līdz 100°C kopējo titrējamo hidroksilgrupu daudzums pieaug no OH_{kop} 2,58 % līdz 4,48 %.

3.5. tabula

Skābo grupu izmaiņas mizu apstrādē ar 0,1n KOH dažādos režīmos
(konduktometriskā titrēšana)

Apstrādes režīms		Konduktometriskā titrēšana		
		OH _{fen} , %	OH _{COOH} , %	OH _{kop} , %
Priede				
25°C - 24 h	ar N ₂ plūsmu	2,45	1,70	4,15
	bez N ₂ plūsmas	1,56	1,77	3,33
100°C - 1 h		1,56	2,99	4,55
Egle				
25°C - 24 h	ar N ₂ plūsmu	1,63	1,50	3,13
	bez N ₂ plūsmas	1,60	1,33	2,93
100°C - 1 h		2,58	1,90	4,48

Apse				
25°C - 24 h	ar N ₂ plūsmu	2,45	1,22	3,67
	bez N ₂ plūsmas	1,46	1,33	2,79
100°C - 1 h		1,50	2,58	4,08
Melnalksnis				
25°C - 24 h	ar N ₂ plūsmu	2,04	1,63	3,67
	bez N ₂ plūsmas	2,38	1,50	3,88
100°C - 1 h		2,86	2,45	5,31
Baltalksnis				
25°C - 24 h	ar N ₂ plūsmu	2,45	1,22	3,67
	bez N ₂ plūsmas	1,46	1,33	2,79
100°C - 1 h		1,50	2,58	4,08

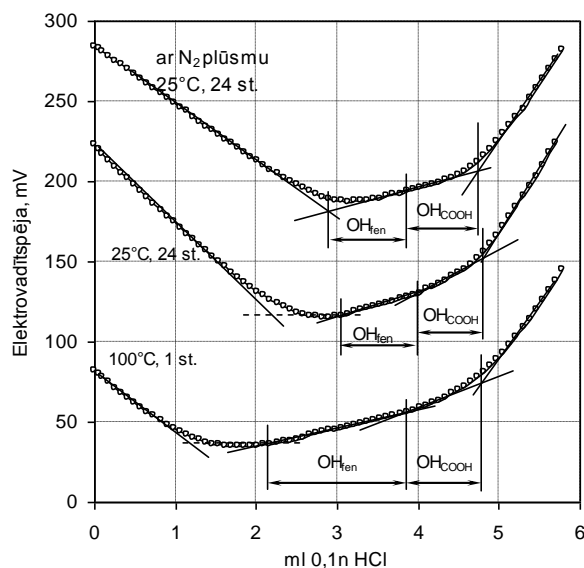


3.3. att. Izežas mizu konduktimetriskās titrēšanas līknes

Arī šo līkņu piemēri nodemonstrē, ka visās procedūrās, kas saistītas ar mizu sārmaino apstrādi (konduktometrijā – parauga iesvara apliešana ar 0,1 n sārma šķīdumu un izturēšana

24 stundas, kā arī parauga apstrāde ar 0,1 n sārmu 1 stundu paaugstinātā temperatūrā (100°C), atstāj ietekmi uz kopējo titrējamo OH⁻ grupu daudzumu, galvenokārt uz OH_{COOH} pieaugumu, kas liek domāt par destruktīvu oksidēšanās procesu norisi apstrādes ar sārmu laikā, kā arī karbonātu līdztitrēšanās ietekmi (3.4. att.).

Tāpēc analītiskās operācijas un mizu ekstrakcijas ar sārmainiem ūdens šķīdumiem veica N₂ gāzes plūsmā.



3.4. att. Egles mizas konduktometriskās titrēšanas līknes dažādos ar 0,1 n KOH apstrādes režīmos

$$OH_{fen.} = \frac{(v_2 - v_1) \cdot 1,7}{m} \cdot 100 \% \quad (3.1.)$$

kur: v – 0,1 n HCl, ml;

m – parauga iesvars, mg.

1,7 – -OH grupu daudzums mg, kas atbilst 1 ml 0,1 n HCl šķīduma.

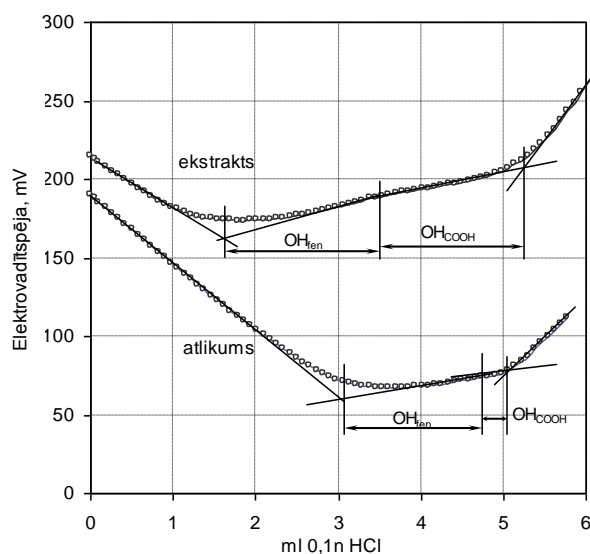
Izekstrahētā mizas atlikuma (pēc abām ekstrakcijām) titrēšanas līknes atgādina lignīna komponentes titrēšanas līkni ar izteiktu OH_{fen} un tikai nelielu daudzumu (vai nemaz) OH_{COOH}, (3.5. att.) apakšējā līkne. Praktiski lignīnā, OH_{COOH} nav jābūt. Ja lignīns ir oksidējies, OH_{COOH} parādīšanās veicina tā šķīšanu.

Tāpēc mēs rekomendējam mizas papild ekstrakciju ar 1 % NaOH, lai atdalītu lignīna kvantitatīvai un korektai noteikšanai traucējošus savienojumus.

Mizu atlikumi jeb nešķīstošā daļa pēc apstrādes ar 1 % NaOH
(pēc iepriekšējas ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem un karstu H₂O),
to konduktometriskā titrēšana

Koku suga	Iznākums, %	-OCH ₃ , %	Konduktometriskā titrēšana		
			OH _{fen} , %	OH _{COOH} , %	OH _{kop} , %
1	2	3	4	5	6
Priede	54,6	4,26	6,0	0,9	6,9
Egļe	57,0	3,02	4,7	-	4,7
Apse	69,6	3,28	3,2	1,0	4,2
Melnalksnis	69,6	3,55	4,8	-	4,8
Baltalksnis	68,6	3,72	2,8	0,7	3,5

Sārma ekstrakta titrēšanas līkne demonstrē no lignīna atšķirīgu titrēšanas gaitu, kas varētu būt raksturīga galvenokārt fenolskābēm. To daudzums īpaši izteikts apses, baltalkšņa un egļes mizās. Ar sārma ekstrakciju izdodas atdalīt mazmolekulāros mizas fenolus no lignīna, kas ir būtiski pie mizu ķīmiskās analīzes (skat. 3.2. nodaļu par lignīna noteikšanu mizā).

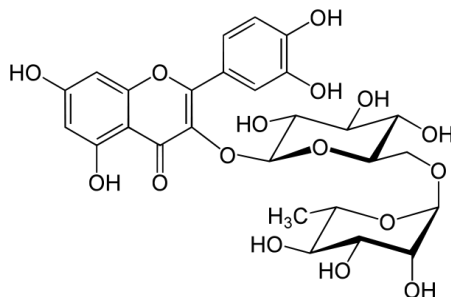


3.5. att. Priedes mizas 1 % NaOH ekstraktu un atlikumu konduktometriskās titrēšanas līknes
(pēc iepriekšējas ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem un karstu ūdeni)
(pārējās mizu titrēšanas līknes skatīt pielikumā 1)

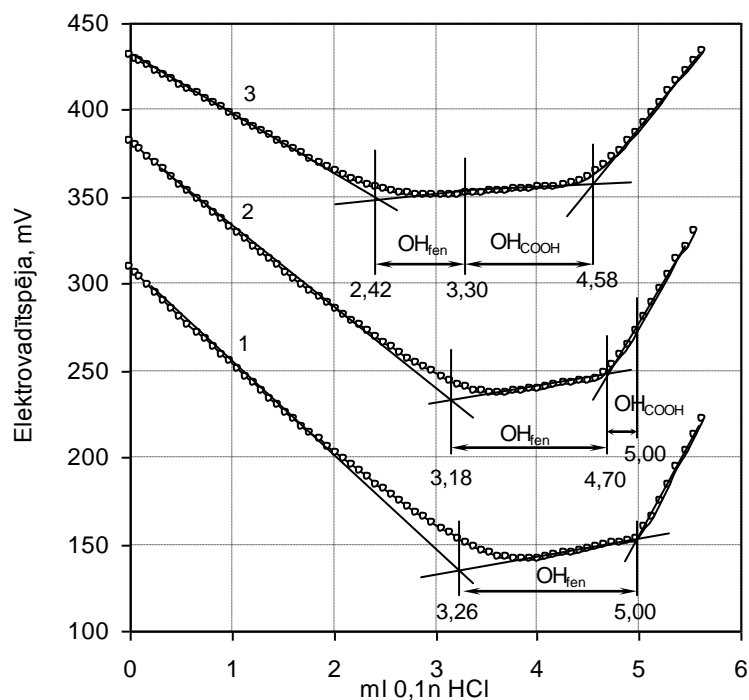
Priedes, egļes, apses, baltalkšņa un melnalkšņa 1 % NaOH ekstraktu un ar abām ekstrakcijām izekstrahēto atlikumu konduktometriskās titrēšanas līknes kvalitatīvi un kvantitatīvi raksturo augstāk apskatīto mizu komplicēto sastāvu: ja salīdzina fenolskābju titrēšanas mizā *in situ* ar 1 % NaOH ekstraktu titrēšanas līknēm, redzams, ka OH_{fen} daļa pamatā ir maz

mainījies (vai nemaz). Turpretī OH_{COOH} daļa „izstiepusies” pāri 5 ml atzīmei, (tas ir daudzums, ar kādu atbilstoši metodei apstrādā parauga iesvaru). Šeit notikusi oksidatīvā destrukcija ar papildus skābo grupu parādīšanos.

Izskaidrojumu rodam piemērā ar rutīnu (3.6. un 3.7. att.), kur redzams, ka sārma apstrādes laikā, ja nenotiek momentāna titrēšana, parādās jaunas OH_{COOH} ; rutīns ir pirona struktūru pāstāvis, kuras mizās ir plaši pārstāvētas kā flavonoīdi – kondensētiem tannīniem radnieciski savienojumi; to struktūru pamatā ir 2-fenilbenzopirons, kurā trūkstot C–C saitei var veidoties jaunas $-\text{COOH}$ grupas.



3.6. att. Rutīna struktūrformula, $M_{\text{rutīns}} = 610,52 \text{ g/mol}$, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$



3.7. att. Rutīna konduktometriskās titrēšanas dinamika

Apzīmējumi: 1- tūlītēji; 2- pēc 24 h; 3- pēc 48 h iedarbībā ar 0,1n KOH

$$\text{OH}_{\text{fen.}} = \frac{(v_2 - v_1) \cdot 1,7}{m} \cdot 100 \% \quad (3.1.)$$

kur: v – patērētais 0,1 n HCl titranta tilpums, ml;

m – parauga iesvars, mg.

1. Rutīns ir titrēts tūlīt pēc apstrādes ar 0,1n KOH:

$$\text{OH}_{\text{fen}} = \frac{(5,0 - 3,26) \cdot 1,7}{30,2} \cdot 100 \% = 9,79 \%$$

$$\text{OH}_{\text{fen}} = \frac{4 \cdot 1,7}{610,52} \cdot 100 \% = 11,14 \% \text{ (teorēt.)}$$

OH_{COOH} – šeit nav!

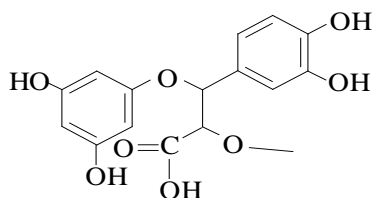
2. Titrēts pēc 24 stundām:

$$\text{OH}_{\text{fen}} = \frac{(4,70 - 3,18) \cdot 1,7}{30,2} \cdot 100 \% = 8,56 \%$$

$$\text{OH}_{\text{COOH}} = \frac{(5,00 - 4,70) \cdot 1,7}{30,2} \cdot 100 \% = 1,69 \%$$

$$\text{OH}_{\text{kopēj. titrēj.}} = 8,56 + 1,69 = 10,25 \%$$

Rutīnam pēc 24 h jau parādās OH_{COOH} –notikusi C-C daļēja šķelšanās:



$$M = 610,52 \text{ g/mol} + 17 = 627,52$$

$$\text{OH}_{\text{kopēj. titrēj. (teorēt.)}} = \frac{5 \cdot 1,7}{627,52} \cdot 100 \% = 13,54 \%$$

$$\frac{4 \cdot 1,7}{627,52} \cdot 100 \% = 10,84 \% \quad \text{-viena OH itkā netitrējas jeb}$$

teorētiskā šķelšanās vēl nav notikusi.

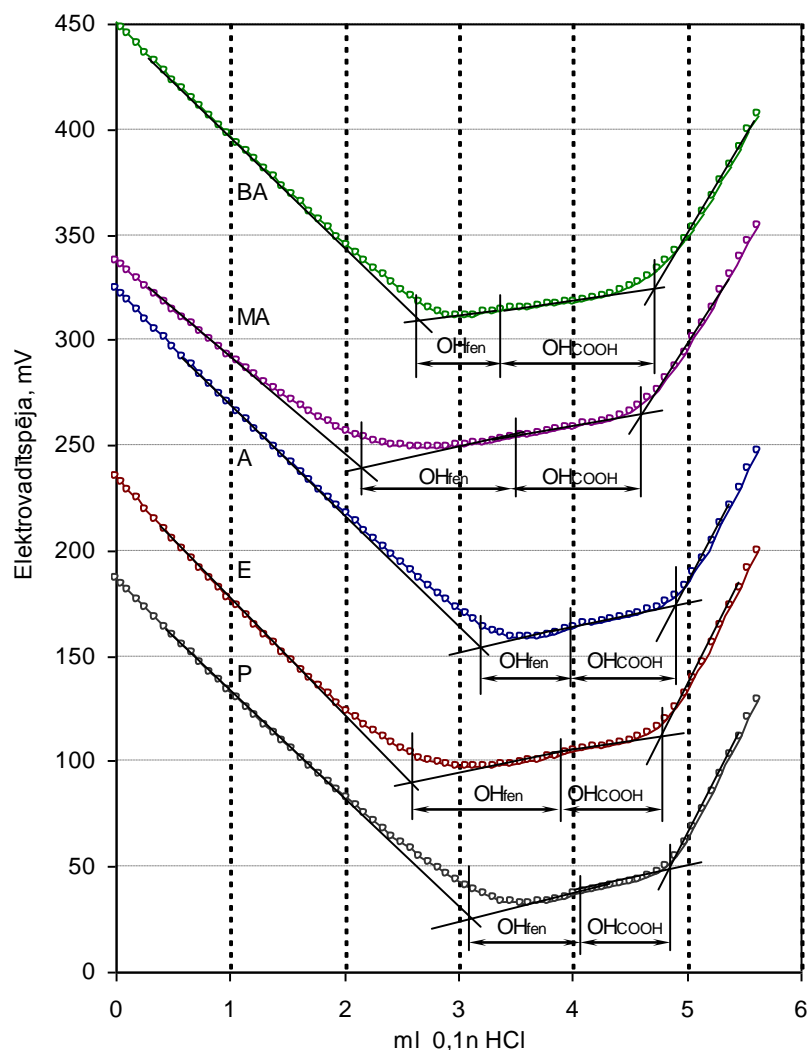
3. Titrēts pēc 48 h:

$$\text{OH}_{\text{fen}} = \frac{(3,30 - 2,42) \cdot 1,7}{30,2} \cdot 100 \% = 4,95 \%$$

$$\text{OH}_{\text{COOH}} = \frac{(4,58 - 3,30) \cdot 1,7}{30,2} \cdot 100 \% = 7,21 \%$$

$$\text{OH}_{\text{kopēj. titrēj.}} = 4,95 + 7,21 = 12,16 \%$$

$$\text{OH}_{\text{kopēj. titrēj.}} \approx \text{OH}_{\text{kopēj. titrēj. (teorēt)}} (13,54 \%).$$



3.8. att. Mizu acetona ekstraktu konduktometriskās titrēšanas līknes

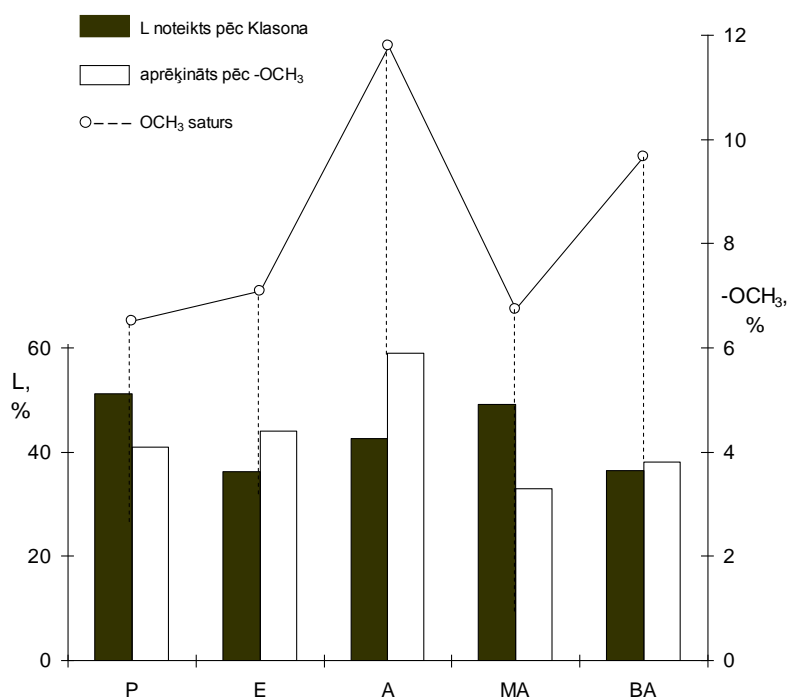
Salīdzinot mizu acetonu un sārma ekstraktu konduktometriskās titrēšanas rezultātus, redzams, ka ar sārma ekstrakciju no mizas izdodas efektīvāk izekstrahēt skābos fenoliskās dabas savienojumus. Svarīgi noskaidrot, vai sārma ekstraktos esošie fenolu tipa savienojumi aminējas ar DEEPA analogi lignīnam mizā. Šim nolūkam veica izdalīto sārma ekstraktu un mizu atlikumu aminēšanu ar DEEPA (skat. 3.3. nodaļu).

Mizu kā materiālu, kas bagātīgs ar fenolu tipa savienojumiem (oksikarbonskābes, fenolglikozīdi, lignāni, flavonoīdi, flavanoli, tannīni utt.) var izmantot daudzveidīgām modifikācijas reakcijām ar slāpekļa saturošu grupu ievadīšanu. Kā noskaidrojām, būtisku lomu var spēlēt reakcijas vide. Stipri sārmainā vidē var notikt fenolu, t.sk. lignīna, oksidatīvie procesi, kas atstāj iespaidu uz modificētā produkta iznākumu un rezultātu.

3.1.3. Lignīns un tā noteikšana mizā

Koksne un koku miza botāniski ir cieši saistītas polimēras dabasvielas un tāpēc arī to ķīmija parasti tiek aplūkota kopā [15, 25 – 27], kaut gan atšķirības ir būtiskas, sevišķi organiskās ķīmijas un analītiskajā aspektā nosakot koksnes un mizu komponentsastāvu. Problemātisks un joprojām diskutēts ir jautājums par lignīna definīciju mizā un tā kvantitatīvu noteikšanu. Ja koksnes gadījumā Klāsona metode, kad analizējamo materiālu hidrolizējot ar 72 % H_2SO_4 pie 25°C, dod tiešām īsto lignīna saturu *in situ*, tad tā tas nav analizējot mizu, jo daudzveidīgo ekstraktvielu klātbūtne ietekmē analīzes gaitu.

Viens no izdalītā preparāta „lignīniskuma” kritērijiem varētu būt OCH_3 –grupu saturs, jo koksnes gadījumā, kad lignīnu viennozīmīgi veido gvajakola ($C_6H_4OH(OCH_3)$) un siringola ($C_6H_3OH(OCH_3)_2$) elementārvienības, šo lignīnam visraksturīgāko funkcionālo grupu saturs vidēji ir 17 – 22 % lapu koksnes lignīnā un 14 – 16 % skuju koksnes lignīnā [116]. Tādējādi mēģināts novērtēt „īstena” lignīna saturu pēc šiem rādītājiem (skat. att. 3.9.). Jāsecina, ka OCH_3 saturs nav adekvāts koksnes un mizas lignīnā un nevar būt par pamatu definīcijai „lignīns”. Acīmredzot to var izskaidrot ar citu, OCH_3 saturošu komponentu, piem. lignānu, klātbūtni.



3.9. att. Sakarība starp tieši nosacītā ar 72 % H_2SO_4 lignīna daudzumu (L) un OCH_3 saturu tajā

No 3.7. tabulas (un 3.10. att.) redzams, ka pēc mizu ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem (etanols-benzols, etanols) un karstu ūdeni, pēc Klāsona metodes izdalītā preparāta saturs mainās. Būtiskas izmaiņas tā iznākumā vērojamas pēc mizu papildiekstrakcijas ar 1 % NaOH 100°C temperatūrā [111], tikai apses un melnalkšņa mizās papildiekstrakcija neienes ievērojamas izmaiņas.

3.7. tabula

Ar 72 % H₂SO₄ nehidrolizējamais atlikums neekstrahētā un ekstrahētā mizā

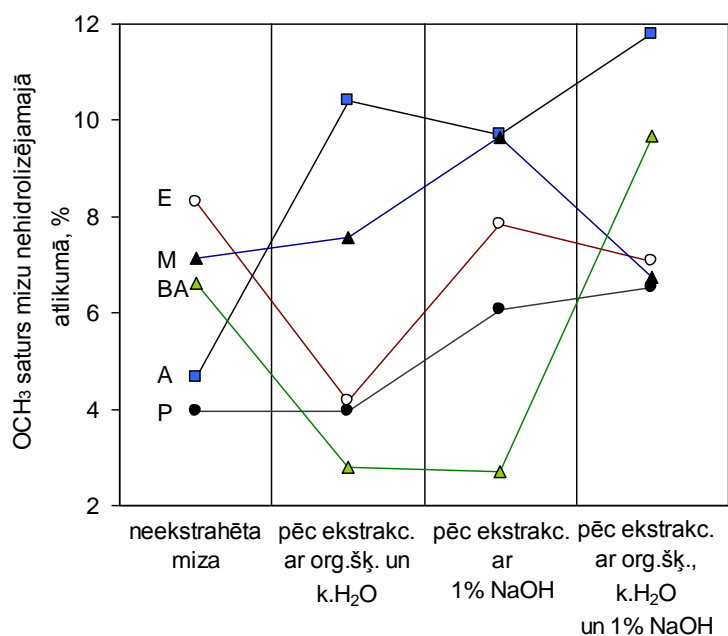
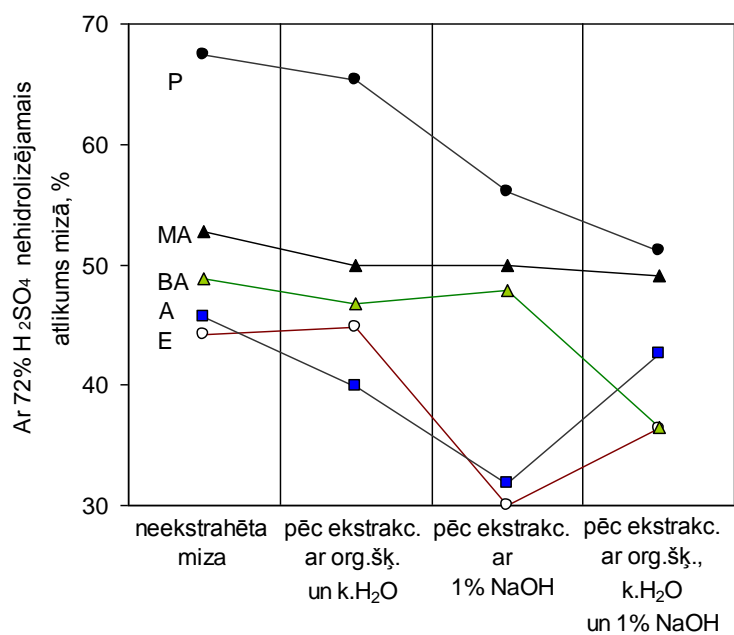
Koku suga	Neekstrahēta miza, %	Pēc ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem un karstu H ₂ O, %	Pēc ekstrakcijas ar 1 % NaOH, %	Pēc ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem, karstu H ₂ O un 1 % NaOH, %
1	2	3	4	5
Priede	67,4 (3,96)	65,3 (3,96)	56,0 (6,08)	51,2 (6,52)
Egle	44,2 (8,31)	44,8 (4,18)	30,0 (7,83)	36,3 (7,08)
Apse	45,6 (4,66)	39,9 (10,4)	31,8 (9,70)	42,6 (11,8)
Melnalksnis	52,7 (7,13)	50,0 (7,58)	50,0 (9,64)	49,1 (6,74)
Baltalksnis	48,8 (6,63)	46,7 (2,78)	47,9 (2,70)	36,5 (9,67)

Piezīme: iekavās norādīts OCH₃ –grupu saturs, %

Sārma ekstraktā aiziet tā polifenolu daļa, kas neizšķīst organiskajos šķīdinātajos un karstā ūdenī un paliek ar 72 % H₂SO₄ nehidrolizējamā atlikumā, sorbējoties uz tā (3.7. tabulā 3. un 5. aile, 3.6. tabulā 2. aile un 3.4. tabulā 2. aile). Izdalot no tā lignīnu pēc klasiskās Klāsona metodes, iegūst palielinātu iznākumu – „šķīstamo lignīnu”, kurā –OCH₃ saturs (3.7. tabula 3. aile) ir zemāks nekā lignīnos, kas izdalīti no mizām pēc ekstrakcijas ar organiskiem šķīdinātājiem un 1 % NaOH (3.7. tabula 5. aile).

Mizas iepriekšējās ekstrakcijas iespaids uz sakarību starp ar 72 % H₂SO₄ nehidrolizējama atlikuma („Klāsona lignīna”) iznākumu un OCH₃ –grupu saturu tajā, parāda 3.10. attēls.

Veicot papildus ekstrakciju ar 1 % NaOH, var palielināt no mizām izekstrahējamo vielu daudzumu, kuras pārstāv, galvenokārt, fenolu un polifenolu tipa savienojumi (fenolskābes, kondensētie tannīni, kā arī flavanoīdi un lignāni). Uz to norāda 3.4. att. un konduktometriskās titrēšanas rezultāti 3.4. tabulā: 1 % NaOH mizu ekstrakti satur ievērojami vairāk, OH_{fen} un OH_{COOH} – grupas saturošas vielas nekā izekstrahētais atlikums (3.6. tab.).



3.10. att. Ar 72 % H₂SO₄ hehidrolizējamā atlikuma iznākuma un OCH₃ grupu satura tajā izmaiņas pēc mizu secīgas ekstrakcijas

3.1.4. Pirolītiskā analītiskā hromatogrāfija

Izejas mizu pirolītiskā analītiskā hromatogrāfija norāda uz plašo savienojumu grupu klāstu mizā. Pārliecinoši lielu daļu aizņem lignīna atvasinājumi ar fenil-, benzilstruktūrām (31,15 – 55,33 % relatīvie procenti) un gvajakola un siringola struktūrām (26,25 – 41,67 %). Citu fenolsavienojumu vidū īpaši izceļas gvajakola atvasinājumi (20,80 – 41,67 %), arī skābju,

esteru un ēteru (5,62 – 14,04 %), spirtu un aldehīdu (6,83 – 15,96 %), ketonu un laktonu (5,39 – 11,56 %) tipa savienojumi. Uz to fona alifātisko monomēru un oligomēru ir krietni mazāk.

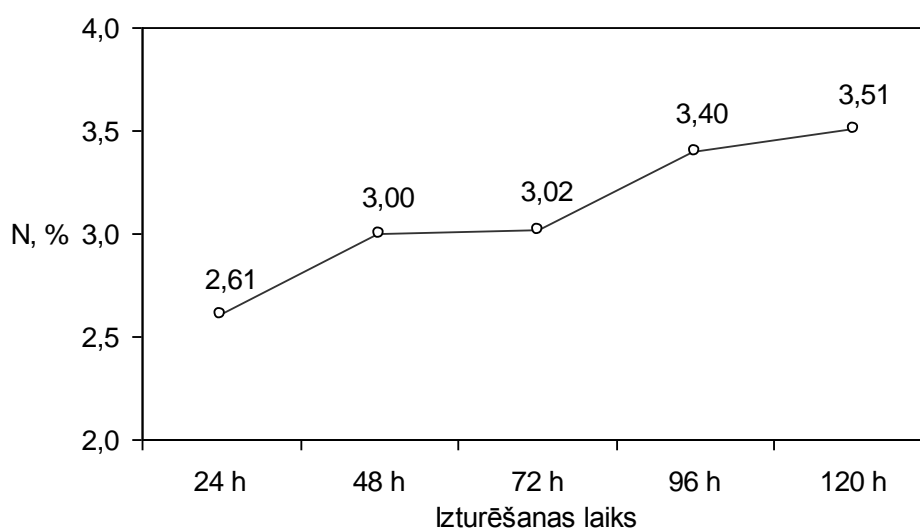
Salīdzinot **neekstrahētu izejas mizu ar 1 % NaOH ekstraktu, kas ekstrahēti ar organiku**, redzams, ka organiskie šķīdinātāji no mizas izekstrahē galvenokārt skābes, esterus un ēterus (1,19 – 10,40 %), spirtus (2,12 – 22,04 %), daļu alifātisko monomēru un oligomēru (4,37 – 20,46 %), arī daļu gvajakola atvasinājumu (13,14 – 46,49 %). Veicot pēc tam vēl papildus ekstrakciju ar 1 % NaOH, tajā pāriet liela daļa ketonu un laktonu; relatīvi augstāko saturu aizņem lignīna atvasinājumi, fenil- un benzil- atvasinājumi, kā arī siringilstruktūru daļa.

Aplūkojot 5 mizu **1 % NaOH ekstraktu** (no izejas mizas) pirolītisko hromato-grammu relatīvos rādītājus, redzams, ka ar sārmu slikti ekstrahējas mizās esošie esteri, ēteri (1,78 – 4,37 %), spirti un aldehīdi (1,19 – 1,00 %) un alifātiskie atvasinājumi (0,92 – 3,48 %), bet tā lielāko daļu sastāda galvenokārt, lignīna, fenil- un benzil- (15,33 – 42,16 %) un gvajakola atvasinājumi (4,49 – 9,58 %).

3.2. Oksiamonolīze

3.2.1. Iedarbība ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ un $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$

Sākotnēji tika noskaidrota slāpekļa fiksācijas dinamika egles mizā tikai amonjakālā vidē, bez oksidētāja, atkarībā no izturēšanas laika. Konstatēts, ka 24 stundu laikā egles miza saista $\text{N} = 2,61$ %, bet pēc 48, 72 un 120 stundām slāpekļa pieaugums ir progresējošs, bet lēns – līdz 3,51 % (3.11.att.).



3.11. att. Slāpekļa saistīšanas dinamika egles mizā atkarībā no izturēšanas laika to apstrādājot ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ bez oksidētāju klātbūtnes

Salīdzinot rezultātus pēc apstrādes vakuumā un pie parastā spiediena (3.8. tab.) redzams, ka vakuumā, sakarā ar amonjaka labāku difūziju materiālā, dažu mizu paraugos N saistījies labāk. Arī pēc 48 stundām izturēšanas laika rādītāji bija nedaudz augstāki. Labākie tie bija priedes un melnalkšņa mizām.

Mizu materiālu suspendējot amonjaka ūdens šķīdumā, fiksētā N rezultāti bija zemāki, nekā izturot gāzveida amonjakā (3.8. tab.). Acīmredzot, N fiksācijai materiālā ir nepieciešama kaut minimāla, bet tomēr skābekļa klātbūtne, kas mazāk pieejama materiālam šķidrā fāzē. Pēc N saistīšanās no 20 % amonjaka ūdens šķīdumu bez oksidētāja, masas zudumi ir tikai 4 – 20 %. Arī pēc apstrādes ar gāzveida skābekli rezultāti ir augsti (3.10. tab.).

3.8. tabula

Slāpekļa saistīšana koku mizā, to apstrādājot ar 20 % amonjaka ūdens šķīdumu
(atmosf. skābekļa klātbūtnē)

Apstr. laiks, h	atmosfērā		vakuumā		suspendēts 50ml	
	N-mizas iznākums, %	N saturs, %	N-mizas iznākums, %	N saturs, %	N-mizas iznākums, %	N saturs, %
Priede						
24	96	2,66	96	2,76	93	1,36
48	86	4,13	97	4,23	92	1,40
Egle						
24	92	2,39	93	2,84	71	1,27
48	84	2,97	84	3,11	70	1,29
Apse						
24	80	1,38	80	1,76	80	1,16
48	73	1,63	83	1,85	78	1,20
Melnalksnis						
24	84	2,37	92	2,41	72	2,10
48	86	3,66	96	3,69	74	2,14
Baltalksnis						
24	84	2,75	84	2,84	62	1,33
48	77	2,80	83	3,11	61	1,36
Egles koksne*						
24	99	0,32	99	0,34	99	0,38
48	97	0,33	98	0,36	99	0,42
Baltalkšņa koksne*						
24	99	0,75	96	0,79	96	0,68
48	99	0,84	97	0,86	94	0,70

Piezīme. * Egles un baltalkšņa aplieves koksne


Gan peroksīda, gan persulfāta gadījumā oksidētājs ir aktīvais skābeklis, taču peroksīda gadījumā parauga saskarsmes brīdī ar amonjaka ūdens šķīdumu notiek strauja reakcija. Zinot, ka ūdeņraža peroksīdu amonjakālā vidē paaugstinātā temperatūrā izmanto celulozes iegūšanai (koksnes delignifikācijai) [108], ir skaidrs, ka arī istabas temperatūrā tas kā oksidētājs var destruktīvi iedarboties uz lignīnu, kas bija novērojams eksperimentā. Tas izpaužas gan N fiksācijā, gan polimēra iznākumā (3.10. tabula, 3.12. un 3.13. att.).

3.9. tabula

Slāpekļa saistīšana koku mizās, tās apstrādājot ar 20 % amonjaka ūdens šķīdumu un oksidētāju H₂O₂ (apstrādes laiks 24 h)

Koku suga	vakuumā		atmosfērā	
	N-mizas iznākums, %	N saturs, %	N-mizas iznākums, %	N saturs, %
Priede	46	1,31	47	0,89
Egle	50	0,89	47	0,86
Apse	58	1,13	59	0,84
Melnalksnis	55	1,46	54	1,36
Baltalksnis	51	1,01	52	0,88
Egles koksne*	96	0,25	96	0,22
Baltalkšņa koksne*	85	0,59	85	0,54

Piezīme. * Egles un baltalkšņa apļieves koksne

 maksimālais N saturs

Tātad, H₂O₂ un (NH₄)₂S₂O₈, kuru oksidējošā iedarbība ir saistīta caur aktīvo skābekli [O], amonjaka vidē destruktīvi iedarbojas uz mizas matricas aktīvo komponenti – lignīnu.

Visaugstākie ievadītā N rādītāji tika iegūti, mizu apstrādājot 20 % amonjaka šķīdumā ar amonija persulfātu attiecībā: 1 g miza : 50 ml : 0,7 g [O] (sīkāk 3.2.2. nodaļā).

3.10. tabula

Slāpekļa saistīšana koku mizā, to apstrādājot ar 20 % amonjaka ūdens šķīdumu oksidētāju klātbūtnē

NH ₃ ⁺ · H ₂ O (bez oksid.)			NH ₃ ⁺ · H ₂ O + O ₂			NH ₃ ⁺ · H ₂ O + H ₂ O ₂			NH ₃ ⁺ · H ₂ O + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		
Apstr. laiks, h	N- mizas iznāk., %	N saturs, %	Apstr. laiks, h	N- mizas iznāk., %	N saturs, %	Apstr. laiks, h	N- mizas iznāk., %	N saturs, %	Apstr. laiks, h	N- mizas iznāk., %	N saturs, %
Priede											
24	96	2,66	24	98	4,06	24	47	0,89	120	55	14,23
48	86	4,13	48	96	5,17						

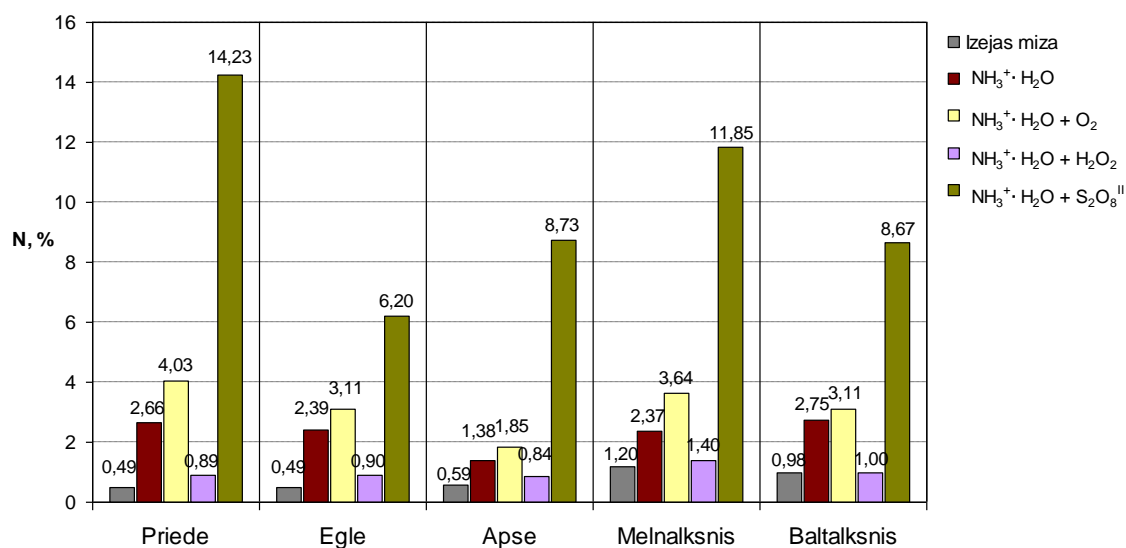
3.10. tabulas turpinājums

Egle											
24	92	2,39	24	90	3,00	24	47	0,87	120	46	9,20
48	84	2,97	48	89	3,24						
Apse											
24	80	1,38	24	79	1,58	24	59	0,84	120	52	8,73
48	73	1,63	48	79	2,01						
Melnalksnis											
24	84	2,37	24	94	3,70	24	54	1,36	120	59	11,85
48	86	3,66	48	92	4,78						
Baltalksnis											
24	84	2,75	24	78	2,71	24	52	0,98	120	37	8,67
48	77	2,80	48	76	5,02						
Egles koksne*											
24	99	0,32	24	98	0,33	24	97	0,22	120	64	7,35
48	97	0,33	48	98	0,37						
Baltalkšņa koksne*											
24	99	0,75	24	98	0,74	24	86	0,54	120	48	6,39
48	99	0,84	48	97	0,95						

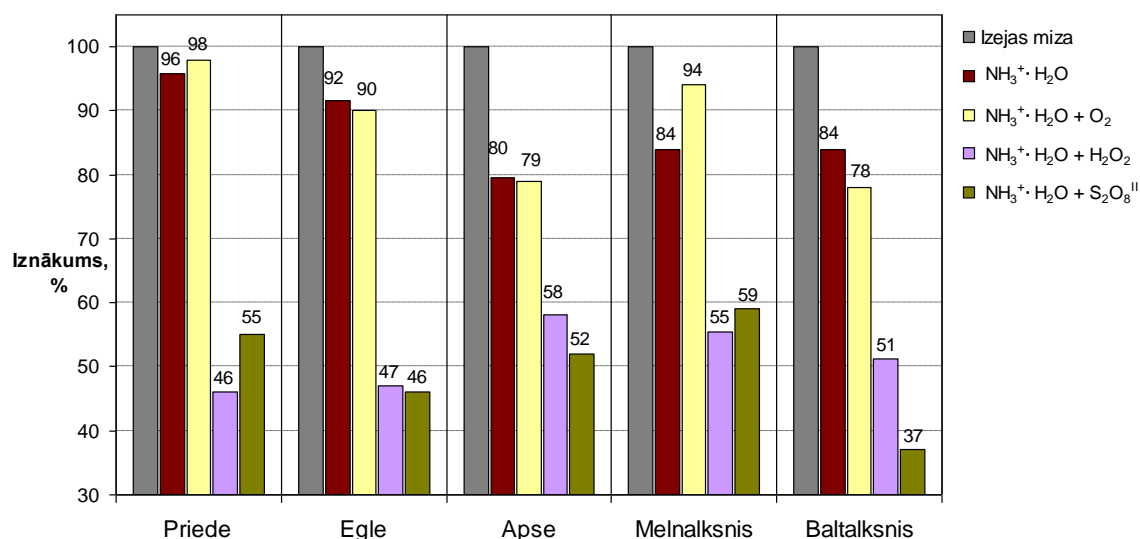
Piezīme. * Egles un baltalkšņa aplieves koksne

maksimālais N saturs

Visos gadījumos līdz ar N-fiksāciju ir novēroti mizu masas zudumi, ko, galvenokārt, veicina oksidētāja destruktīvā darbība. Vairāk tas izpaužas pēc piesūcināšanas ar H_2O_2 un izturēšanas amonjaka vidē: 49 – 54 %, pie kam atšķirības starp izturēšanu vakuumā vai pie atmosfēras spiediena nav tik izteiktas.



3.12. att. Ievadītā slāpekļa saturs atkarībā no koka sugas un oksidēšanas metodes



3.13. att. N-mizu iznākumi atkarībā no sugas un oksidēšanas metodes

Noskaidrota slāpekļa fiksācija piecos dažādu koku sugu mizu paraugos, izdarot to apstrādi ar gāzveida amonjaku bez spiediena un pielietojot dažādus oksidētājus

Apstrādājot ātraudzīgās apses hibrīda mizu amonjakālā vidē ar un bez oksidētājiem, salīdzinot ar parasto apsi, šo preparātu slāpekļa iznākumi bija zemāki, piem., apstrādājot ar oksidētāju H₂O₂ vakuumā, N saturs bija – 1,03 %, atmosfērā – 0,79 %. Arī pie citiem apstrādes režīmiem, apses hibrīda mizā ievadītā N saturs bija zemāks nekā parastai apsei. Šis ir apliecinājums, ka slāpekļis mizā mūsu apskatītajos gadījumos saistās, galvenokārt, pie lignīna komponentes, bet konkrētajā apses hibrīda mizā tā saturs ir mazāks – 32,8 % pret 42,6 %.

3.2.2. Iedarbība ar NH₃⁺·H₂O + (NH₄)₂S₂O₈

Iedarbojoties uz mizu materiālu ar NH₃⁺·H₂O + (NH₄)₂S₂O₈, labāki rezultāti (augstāks N saturs) tika sasniegti priedes un melnalkšņa mizās, 14,23 un 11,85 % attiecīgi. Oksidētāja (NH₄)₂S₂O₈ pievienošanas brīdī, šīm mizām tika novērota sasilšana, nedaudz uzputošanās (šajās mizās ir augstāks lignīna saturs). Tieši šīm mizām arī pie apstrādes ar DEEPA (skatīt 3.3. nodaļu) ir novērojami visaugstākie N rādītāji.

Skābā un neitrālā vidē fenolsavienojumi var oksidēties caur fenoksidradikāliem un hinonformām līdz oligomēriem un polimēriem. Sārmainā vidē (mūsu gadījumā ar amonjaka ūdens šķīdums + oksidētājs persulfāts) process ir maz pētīts: veidojas tumšas, polimērveidīgas, nešķīstošas vai mazšķīstošas humīnskābēm līdzīgas nogulsnes. Vienlaicīgi notiek dažu benzola gredzenu uzšķelšanās, ko pavada ogļskābes izdalīšanās, kas ir izteiktāka, ja ļauj celties temperatūrai.

Slāpekļa saistīšanās koku mizās, tās apstrādājot ar 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$
ar un bez oksidētāja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (apstrādes laiks 120 h)

Apstrādes režīms	N-mizas iznākums, %	N saturs, %
Priede		
Hidromodulis1	55	14,32
Hidromodulis2	85	10,50
Bez oksidētāja	90	1,58
Egle		
Hidromodulis1	46	9,20
Hidromodulis2	83	4,48
Bez oksidētāja	68	1,33
Apse		
Hidromodulis1	52	8,73
Hidromodulis2	64	3,33
Bez oksidētāja	75	1,32
Melnalksnis		
Hidromodulis1	59	11,85
Hidromodulis2	84	6,43
Bez oksidētāja	80	2,24
Baltalksnis		
Hidromodulis1	37	8,67
Hidromodulis2	57	6,51
Bez oksidētāja	59	1,45
Egles koksne*		
Hidromodulis1	64	7,35
Hidromodulis2	84	5,16
Bez oksidētāja	99	0,49
Baltakšņa koksne*		
Hidromodulis1	48	6,39
Hidromodulis2	76	4,70
Bez oksidētāja	93	0,75

Piezīme. * Egles un baltakšņa aplieves koksne

Hidromodulis1 1 g : 50 ml 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$: 7,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

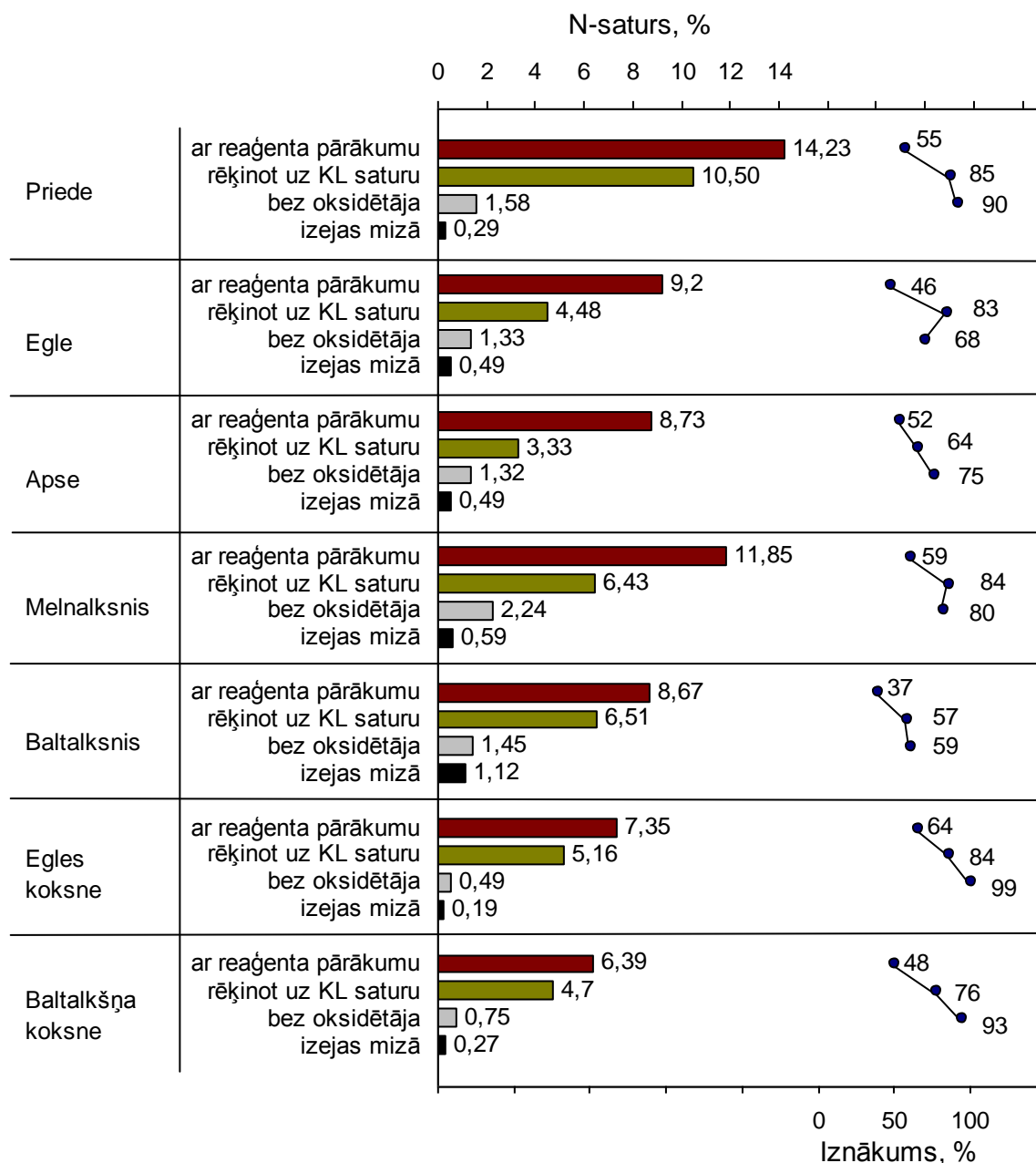
Hidromodulis2 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ un $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ņemts rēķinot uz KL saturu paraugā

maksimālais N saturs

Tika pētītas arī reaģentu daudzuma samazināšanas iespējas. Agrāk noteiktie reaģentu daudzumi ņemti uz 1 g „tīra” lignīna, tāpēc, apstrādājot 1 g mizas ar atbilstošo oksidētāja daudzumu, tas ir ar pārākumu un tā pietiek arī citu, mazmolekulāro fenolu aminēšanai mizā.

Reaģentu daudzums, kas precīzi aprēķināts pret Klāsona lignīna (KL) saturs mizā, atbilst hidromodulim 2. Konstatēja, ka pēc šādas apstrādes N saturs mizā samazinās, bet mizu iznākumi pieaug.

Kopumā apskatot sistēmas $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ + oksidētājs rezultātus 3.13., 3.14. un 3.15. attēlos, redzams, ka tajā notiek vislabākā slāpekļa fiksācija un arī iegūtā polimēra iznākumi ir visoptimālākie.



3.14. att. Shematiska slāpekļa saturs un iznākuma saistība, mizas apstrādājot ar persulfātu amonjakālā vidē

Elementsastāva salīdzinājums izejas un ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ un oksidētāju $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ apstrādātajās mizās

Elements	Izejas, %	Hidromodulis 1, %	Hidromodulis 2, %
Priede			
N	0,29	14,32	10,50
C	56,9	49,8	51,1
H	6,00	5,81	5,64
O	36,8	30,1	32,8
C/N		3,47	4,77
Egle			
N	0,49	9,20	4,48
C	51,7	47,8	49,9
H	6,13	5,62	5,60
O	41,7	37,4	40,0
C/N		5,18	11,04
Apse			
N	0,49	8,73	3,33
C	52,5	50,5	52,3
H	6,49	6,12	6,61
O	40,5	34,7	37,8
C/N		5,78	15,69
Melnalksnis			
N	0,59	11,85	6,43
C	51,8	49,0	52,5
H	6,01	6,94	6,88
O	41,6	32,2	34,2
C/N		4,19	8,16
Baltalksnis			
N	1,12	8,67	6,51
C	52,1	50,0	48,9
H	6,22	6,14	6,88
O	40,6	35,2	37,7
C/N		5,93	7,52
Egles koksne*			
N	0,19	7,31	5,16
C	49,3	46,4	48,7
H	6,01	5,64	5,95
O	44,5	40,7	40,2
C/N		6,21	9,43
Baltalkšņa koksne*			
N	0,27	6,38	4,68
C	49,8	45,4	47,9
H	5,93	5,79	6,23
O	44,0	42,4	41,2
C/N		7,11	10,01

Piezīme. * Egles un baltalkšņa aplievis koksne

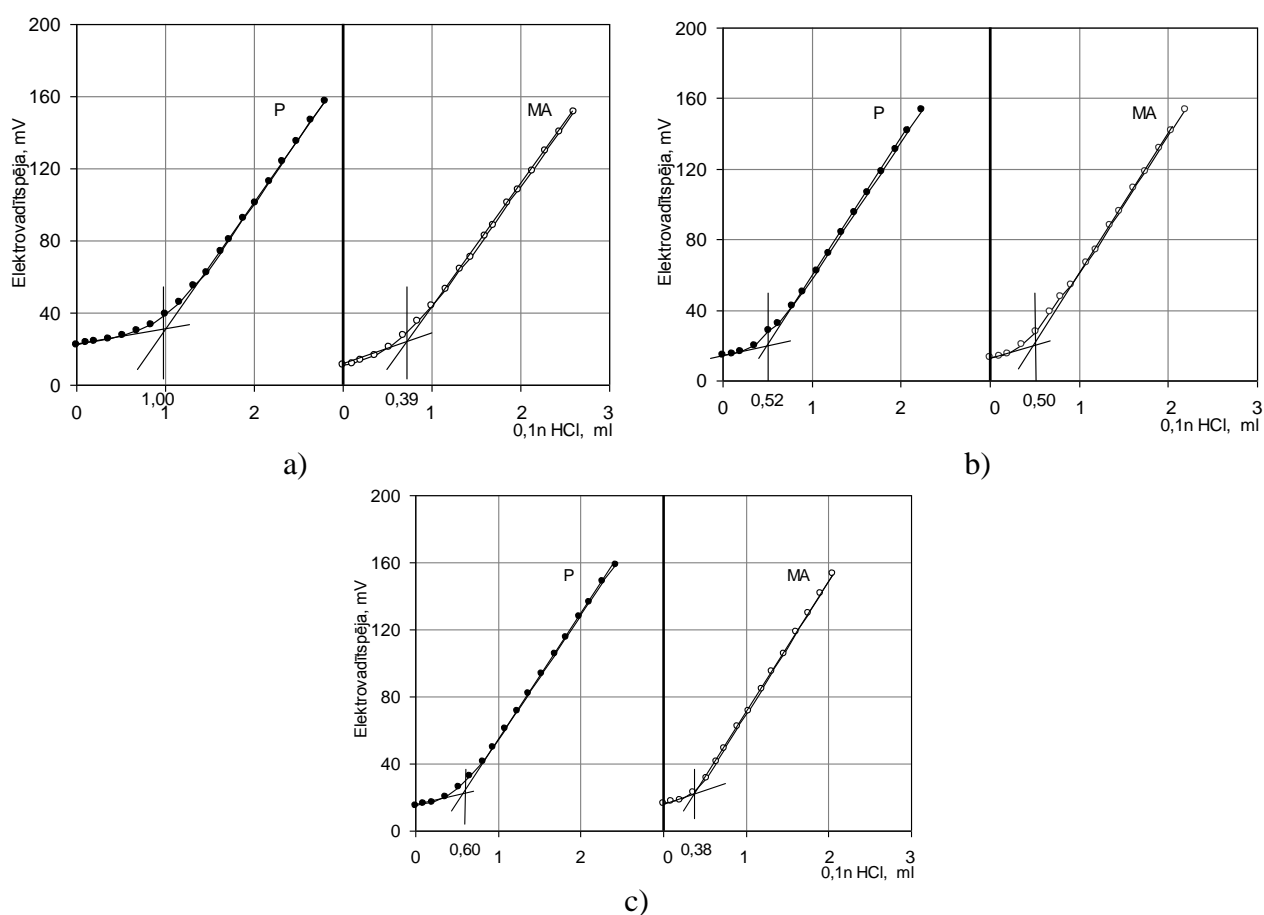
Hidromodulis1 – 1 g : 50 ml 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$: 7,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Hidromodulis2 – 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ un $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ņemts rēķinot uz KL saturu paraugā

Ja dažādām koksnes sugām elementu – C, H un O – saturs ir līdzīgs, tad katrai koku sugas mizai tas ir atšķirīgs. Tabulā 3.12. ir redzamas, ka mizu materiālos N saturs palielināšanās notiek galvenokārt uz O rēķina, mazāk uz H.

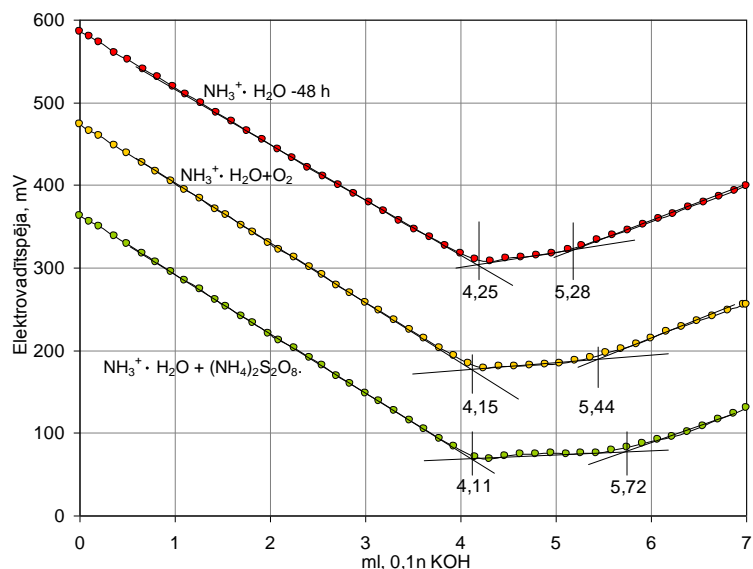
Salīdzinot abu hidromoduļu eksperimentus, saistītā slāpekļa starpība ir attiecināma uz daudzveidīgo fenolu tipa savienojumu un lignīnu vienlaicīgu aminēšanos, kurai optimālākos apstākļus nodrošina hidromoduļa 1 pielietojums.

Amīnu tiešā konduktometriskā titrēšana ar dažādām oksidējošām amonolīzes metodēm 3.15. att. parāda, kādu daļu no mizā ievadītā N ar konkrēto metodi sastāda amīnu funkcija. Priedes un melnalkšņa mizām sistēmā $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ tās ir visvairāk. Sistēmā $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ maksimālo slāpekļa saturu sastāda cits N-saistības veids. Metodika: iesvars + 30 ml H_2O ; titrē ar 0,1n HCl (titrē tieši amīnu funkciju).

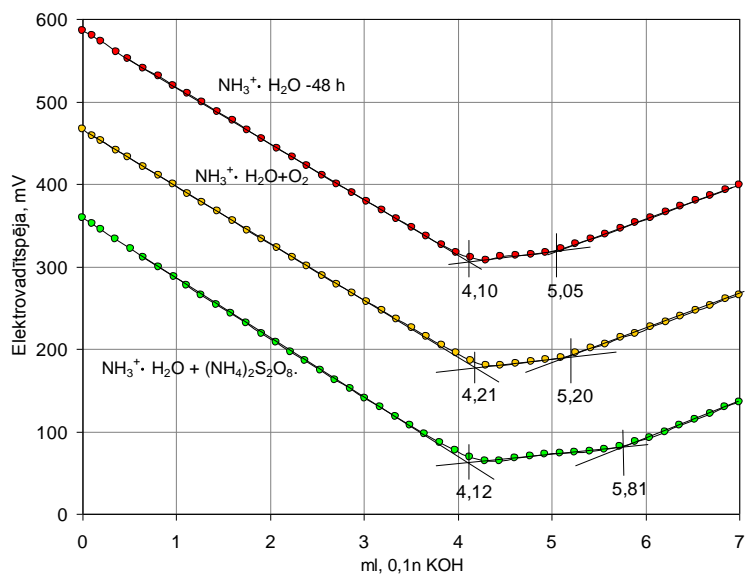


3.15. att. Amīnu tiešā konduktometriskā titrēšana ar dažādām oksidējošām amonolīzes metodēm apstrādātās priedes un melnalkšņa mizās: a) $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, b) $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ 48 h, c) $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Abu mizu apgrieztās titrēšanas līknes (3.17. un 3.18. att.) parāda, ka maigākos oksidēšanas apstākļos ($\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ vide un $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) mizā saistās const. N amīnu funkcijas veidā. Spēcīgāka oksidētāja – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ gadījumā, piem., melnalkšņa mizā, parādās augstāks šīs funkcijas saturs (kā daļa no citiem N-saistības veidiem).



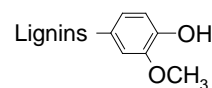
3.16. att. Amīnu konduktometriskās titrēšanas (apgrieztā) ar dažādām oksidējošās amonolīzes metodēm apstrādātajās priedes mizās



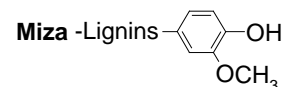
3.17. att. Amīnu konduktometriskās titrēšanas (apgrieztā) ar dažādām oksidējošās amonolīzes metodēm apstrādātajās melnalkšņa mizās

3.3. Dezoksiaminēšana – aminēšana ar dietilepoksipropilamīnu (DEEPA)

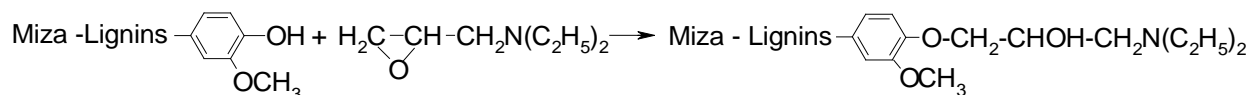
Lignīna oksialkilēšanai ar N,N-dietilepoksipropilamīnu (DEEPA)



reakcija piemērota un pilnveidota lignīna aminēšanai mizās



kur aktīvā aminēšanas komponente DEEPA reaģē pēc šādas shēmas:



un ir novērota laba korelācija starp fenolu tipa hidroksigrupu saturu izejas materiālā un N saturu no tiem iegūtajos aminosavienojumos.

Metodika tika atstrādāta ņemot vērā 2 galvenos aspektus:

1) Koku mizas satur procentuāli daudz lignīna – no 36 – 51 %, (fenoliskas dabas lielmolekulārs savienojums).

2) Lai neizšķīdinātu neligniniskos mizu fenolus aminēšanas gaitā, metodē jāievieš korekcijas: aktīvā komponente DEEPA jāatdala no sārmainā sintēzes maisījuma [122].

Modificēšanai ņemtās aktīvās komponentes daudzumu var precīzi aprēķināt pēc Klāsona lignīna satura mizā, taču reāli aminēties spējīgi ir arī mazmolekulārie, mizas sastāvā esošie fenoli. Tie var palielināt mizā ievadāmā N bilanci un produkta iznākumu. Tāpēc mizu aminēšanai pielietoja hidromoduli, kur aktīvā komponente DEEPA ņemta ar pārākumu: 1 g miza : 1,5 ml DEEPA : 15 ml H₂O.

Salīdzināšanai veikta arī mizu aminēšana pēc lignīnam izstrādātās metodikas, kad uz mizu iedarbojas ar sārmaino aminējošo sintēzes maisījumu [121]. Meklējot optimālo aminēšanas režīmu, pie kura N saturs un aminētā produkta iznākums būtu visaugstākais, bija mēģinājumi reakciju veikt arī pie zemākām temperatūrām, piem. + 50°C, bet šajā gadījumā bija nepieciešams ilgāks reakcijas laiks – 2 stundas. Savukārt, palielinot DEEPA daudzumu > 1,5 ml DEEPA : 1 g lignīna, N saturs nepalielinājās, un tika novērota pat produkta iznākuma samazināšanās [121].

Slāpekļa saistīšanās koku mizās, to apstrādājot ar DEEPA

Koku suga	ar aminējošo sintēzes maisījumu		aktīvā komponente DEEPA			
			ar DEEPA pārākumu		rēķinot uz KL saturu paraugā	
	N-mizas iznākums, %	N saturs, %	N-mizas iznākums, %	N saturs, %	N-mizas iznākums, %	N saturs, %
Priede	76	3,04	135	3,84	123	3,17
Egle	52	1,83	101	3,10	95	2,26
Apse	50	1,32	85	2,11	84	1,68
Melnalksnis	55	1,66	134	3,58	110	2,94
Baltalksnis	57	1,37	92	2,61	89	2,33
Egles koksne*	99	0,57	99	0,52	97	0,43
Baltalkšņa koksne*	98	0,62	98	0,85	97	0,73

Piezīme. * Egles un baltalkšņa aplieves koksne
maksimālais N saturs

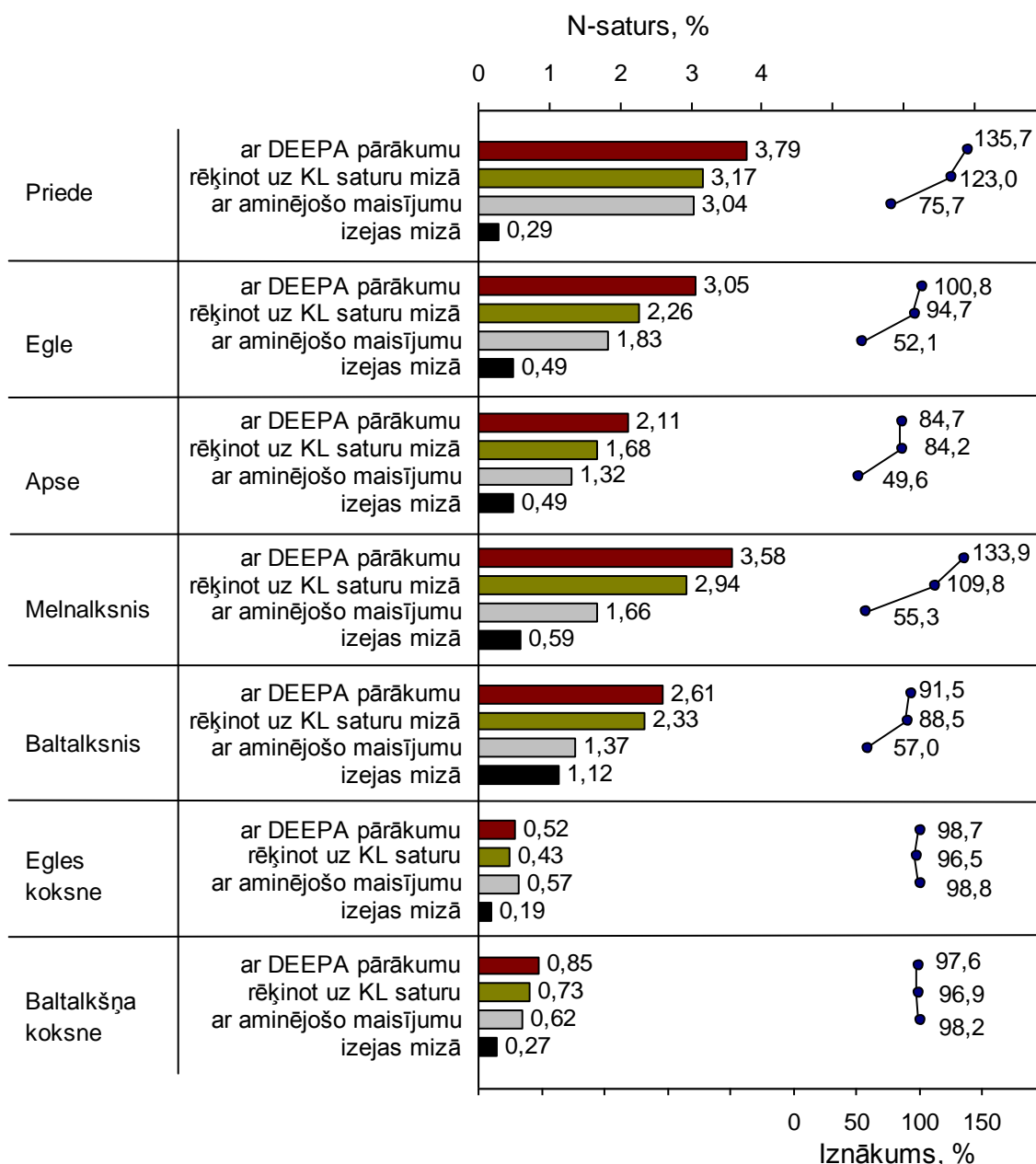
Kad uz mizu iedarbojās ar sārmaino aminējošo sintēzes maisījumu, bija vērojami iznākuma svara zudumi – no 76 % līdz 50 %. Arī ievadītā slāpekļa satura vērtības bija zemas. Tika atrasts piemērotāks mizu aminēšanas ar DEEPA paņēmieni, izdalot aktīvo komponenti no sintēzes maisījuma un apstrādājot mizas ar aminējošās komponentes DEEPA pārākumu. Kā redzams 3.13. tabulā, iznākumi vairumā gadījumos ievērojami palielinās.

Ņemot konkrētu DEEPA daudzumu 1,5 ml un variējot tā attiecību pret H₂O vidi, t.i. miza : DEEPA : H₂O = 1 : 1,5 : 10, pie mazāka reaģenta atšķaidījuma rezultāti tomēr bija nedaudz zemāki (priede = 3,79 %, egle = 3,05 %, apse = 1,97 %, melnalksnis = 3,45 %, baltalksnis = 2,57 %), jo aminējošais maisījums nebija pietiekamā daudzumā, lai apstrādes procesā mizu materiāls pilnībā atrastos šķīdumā.

Ar DEEPA aminētas priedes mizu mulčas sagatavošanā pētīta mizas daļiņu izmēru ietekme uz piesaistītā N daudzumu: ievērojami pieaugot daļiņu izmēriem, ievadītā N daudzums krītas: no 3,84 % (ar izmēru < 1 mm), līdz 3,35 % (2 – 5 mm), un 2,9 % (5 – 7 mm). Paredzēts šo pētījumu turpināt, palielinot apstrādes ilgumu.

Apses hibrīda mizai arī pēc apstrādes ar DEEPA, kur aktīvā komponente ņemta ar pārākumu: 1,5 ml DEEPA : 15 ml H₂O, ievadītā slāpekļa saturs bija tikai 1,36 %, salīdzinot ar parastās apses mizu – 2,11 %, jo atšķirīgi ir arī lignīna saturu mizās.

Modificēšanas rezultāti pielietojot dažādas metodikas koksne un mizā diagrammā norāda uz lielajām galveno rādītāju atšķirībām: aminētā produktu iznākumu un ievadītā N saturu. Koksne rezultāti ir zemāki, bet stabilāki.



3.18. att. Slāpekļa saturs un aminēto mizu iznākumi, apstrādājot ar DEEPA (salīdzinājums ar koksni)

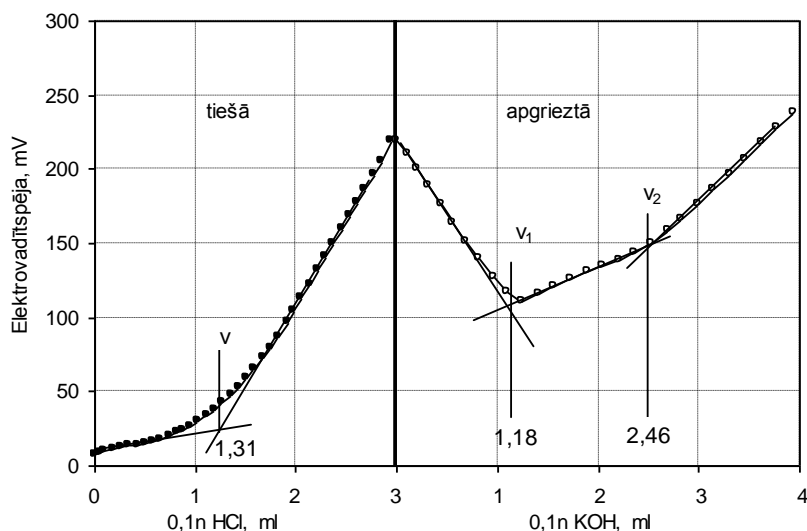
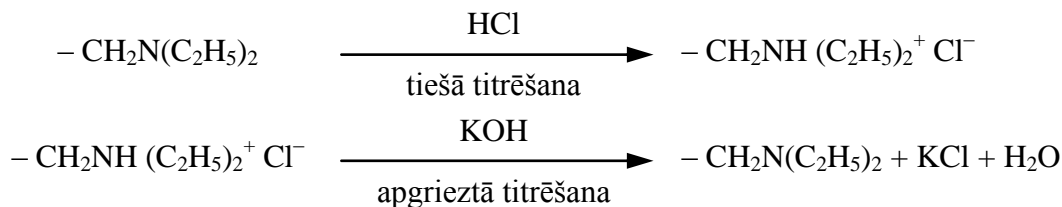
Diagrammā atspoguļotie rādītāji uzskatāmi demonstrē, ka mizu komplicētais sastāvs ar ekstraktvielu bagātību prasa ieviest korekcijas esošajās metodikās un izstrādāt jaunas gan to ķīmiskai analīzei gan modificēšanai.

Kā redzams no tabulas 3.14. par slāpekļa fiksāciju mizu materiālā ar N,N-dietilepoksi-propilamīnu. Līdz ar N saturu mainās arī C, H un O, līdz ar to aminēšanās ar DEEPA rezultātā mizā var ievadīt plašu N saturošu funkcionālo grupu gammu: amīdu, imīdu, imīnu, amonija, nitrilu veidā.

Elementsastāva salīdzinājums izejas un ar DEEPA apstrādātajās mizās

Elements	Izejas, %	Ar aminējošo sintēzes maisījumu, %	Aktīvā komponente DEEPA	
			ar DEEPA pārākumu, %	rēķinot uz KL saturu paraugā, %
Priede				
N	0,29	3,04	3,84	3,17
C	56,9	53,9	60,4	59,7
H	6,00	6,01	7,80	7,39
O	34,4	36,3	28,0	27,3
Egle				
N	0,49	1,83	2,90	2,26
C	51,7	51,6	55,0	54,0
H	6,13	5,96	7,28	6,88
O	39,4	38,4	34,9	34,6
Apse				
N	0,49	1,32	1,97	1,68
C	52,5	51,3	55,3	54,9
H	6,49	5,69	7,26	7,05
O	38,3	39,6	35,4	34,2
Melnalksnis				
N	0,59	1,66	3,45	2,94
C	51,8	52,5	58,3	57,3
H	6,01	5,58	7,35	7,01
O	36,3	38,2	30,8	29,9
Baltalksnis				
N	1,12	1,37	2,57	2,33
C	52,1	51,2	55,7	55,3
H	6,22	5,34	7,20	7,09
O	37,6	39,9	34,5	32,7
Egles koksne*				
N	0,19	0,57	0,52	0,43
C	49,3	50,0	50,5	50,3
H	6,01	6,34	6,17	6,15
O	44,3	40,9	42,7	42,9
Baltalkšņa koksne*				
N	0,27	0,62	0,89	0,73
C	49,8	48,6	49,7	49,5
H	5,93	6,43	6,02	5,73
O	43,7	42,3	43,0	43,7

Aminogrupu klātbūtne ar dietilepoksipropilamīnu apstrādātos lignīna preparātos ir pierādāma ar konduktometriskās titrēšanas palīdzību, kad uz tiešās un apgrieztās titrēšanas līknēm (skat. 3.19. att.) redzams aminogrupas titrēšanās apgabals saskaņā ar notiekošajām reakcijām [121]:



3.19. att. Ar DEEPA aminētas priedes mizas tiešā un apgrieztā titrēšana (pārējās mizu titrēšanas līknes skatīt pielikumā 2)

$$[\text{N}]_{\text{tiešā}} = \frac{v \cdot N_{\text{ekv}} \cdot 0,1}{m} \cdot 100 \% \quad (3.2.)$$

$$[\text{N}]_{\text{apgr.}} = \frac{(v_2 - v_1) \cdot N_{\text{ekv}} \cdot 0,1}{m} \cdot 100 \% \quad (3.3.)$$

$$[\text{N}]_{\text{vid.}} = \frac{[\text{N}]_{\text{tiešā}} + [\text{N}]_{\text{apgr.}}}{2} \quad (3.4.)$$

kur: v – 0,1 n HCl, ml

m – parauga iesvars, mg

N_{ekv} – N ekvivalents = 14

$$[\text{N}]_{\text{tiešā}} = \frac{1,31 \cdot 14 \cdot 0,1}{100,2} \cdot 100 \% = 1,83 \%$$

$$[\text{N}]_{\text{apgr.}} = \frac{(2,46 - 1,18) \cdot 14 \cdot 0,1}{100,2} \cdot 100 \% = 1,79 \%$$

$$[\text{N}]_{\text{vid.}} = \frac{1,83 + 1,79}{2} = 1,81 \%$$

No mizas neizdalītais lignīns, apstrādāts ar DEEPA, saistībā ar citām komponentām atrodas apgrūtinātā stāvoklī, tāpēc titrēšanas līknes nav tik akurātas. Līknēs redzamais plato raksturo aminogrupu titrēšanās apgabalu. Pēc tā aprēķinātais amīnu slāpekļis nesakrīt ar kopējo noteikto elementslāpekli, tātad ne viss N ir saistīts amīnu grupas veidā.

3.15. tabula

Ar DEEPA ievadītā slāpekļa sadalījums mizas paraugos

Koku suga	N kop. elem., %	N amīnu titrējot			N citā formā, %	OH _{fen} (ar hemosorb.), %	OH _{fen} (aprēķ. pēc N kopējā)*, %	OH _{fen} (aprēķ. pēc N amīnu)*, %
		tiešā, %	apgr., %	vid., %				
1	2	3	4	5	2-5	6	7	8
Priede	3,84	1,83	1,79	1,81	2,03	4,70	4,68	2,20
Egle	3,10	1,28	1,51	1,40	1,70	3,94	3,78	1,00
Apse	2,11	0,81	0,81	0,81	1,30	2,77	2,57	0,98
Melnalksnis	3,58	1,67	1,88	1,77	1,81	4,30	4,36	2,21
Baltalksnis	2,61	0,86	1,12	0,99	1,62	4,49	3,18	1,20

Piezīme: * N = 1,4 [OH] / 1,7 + 0,129 [OH]

$$\text{jeb } [\text{OH}]^* = \frac{1,7 [\text{N}]}{1,4 - 0,129[\text{N}]} (\%) \quad [120] \quad (3.5.)$$

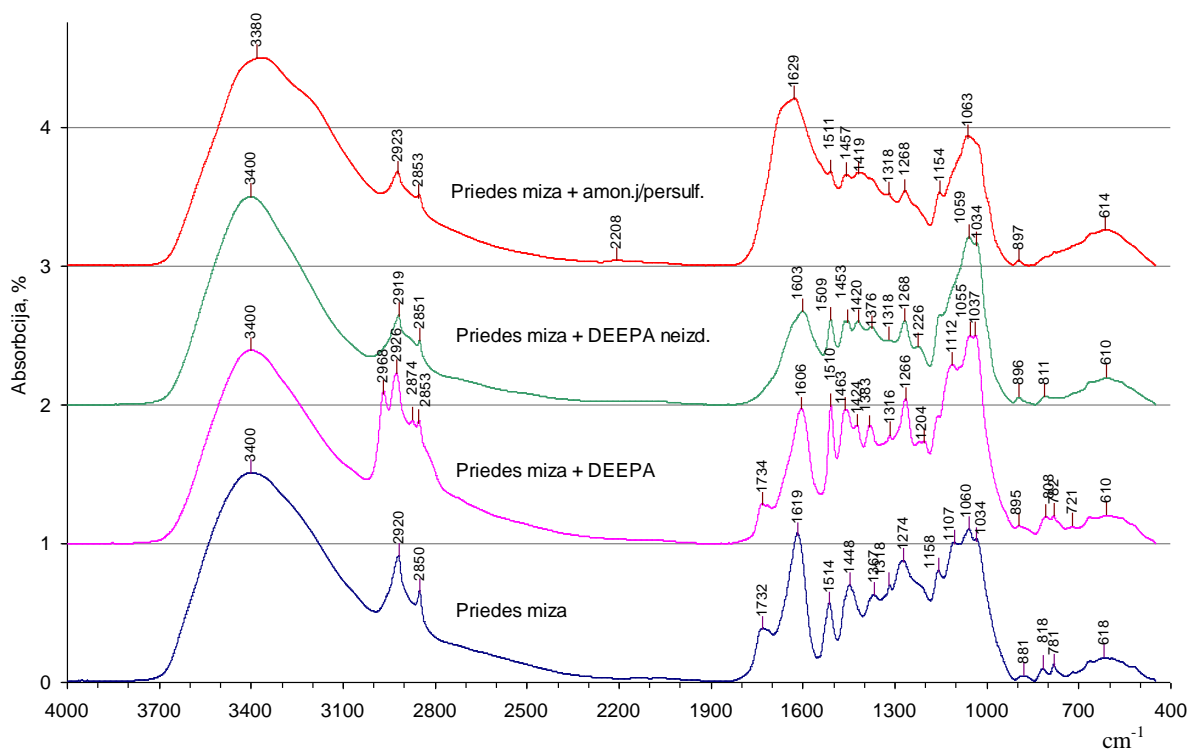
Tīru lignīnu gadījumā pastāv laba korelācija starp

$$[\text{OH}]^* = \frac{1,7 \cdot [0,0181] \cdot 100}{1,4 - 0,129 \cdot [0,0181]} = \frac{3,077}{1,3977} = 2,20 \% \text{ (pēc N amīnu)} \quad (3.6.)$$

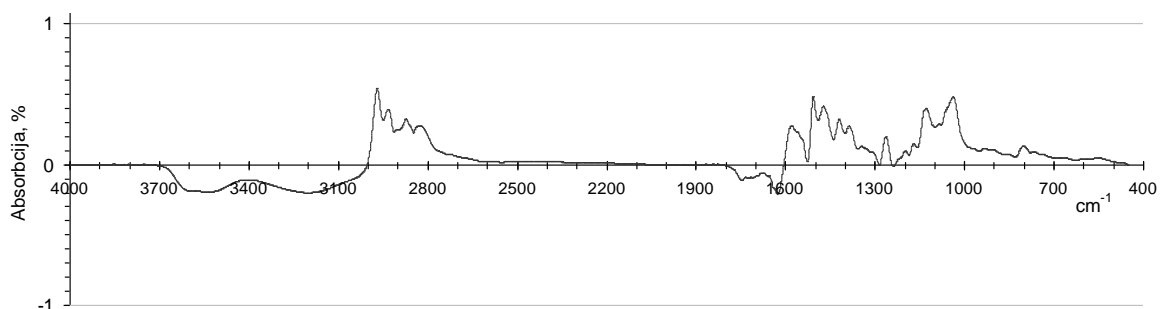
$$[\text{OH}]^* = \frac{1,7 \cdot [3,84/100]}{1,4 - 0,129 \cdot [0,0384]} = 4,68 \% \text{ (pēc N kopējā)} \quad (3.7.)$$

3.15. tabulas rezultāti (6. un 7. aile) norāda uz labu sakritību starp fenolu tipa hidroksigrupu saturu izejas mizās (6. aile) kas noteikts eksperimentāli ar hemosorbcijas metodi un teorētiski aprēķināto OH_{fen} (7. aile) pēc mizās ievadītā kopējā N satura (no 2. ailes). Zinot, ka ar DEEPA reaģē galvenokārt fenolu tipa hidroksigrupas un zinot to saturu mizas lignīnā, var aprēķināt citā formā fenolos ievadīto N.

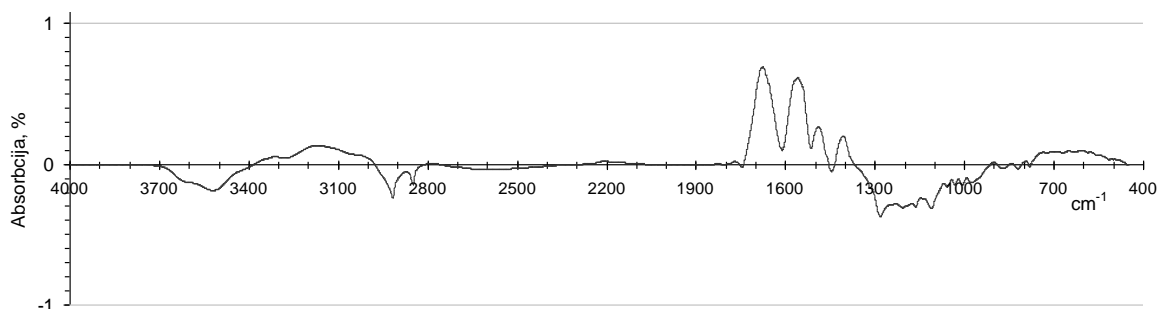
FTIR uzņemtie spektri ar dažādām modificēšanas metodēm apstrādātām mizām parāda izmaiņas iegūtajos preparātos (3.20. – 3.21. att. priedes mizai. Pārejās mizu un koksnes FTIR spektrus skatīt pielikumā 3). FTIR attēlos redzams, ka spektru galvenās nobīdes un izmaiņas ir rajonos 3000 – 2800 cm⁻¹ un 1800 – 850 cm⁻¹.



3.20. att. Priedes mizas FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam



3.21. att. Ar DEEPA modificētas priedes mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas priedes mizu



3.22. att. Ar amonjaku / persulfātu modificētas priedes mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas priedes mizu.

Pārejās mizu un koksnes FTIR spektrus skatīt pielikumā 3.

Dietilaminooksipropoksigrupas klātbūtni aminētajās mizās novēro ar jaunu pīķu parādīšanos $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ rajonā (C–H saišu svārstību josla), kas raksturīgi metil-, metilēngrupām, kuras ietilpst propil- un etil- aizvietotajos. Aplūkojot modificētu priedes mizu un salīdzinot to ar nemodificēta parauga spektru, redzams, ka ar DEEPA maisījumu apstrādātajā parauga spektrā, kā arī amooksidēšanas ar persulfātu paraugā vairs neuzrādās C=O svārstībām atbilstošā intensitāte $\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ rajonā. Uzskatām, ka šī daļa attiecas uz šķīstošajiem, aminētajiem savienojumiem, kurus aminētais produkts vienkārši vairs nesatur. Analoga aina novērojama arī modificētu koksnes paraugu spektros (skatīt pielikumu 3).

Visu mizu paraugos, kas apstrādāti ar amonjaka ūdens šķīdumu / persulfātu apstrādātajos raksturīgs lignīna gvajakola struktūru absorbcijas intensitātes kritums pie $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$, kas oksidatīvajā amonolīzē saistās ar jaunas N heterocikla izveidošanos demetoksilēšanās rezultātā. Arī autors [108] novērojis šādas sakarības.

Salīdzinot izejas un modificētas egles un baltalkšņa koksnes spektru joslas $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ rajonā, nav novērojamas pīķu izmaiņas vai nobīdes. Nozīmīgs absorbcijas intensitātes kritums ir novērojams ar amonjaka ūdens šķīdumu un persulfātu modificētajā egles koksnes paraugā pie 1300 cm^{-1} .

FTIR spektri parāda, ka modifikācijas rezultātā pazudušas *dažas* lignīnam raksturīgās klasiskās absorbcijas joslas, taču to vietā parādās aminētu lignīnu spektru plašas joslas $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ un $1700 - 600 \text{ cm}^{-1}$ apgalā (ar vāji izteiktiem maksimumiem), kas raksturīgas heterocikliskiem savienojumiem.

3.4. Polifenolu un tannīnu N – atvasinājumi

Tannīni ir bagāti ar $-\text{OH}_{\text{fen}}$ grupām, kuras, kā jau esam agrāk parādījuši, ir reaktīvās grupas N-funkciju veidošanā. Tannīni paši par sevi ir fizioloģiski aktīvi savienojumi, ar ārstnieciskām īpašībām. Iespējams to aminoatvasinājumi, līdzīgi „Deapolīnam” no lignīna, var uzrādīt paaugstinātu aktivitāti kā enterosorbenti [2, 3].

Ekstrahējot melnalkšņa mizu ar karstu ūdeni un palielinot ekstrakcijas laiku no 3 uz 6 stundām, iegūtā ūdens ekstrakta iznākums īpaši nemainās [125]. Lielākā daļa tannīnu aiziet šķīdumā procesa sākumā, ar laiku šķīdumā pāriet arvien mazāk un mazāk vielu līdz brīdim, kad tālāka ekstrahēšana kļūst nelietderīga (iznākums palielinās nenozīmīgi). Arī pieredze rāda, ka vairāk vai mazāk nozīmīgs iznākuma pieaugums notiek tikai pirmajās 6 stundās [126]. Ar dažādiem ekstrakcijas režīmiem izdalīto preparātu iznākumi no egles un melnalkšņa mizas, kā arī analīžu rezultāti apkopoti 3.16. tabulā.

Dažādos ekstrakcijas režīmos no mizām izdalīto polifenolu iznākumi un to raksturojums

Ekstrakcijas režīms	Polifenolu ekstrakts			Klāsona lignīns nešķīstošajā daļā jeb atlikumā pēc ekstrakcijas %
	Iznākums, %	OCH ₃ , %	Tannīni, %	
Egle				
H ₂ O-100°C-3 h	37,4	2,00	36,2	32,63
1 % NaOH-25°C-1 h	38,8	1,58	30,9	29,11
1 % NaOH-100°C-1 h	39,5	0,84	29,2	30,03
Melnalksnis				
H ₂ O-100°C-3 h	22,3	1,51	19,2	49,73
1 % NaOH-25°C-1 h	30,1	0,93	26,1	49,94
1 % NaOH-100°C-1 h	33,4	1,21	36,1	49,84

Tabulas 3.16. rezultāti parāda, ka polifenolus no mizām var vienlīdz labi izekstrahēt ar neitrālu šķīdinātāju – vārot mizas ar k.H₂O 3 stundas, vai ar 1 % sārmu, apstrādājot mizas 1 h 100°C temperatūrā. 1 % sārms ir efektīvs šķīdinātājs polifenolu izdalīšanai, jo praktiski jau 1 h laikā istabas temperatūrā (maisīšana un N₂ plūsma) izdodas izdalīt no mizas visus polifenolus.

Daudzās rūpnieciski izmantojamās mizās tannīnu jeb miecvielu saturs parasti ir robežās no 10 – 20 % [127].

Ar dažādiem paņēmieniem (skat. 3.17. tabulu) izekstrahētais polifenolu ekstrakts prezentē to pašu ķīmisko sastāvu. Uz to norāda vienāda N saturs ar DEEPA aminētajās frakcijās, kā arī līdzīgie iznākumi.

Slāpekļa saistīšana mizu polifenolos, tos apstrādājot ar DEEPA

Ekstrakcijas režīms	Polifenolu ekstrakts		Nešķīstošā daļa jeb atlikums pēc ekstrakcijas	
	Aminētais iznākums, %	N kopējais, %	Aminētais iznākums, %	N kopējais, %
1	2	3	4	5
Egle				
H ₂ O-100°C-3 h	98,9	4,08	103,3	1,35
1 % NaOH-25°C-1 h	98,3	3,95	102,8	1,37
1 % NaOH-100°C-1 h	97,9	3,79	100,6	1,22
Melnalksnis				
H ₂ O-100°C-3 h	99,6	4,74	108,1	2,94
1 % NaOH-25°C-1 h	99,4	4,96	105,3	2,72
1 % NaOH-100°C-1 h	99,1	4,80	111,1	2,55

Amīnu titrēšana ar DEEPA apstrādātajos mizu polifenolu ekstraktos

Ekstrakcijas režīms	N kopējais, %	N amīnu titrējot	
		tiešā, %	apgrieztā, %
1	2	3	4
Egle			
H ₂ O-100°C-3 h	4,08	3,42	4,56
1 % NaOH-25°C-1 h	3,95	2,41	3,75
1 % NaOH-100°C-1 h	3,79	2,18	4,56
Melnalksnis			
H ₂ O-100°C-3 h	4,74	3,36	4,79
1 % NaOH-25°C-1 h	4,96	2,46	3,50
1 % NaOH-100°C-1 h	4,80	2,07	3,70

3.18. tabulas rezultāti parāda:

1) Ka ar konduktometriskās titrēšanas metodi, var noteikt amīnu veidā saistīto N ar DEEPA apstrādātajos mizu ūdens un sārma ekstraktos, pie kam „tiešajā” titrēšanā (ūdens vide) aminogrupu disociācija ir vāja, un to notitrēšana nenotiek kvantitatīvi, „atpakaļtitrēšanā” – izveidojusies amīnu sāls forma atbrīvo ekvivalentu HCl daudzumu, kas precīzāk atspoguļojas titrēšanas līknēs (3.23. att) un rezultātos. Turpmāk citus aminētu mizu (izejas mizu ~ 100,0 mg) preparātus apstrādā ar fiksētu daudzumu (5,0 ml) 0,1 n HCl, periodiski apmaisot un atstāj uz 24 stundām; izveidojušos sāls formu attitrē ar 0,1 n KOH (3.24. att. – aminēto atlikumu titrēšana).

2) Egles un melnalkšņa ūdens ekstraktos gandrīz viss aminēšanā ievadītais slāpekļis ir saistīts amīnu funkcijas veidā (tab. 3.18. aile 2. un 4.); melnalkšņa mizas sārma ekstraktos ievadītajam slāpeklim var būt arī citi N saistības veidi.

3) Pēc kopējā ievadītā N satura redzams, ka aminētie sārma un ūdens ekstrakti satur ievērojamu daudzumu aminēties spējīgus, nelignīniskas dabas fenolu tipa savienojumus; sārma ekstrakti varētu saturēt arī nedaudz aminēta lignīna komponenti.

4) Ja salīdzina 3.18. un 3.19. tabulas rezultātus, redzams, ka N kopējais aminētos karsta ūdens un 1 % NaOH ekstraktos ir vairākas reizes lielāks par N kopējo aminētajā atlikumā, kas apstiprina polifenolu klātbūtni ekstraktos.

5) Gan H₂O, gan sārms paaugstinātā temperatūrā ir vienlīdz labs fenolu tipa savienojumu ekstragents, uz ko norāda stablais N saturs iegūtajos aminētajos ekstraktos un atlikumos.

Slāpekļa saistība ar DEEPA aminētajos mizu atlikumos

Ekstrakcijas režīms	N amīnu (ar kondukt. titrēšanu), %	N kopējais (ar element- analīzi), %	N paraugā (ar citu saistības veidu), %	KL atlikumā, %
1	2	3	4	5
Egle				
H ₂ O-100°C-3 h	1,39	1,35	0,04	32,63
1 % NaOH-25°C-1 h	1,07	1,37	0,30	29,11
1 % NaOH-100°C-1 h	0,78	1,22	0,44	30,03
Melnalksnis				
H ₂ O-100°C-3 h	1,22	2,94	1,72	49,73
1 % NaOH-25°C-1 h	1,24	2,72	1,48	49,94
1 % NaOH-100°C-1 h	1,11	2,55	1,44	49,84

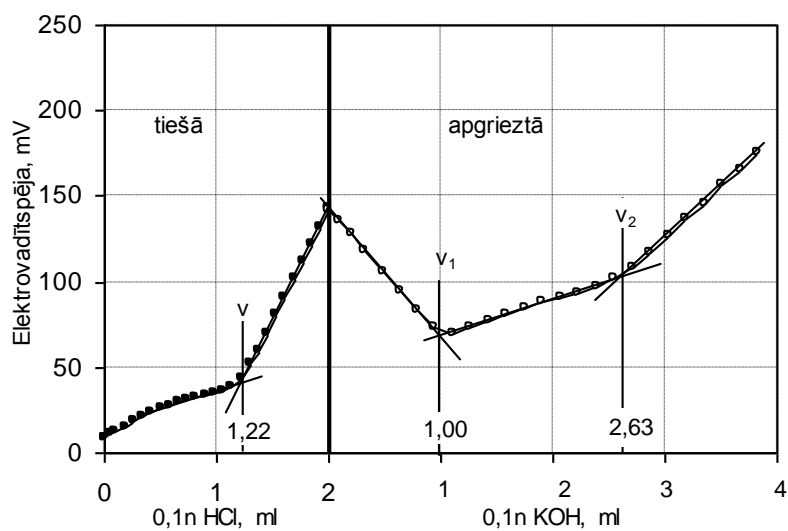
Noskaidrots, ka:

1) Gan karsts ūdens, gan 1 % NaOH ir labs polifenolu un polifenolskābju (t.sk. tannīnu) ekstragents, uz ko norāda konstantais Klāsona lignīna saturs un N kopējais atlikumā.

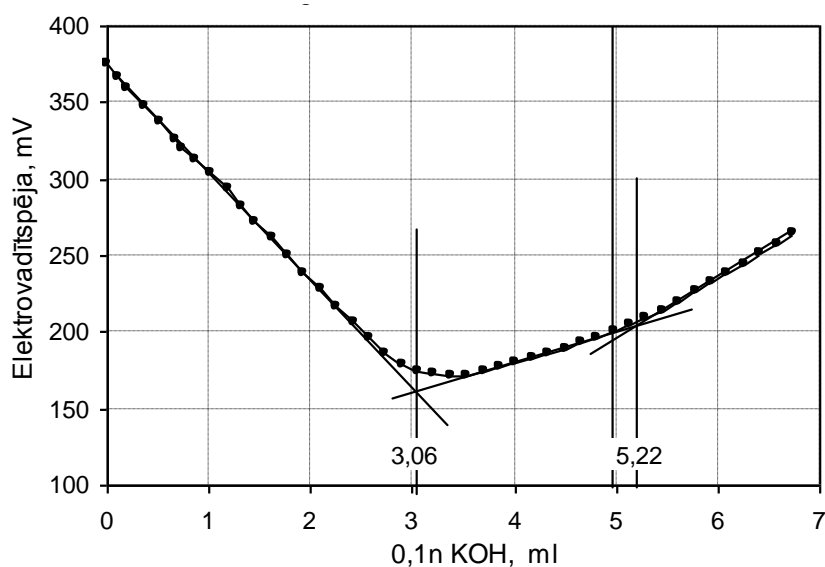
2) Atlikumu pēc ūdens un sārma ekstrakcijām veido galvenokārt lignīna komponente, kuras aminētais produkts raksturojas ar N kopējais (3. aile 3.19. tabulā).

3) Pēc ekstrahētā atlikuma apstrādes ar DEEPA ar konduktometriskās titrēšanas paņēmieni pēc $-\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ metodes (kas ir apgrieztās titrēšanas veids) titrējas amīnu veidā saistītais N.

4) Pēc N kopējais un N amīnu starpības (3. aile 3.19. tabulā) var aprēķināt, ka egles parauga aminētajā atlikumā N ir saistījies galvenokārt amīnu veidā, bet melnalkšņa atlikumā N ir arī citi N fiksācijas veidi.



3.23. att. Ar DEEPA aminētu egles mizas sārma ekstrakta 100°C-1 h (polifenolu) titrēšana (pārējās egles un melnalkšņa ūdens un sārma ekstraktu titrēšanas līknes skatīt pielikumā 4)



3.24. att. Ar DEEPA aminētu egles mizas pēc ekstrakcijas ar 1 % NaOH 100°C-1 h atlikuma titrēšanas līkne (pārējās egles un melnalkšņa ūdens un sārma atlikumu titrēšanas līknes skatīt pielikumā 4)

Elementu saturs izejas un ar DEEPA apstrādātajos mizu polifenolos un atlikumos

Ekstrakcijas režīms	Elementi	Polifenolu ekstrakts		Nešķīstošā daļa jeb atlikums pēc ekstrakcijas	
		Ekstraktā, %	Pēc apstrādes, %	Atlikumā, %	Pēc apstrādes, %
Egle					
H ₂ O-100°C-3 h	N	0,28	4,08	0,54	1,35
	C	50,8	57,9	49,3	54,2
	H	2,28	6,84	5,89	6,07
	O	46,7	31,2	44,3	38,4
1 % NaOH-25°C-1 h	N	0,40	3,95	0,38	1,37
	C	50,2	59,5	48,3	52,3
	H	2,93	7,08	5,79	6,47
	O	46,5	29,5	45,5	39,9
1 % NaOH-100°C-1 h	N	0,56	3,79	0,27	1,22
	C	48,6	57,6	48,0	52,7
	H	3,06	5,23	6,45	5,60
	O	47,8	33,4	45,3	40,5
Melnalksnis					
H ₂ O-100°C-3 h	N	0,81	4,74	2,05	2,94
	C	53,7	60,8	52,3	55,3
	H	2,20	5,80	6,39	6,67
	O	43,3	28,7	39,3	35,1
1 % NaOH-25°C-1 h	N	0,83	4,94	1,66	2,72
	C	50,8	62,2	50,9	54,8
	H	2,50	4,44	5,66	7,40
	O	45,9	28,4	41,8	35,1
1 % NaOH-100°C-1 h	N	1,04	4,80	1,18	2,55
	C	44,5	60,3	49,6	54,8
	H	2,55	5,35	5,91	6,86
	O	51,9	29,6	43,3	35,8

Elementu saturs izejas un ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ apstrādātajos
mizu polifenolos un atlikumos

Ekstrakcijas režīms	Elementi	Polifenolu ekstrakts		Nešķīstošā daļa jeb atlikums pēc ekstrakcijas	
		Ekstraktā, %	Pēc apstrādes, %	Atlikumā, %	Pēc apstrādes, %
Egle					
H ₂ O-100°C-3 h	N	0,28	19,07	0,54	6,64
	C	50,8	44,9	49,3	48,8
	H	2,28	2,84	5,89	5,67
	O	46,6	33,2	44,3	38,9
1 % NaOH-25°C-1 h	N	0,40	18,96	0,38	6,56
	C	50,2	47,6	48,3	48,8
	H	2,93	2,34	5,79	5,90
	O	46,5	31,1	45,5	38,7
1 % NaOH-100°C-1 h	N	0,56	19,27	0,27	5,71
	C	48,6	45,9	48,0	47,7
	H	3,06	2,06	6,45	6,22
	O	47,8	32,8	45,3	40,4
Melnalksnis					
H ₂ O-100°C-3 h	N	0,81	23,52	2,05	9,83
	C	53,7	43,1	52,3	50,4
	H	2,20	4,45	6,39	5,38
	O	43,3	28,9	39,3	34,4
1 % NaOH-25°C-1 h	N	0,83	20,18	1,66	8,54
	C	50,8	46,7	50,9	52,1
	H	2,50	4,79	5,66	5,13
	O	45,9	28,3	41,8	34,2
1 % NaOH-100°C-1 h	N	1,04	20,95	1,18	8,51
	C	44,5	47,2	49,7	51,7
	H	2,55	3,55	5,91	5,99
	O	51,9	28,3	43,2	33,8

3.5. Modeļeksperimenti saistībā ar N - fiksāciju mizā

Lai varētu spriest par citu polifenolu lomu mizu modificēšanā ar amīnu funkciju, viens no uzdevumiem ir atrast sakarību starp fenolu tipa hidroksigrupu saturu mizā un ievadīto N - saturu.

Pateicoties tannīnu klātbūtnēi koku mizā, tās, salīdzinot ar lignīnu, ir krietni bagātākas ar $-\text{OH}_{\text{fen}}$ grupām [15].

Fenolu tipa hidroksigrupu loma apstiprināta, pētot N – fiksācijas procesu lignīna struktūrvienības raksturojošās modeļvielās – gvajakolā, krezolā, vanilīnskābē [128]. Lai noskaidrotu OH_{fen} lomu oksidēšanas procesā sistēmā $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, izmantoti dažī tannīnus raksturojoši struktūrelementi – modeļvielas: fenols, pirokatehīns, pirogallols.

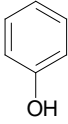
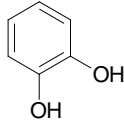
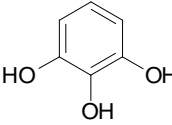
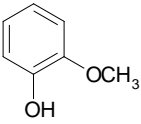
Iegūtie modificētie N – saturošie polimēri – modeļfenoli ir cietas, smalkgraudainas vielas, tumši brūnā vai melnā krāsā. Rezultāti apkopoti tabulā 3.22.

Tika pētīta slāpekļa fiksācijas dinamika pirokatehīnā atkarībā no izturēšanas laika, lietojot teorētisko oksidētāja [O] daudzumu. Pēc optimālā laika vadījās aminējot arī citas modeļvielas.

Redzams, ka pēc 5 diennakšu iedarbības pie šāda aktīvā skābekļa patēriņa N – fiksācija pirokatehīnā vairs nepieaug: tiek sasniegts 15,2 % saistītā slāpekļa ar polimērā produkta iznākumu 109,5 %. Palielinot oksidētāja daudzumu līdz 1,5 pārkumam, pie tā paša iedarbības laika tiek sasniegts gandrīz teorētiskais polimērā produkta iznākums (134,8 %) ar 28,03 % ievadītā slāpekļa saturu. Analogi tas novērojams fenola un gvajakola gadījumā. Izņēmums ir pirogallols [43]. Izdalītā polimēra elementanalīze uzrādīja mazu C saturu un stipri palielinātu S saturu (5%).

Mēģinājumi aminēt ar DEEPA nedeļa labus rezultātus: pēc reakcijas ar DEEPA, modeļvielu maisījumi bija eļļainas viskozas masas, kuru tālāka apstrāde nebija iespējama.

Modeļfenolu oksidēšana ar $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ vidē

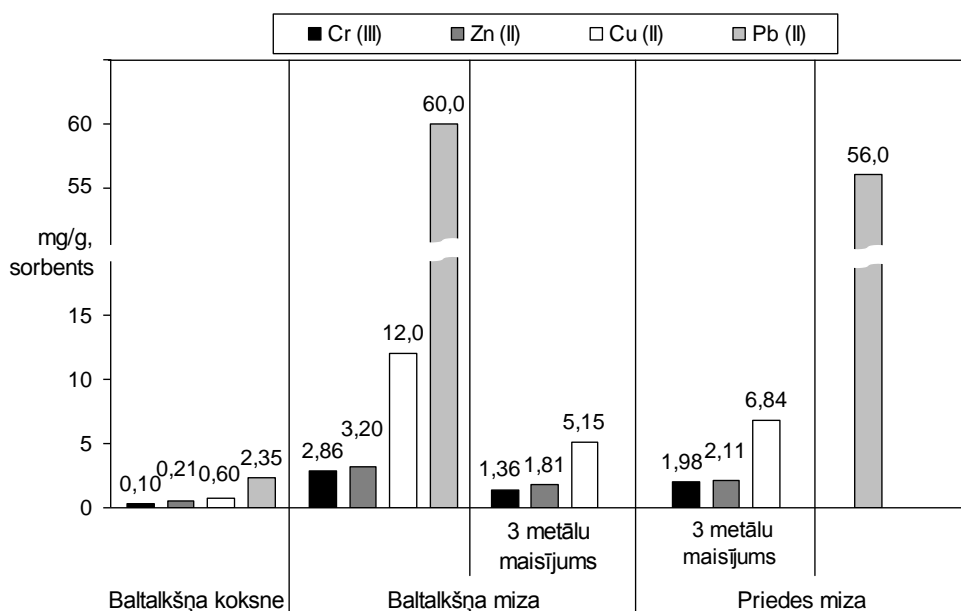
Modeļviela	Apstrādes režīms	Elementsastāvs			OH _{fen} aprēķināts pēc ievadītā [N]*), %	Iznākums, %
		N, %	C, %	H, %		
Fenols						
	Izejas	–	76,7	6,43	18,1 (teorēt.)	–
	[O] teorētiskais	13,6	57,1	5,06	16,73	48,1
	[O] ar 1,5 pārākumu	23,1	44,5	3,92	28,66	113,5
Pirotehēns						
	Izejas	–	65,5	5,49	18,1 (teorēt.)	–
	[O] teorētiskais	15,2	56,5	4,50	16,73	109,5
	[O] ar 1,5 pārākumu	22,6	47,7	3,75	28,66	134,8
Pirogallols						
	Izejas	–	57,2	4,80	18,1 (teorēt.)	–
	[O] teorētiskais	30,6	18,2	4,58	16,73	50,5
	[O] ar 1,5 pārākumu	31,7	15,1	5,80	28,66	74,9
Gvajakols						
	Izejas	–	67,7	6,70	18,1 (teorēt.)	–
	[O] teorētiskais	18,8	52,0	5,81	16,73	83,5
	[O] ar 1,5 pārākumu	23,9	48,2	6,49	28,66	93,3

Piezīme: *) $\text{OH}_{\text{fen}} = \frac{1.7 [\text{N}]}{1.4 - 0.129 [\text{N}]}$ [120]

3.6. Ar DEEPA aminētu baltalkšņa un priedes mizu smago metālu sorbcijas mēģinājumi (praktiskais pielietojums)

Pateicoties saglabātai submikroskopiskai struktūrai (fizikālā sorbcija) un aminētas mizas spējai ar smagajiem metāliem veidot iekšējos kompleksos savienojumus (ķīmiskā sorbcija), tās var pielietot smago metālu saistīšanai no tos saturošām sistēmām (komunāliem ūdeņiem, nokrišņu ūdeņiem augsnes virskārtā caur mulču, piem., pilsētas apstādījumos).

Ar atomabsorbtoometru Shimadzu analizēta un demonstrēta 3.25. attēlā modificētu ar DEEPA baltalkšņa un priedes mizu smago metālu jonu Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} (izmantojot šo metālu sāļu ūdens šķīdumus $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), katru atsevišķi un to maisījuma Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , sorbcija, salīdzinot ar modificētu koksni.



3.25. att. Aminētu koksnes un mizu sorbentu smago metālu sorbcija

Jāņem vērā, ka attīrāmajos objektos ne vienmēr ir maksimāli iespējamā jonu koncentrācija, un ka jonu starpā notiek sava veida sorbcijas konkurence, kuras noteicošie faktori ir gan vides pH, gan citu piesārņojuma aģentu klātbūtne.

Noskaidrots, ka:

1) Salīdzinot ar modificētu koksni, modificētu mizu aktivitāte uz smago metālu sorbciju ir ievērojami augstāka (skat. diagrammu).

2) Mizu spēja saistīt smagos metālus mainās sekojošā rindā: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$. Līdzīgi rezultāti iegūti citu autoru pētījumos [58].

3) No modificētas baltalkšņa mizas iegūtie sorbējošie materiāli ir ar augstu sorbcijas aktivitāti attiecībā uz Pb^{2+} un Cu^{2+} .

Sadarbībā ar Baltkrievijas NA Mehānikas un metālpolimēro sistēmu institūtu risināta atstrādāto sorbcijas materiālu utilizācija, akcentējot resurstaupīgas tehnoloģijas izstrādāšanu kompozītmateriālu ražošanai no lignocelulozes atkritumiem un otrreizējiem polimēriem. Praksē pārbaudīta polimērkompozītmateriālu iegūšanas iespēja ar metālus saturošu lignocelulozes pildvielu; veikti nepieciešamie eksperimenti receptūras izstrādāšanai, lai iegūtu kompozītmateriālus ar augstu pildījuma pakāpi.

3.7. Kompozīti, kuros ir pielietotas funkcionalizētas mizas un otrreizējais polipropilēns

Koksnes, t.sk. mizu un tās atsevišķo komponentu modifikācija, pielietojot tās kā pildvielas sintētiskos polimēros, ir saistoša no teorētiskā, bet īpaši no iegūstamo produktu praktiskā pielietojuma viedokļa. Pieredze rāda, ka pat salīdzinoši mazaktīvo tehnisko lignīnu var pielietot sintētisko sveķu un plastmasu iegūšanā, par ko galvenokārt ir atbildīgas lignīna aromātiskās struktūrvienības ar aktīvajām fenolu tipa hidroksigrupām. Citu autoru [129] skatījumā, no koksnes (analogi mizas) neizolēts lignīns, kur tas ar citām reakcijspējīgām funkcionālajām grupām ir saistīts vienotā ligno-ogļūdeņražu kompleksā, ir aktīvāks par izolētajiem preparātiem. Šie autori protolignīnam piešķir paaugstinātu aktivitāti saistībā ar spēju veidot ķīmiskās saites starp lignīnu un sintētisko polimēru makromolekulām.

Latvijas – Baltkrievijas bilaterālā projekta ietvaros (2007. – 2009.) „Resurstaupīgas tehnoloģijas izstrādāšana kompozītmateriālu ražošanai no lignocelulozes atkritumiem un otrreizējiem polimēriem. Lignocelulozes atkritumu un tehnisku lignīnu modifikēšanas efektīvu paņēmieni izstrādāšana polimērkompozītmateriālu ieguvei”, tika risinātas uz dabas polimēriem bāzētu kompozīto materiālu radīšanas iespējas, kas balstās uz attiecīgo materiālu savietojamības kompozītā izpēti, lignocelulozes materiāla, t.sk. mizas pildvielas fizikāli-ķīmiskās modifikācijas paņēmieni izstrādāšanu, kā arī pildvielas-saistvielas daļiņu starpfāzu slāņa struktūrveidošanās procesu izpēti.

Kompozītu iegūšanai izmantoja nemodificētu un modificētu ar DEEPA mizu materiālu, kā arī koksnes skaidiņas ar daļiņu izmēriem 0,5 – 0,8 mm. Kā termoplastisko polimēro saistvielu pielietoja otrreizējo polipropilēnu (PP) pulvera veidā pie pārstrādes temperatūras, kas nepārsniedz koksnes termooksidējošās destrukcijas temperatūru. Ar polipropilēna saturu virs 50 % izstrādājuma fizikāli-mehānisko īpašību būtiska uzlabošanās vairs nenotiek. Tajā pašā laikā, kompozīcijas sastāvā iekļaujot mazāk par 50 % lignocelulozes (miza, koksnes skaidas) pildvielu, vērojama dažu ekspluatācijas īpašību pasliktināšanās un izstrādājumu izmaksu pieaugums. Šiem kompozītiem kā optimālākais sastāvs tika izvēlēts: polipropilēns / lignocelulozes pildviela attiecībās 50 / 50 %.

Nemodificētu un ar DEEPA modificētu mizu kompozītiem tika sastādītas šādas receptūras:

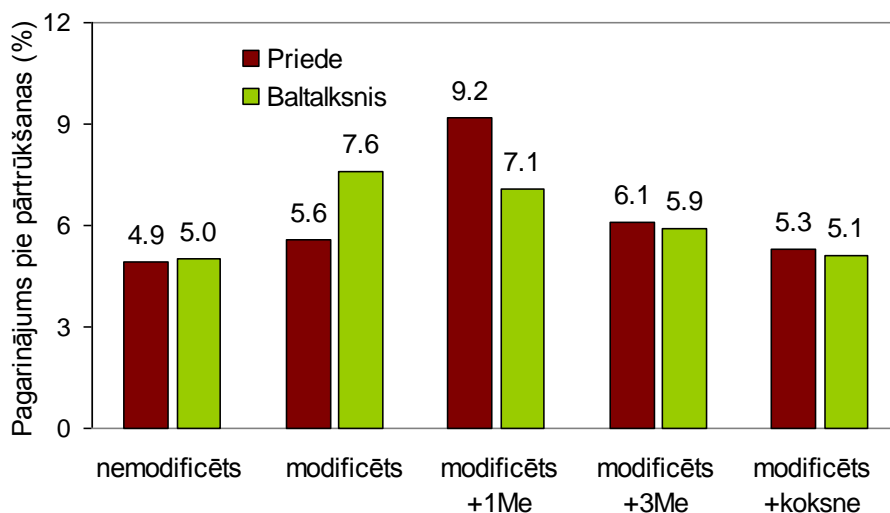
1. Otrreizējais PP (50 %) / priedes miza (50 %).
2. Otrreizējais PP (50 %) / modificēta priedes miza (50 %).
3. Otrreizējais PP (50 %) / atstrādātais mizu sorbents - 1 Me: Pb^{2+} (50 %).
4. Otrreizējais PP (50 %) / atstrādātais mizu sorbents - 3 Me: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (50 %).
5. Otrreizējais PP (50 %) / modificēta priedes miza (25 %) / priedes kokskaidas (25 %).
6. Otrreizējais PP (50 %) / baltalkšņa miza (50 %).
7. Otrreizējais PP (50 %) / modificēta baltalkšņa miza (50 %).
8. Otrreizējais PP (50 %) / atstrādātais mizu sorbents - 1 Me: Pb^{2+} (50 %).
9. Otrreizējais PP (50 %) / atstrādātais mizu sorbents - 3 Me: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (50 %).
10. Otrreizējais PP (50 %) / modificēta baltalkšņa miza (25 %) / priedes kokskaidas (25 %).

Kā redzams grafikos (3.26. – 3.30. att.), modificētās mizas pildvielas kompozīti raksturojas ar samērā augstiem fizikāli-mehāniskiem rādītājiem, salīdzinot ar nemodificētu mizu paraugiem. Baltalkšņa mizas kompozītiem pagarinājums pie pārtrūkšanas un stiepes izturība palielinās par ~ 50 % salīdzinot ar nemodificētas mizas kompozītu. Augstais pagarinājums pie pārtrūkšanas liecina par kompozīcijas materiālu komponentu papildus plastifikāciju. Turpretī, lieces stiprība un trieciena viskozitāte abu mizu kompozītu paraugiem praktiski nemainījās. Atsevišķos rādītājos baltalkšņa miza uzrāda par 30 – 50 % augstākus rezultātus nekā priedes miza, izņemot lieces stiprības rādītājus.

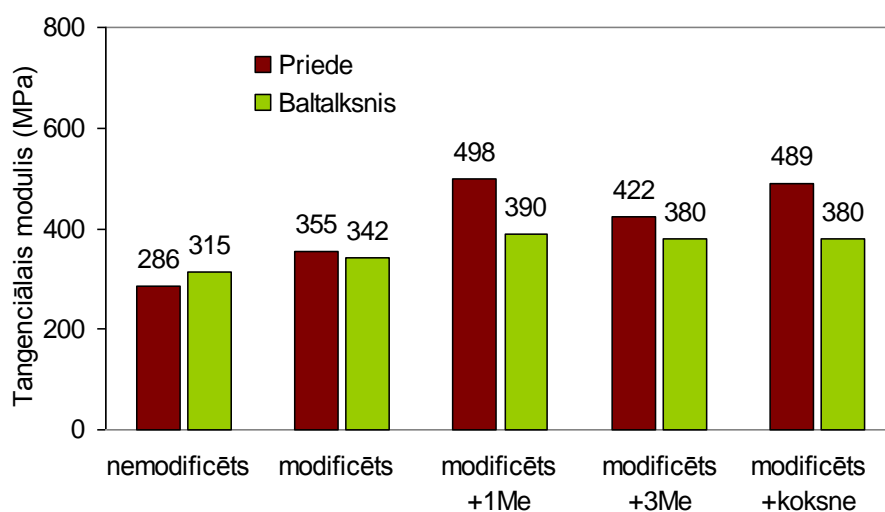
Ir zināms, ka kompozītu – kokskaidas + miza + polimērs – fizikāli-mehāniskās īpašības uzlabojas, palielinot koksnes skaidu saturu paraugā [73, 74, 78], kas atspoguļojas arī mūsu

rezultātos. Tā lieces stiprība iegūtajiem modificētas priedes miza + kokskaidas + PP paraugiem palielinās ievērojami – pat par 73 %, salīdzinot ar kompozīciju priedes miza + PP.

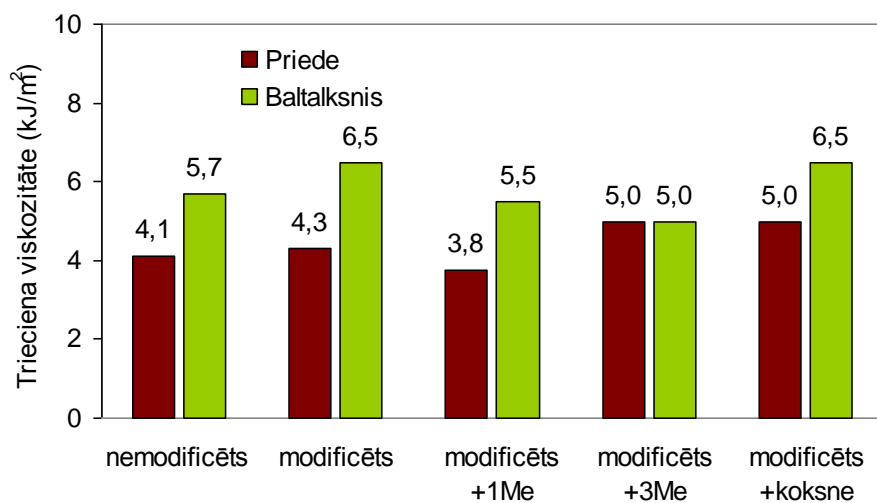
Iegūti kompozīti no atstrādātiem, smagos metālus saturošiem sorbentiem: Pb^{2+} saturošs sorbents no priedes un baltalkšņa mizām un Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} saturošs sorbents no priedes un baltalkšņa mizām. Arī šie kompozītmateriāli uzrādīja labas fizikāli mehāniskās īpašības.



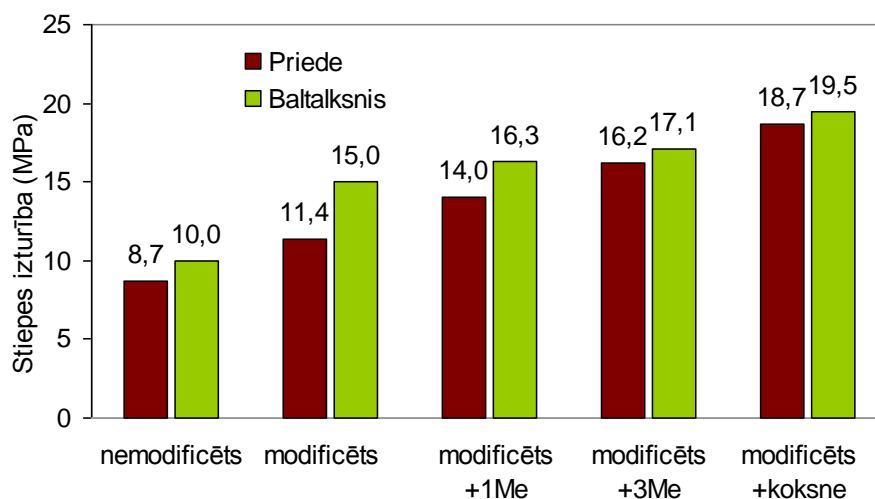
3.26. att. Dažādu iegūto kompozītu paraugu stiepes deformācijas rādītāji



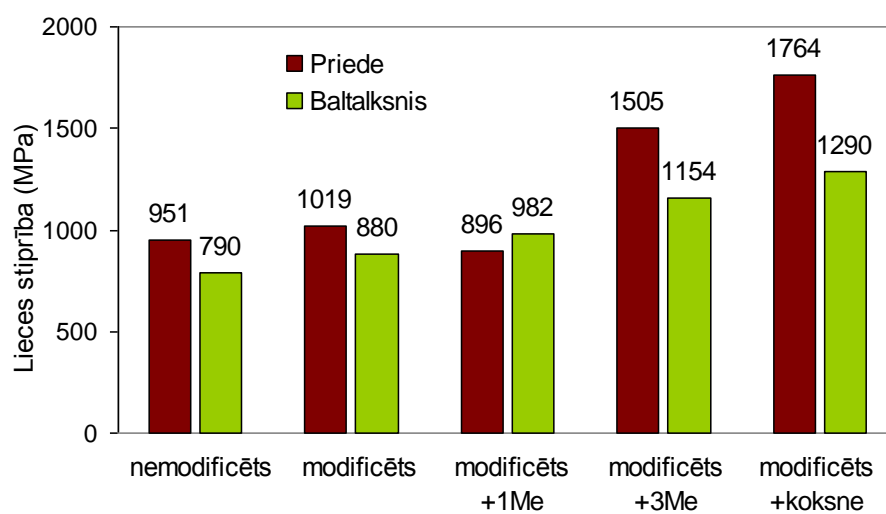
3.27. att. Dažādu iegūto kompozītu paraugu tangenciālais modulis



3.28. att. Dažādu iegūto kompozītu paraugu trieciena viskozitāte



3.29. att. Dažādu iegūto kompozītu paraugu stiepes izturības rādītāji



3.30. att. Dažādu iegūto kompozītu paraugu lieces stiprības rādītāji

SECINĀJUMI

1. Noskaidrots, ka klasisko koksnes lignīna kvantitatīvās noteikšanas metodi (Klāsona metode) nevar tieši transformēt mizu analīzei, jo tās ir bagātākas ar ekstraktvielām un tas var ietekmēt analīzes gaitu un rezultātu. Rekomendējam veikt mizu secīgu ekstrakciju ar organiskajiem šķīdinātājiem, karstu ūdeni un papildus ekstrakciju ar 1 % NaOH 100°C temperatūrā, galvenokārt mizas fenolu un polifenolu atdalīšanai. Pēc šādas ekstrakcijas atlikumā noteiktais lignīna saturs analizētajos paraugos ir: priedes mizā 51,2 %, melnākšņa – 49,1 %, apses – 42,6 %, baltākšņa – 36,5 %, egles – 36,3 %.
2. Pirmo reizi modificēts lignīns mizā *in situ*, neizdalot to no lignocelulozes kompleksa. Noskaidrota slāpekļa fiksācija piecos dažādu Latvijas koku sugu mizu paraugos, veicot šo apstrādi ar amonjaku bez spiediena un pielietojot dažādus oksidētājus.
3. Konstatēts, ka miza, atšķirībā no aplieves koksnes, uzrāda paaugstinātu spēju ķīmiski saistīt slāpekli. To nosaka, galvenokārt, augstais lignīna saturs mizās ar aktīvajām aromātiskajām OH grupām, kā arī citu fenolu tipa savienojumu klātbūtne.
4. Noskaidrots, ka dezoksiaminēšanas reakcija ar dietilepoksipropilamīnu (DEEPA) ļauj mizā ievadīt trešējās dietilaminogrupas. Noskaidrota reakcijas vides ietekme un optimālākais mizu aminēšanas režīms: 1 g miza : 1,5 ml DEEPA : 15 ml H₂O. Stipri sārmainā vidē var notikt fenolu, t.sk. lignīna, oksidēšanās, kas atstāj iespaidu uz modificētā produkta iznākumu un īpašībām.
5. Atrasts, ka lietojot hidromoduli ar aktīvās komponentes DEEPA pārākumu, ievadītā slāpekļa daudzums pētītajās mizās ir atšķirīgs un mainās secībā: priede > melnalksnis > egle > baltalksnis > apse. Priedes un melnalkšņa mizās ievadītā N saturs ir visaugstākais, 3,84 un 3,58 % ar produkta iznākumu 135 % un 134 %, attiecīgi.
6. Pētīta slāpekļa oksiamonolīzes saistīšana koku mizās amonjakālā vidē (20 % NH₃⁺· H₂O), tās apstrādājot ar dažādiem oksidētājiem zemās temperatūrās (25°C), par ko literatūrā ir maz darbu. Konstatēts, ka augstu slāpekļa saturu izdodas ievadīt oksiamonolīzes reakcijās, kā oksidētāju izmantojot amonija persulfātu (NH₄)₂S₂O₈. Augstākais N saturs ievadīts priedes un melnalkšņa mizās: 14,32 % un 11,85 %, attiecīgi, pie samērā zemiem iegūtā polimēra iznākumiem 55 % un 59 %.
7. Modifikācijas rezultātā uzlabojas pētīto mizu sorbcijas īpašības. Veicot modificēšanu *in situ*, tiek saglabāta mizas submikroskopiskā struktūra un fizikālās sorbcijas spēja. Aminētai mizai piemīt arī ķīmiskās sorbcijas spēja, t.i. ar smagajiem metāliem veidot iekšējos

kompleksos savienojumus, kā rezultātā tās var pielietot smago metālu saistīšanai no tos saturošām sistēmām (komunāliem ūdeņiem, nokrišņu ūdeņiem augsnes virskārtā caur mulču, piem., pilsētas apstādījumos). Mizu spēja saistīt pētītos smagos metālus mainās sekojošā rindā: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$.

8. Modificēts mizu materiāls satur slāpekli augiem viegli uzņemamā veidā; šādu mizas mulču var pielietot kā augsnes strukturētāju, melioratoru un vienlaicīgi biomēslojumu (biodegradācijas rezultātā palielinās humusa saturs augsnē).
9. Modificēšana ar diviem atšķirīgiem modificēšanas paņēmieniem ļauj iegūt N saturošus mizu materiālus ar jaunām, praktiski izmantojamām īpašībām, t.sk. videi draudzīgu sorbentu un kompozītmateriālu izstrādāšanai.

LITERATŪRA

1. Zaķis Ģ., Neiberte B., Mekša M. LR Pat. P-93-422, 1993, N5213.
2. Смоголь В. А., Максимова Л. А., Майоре А.Я, Закис Г.Ф. Специфическая сорбционная активнос нового энтерального растительного сорбента // Latvijas Zinātņu Akadēmijas Vēstis. B, - 1993. - 1. - 78-79 с.
3. Neiberte B., Zaķis Ģ., Čipnīte V., Grigiškis S. Aminolignīni kā aktīvi smago metālu jonu sorbenti // Latvijas Ķīmijas Žurnāls - 2001. - 1. - 68-70. lpp.
4. Zakis G., Neiberte B., Verovkins A. Nitrogen – Containing Derivatives of Lignin and Their Applicability // 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Utilization of lignocellulosics and by-products of pulping. - Riga, Latvia. 2004. - 451-455 p.
5. Hakkila P. Utilization of residual Forest Biomass.- Berlin: Heidelberg Verlag, 1989. -568 p.
6. Mežsaimniecība 2010. gadā. Informatīvais apskats. / Internets. –
http://www.csb.gov.lv/sites/default/files/publikacijas/znr_33_mezsaimnieciba_2010_11_00_lv.pdf
7. ES statistikas biroja „Eurostat” / Internets. –
<http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=STAT/11/85&format=HTML&aged=0&language=EN&guiLanguage=en>
8. Dubrovskis D.: Latvijas meža resursu vērtējums / Internets. –
http://www.zm.gov.lv/doc_upl/latvijas_meza_resursu_vertējums_DagnisDubrovskis
9. Mežaudžu krāja / Internets. –
http://www.zm.gov.lv/doc_upl/mezaudzu_kraja.pdf
10. Valsts meža dienests: Meža apsaimniekošana. / Internets. –
<http://www.vmd.gov.lv/?sadala=2>
11. Jansons J.: Promocijas darbs. Lapu koku mežu dabiska atjaunošanās un koksnes resursi. / Internets. –
<http://llu.fb.llu.lv/llu-theses.htm>
12. Apvērsums apšu biznesā. NRA, 30. septembrī, 2006. / Internets. –
http://www.tvnet.lv/zala_zeme/daba/167677-apversums_apsu_biznesa
13. Tievkoksnes, kas iegūta no lauksaimniecības transformētajās meža zemēs, īpašību raksturojums un konkurētspēja. MAF projekts, LV KĶI, 2008.
14. Saliņš Z. Mežs – Latvijas nacionālā bagātība. - Jelgava: Jelgavas tipogrāfija, 2002. - 248. lpp.
15. Fengel D., Weneger G. Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. - Germany: Verlag Kessel, 2003. - 613 p.

16. Līpiņš L., Liepa I. Apaļo kokmateriālu uzmērīšana. - Jelgava: LLU, Meža fakultāte, 2007. - 104. lpp.
17. Vaņins S. Koksnes zinātne. - Rīga.: Latvijas Valsts Izdevniecība, 1950. - 470. lpp.
18. Kalniņš A. Ķīmiskā meža tehnoloģija. - Rīga: Saimniecības literatūras apgāds, 1944. - 496. lpp.
19. Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины, под ред. Браунинга Б.Л. - Москва: Лесная промышленность, 1967. - 414 с.
20. Aufbau des Baumstammes. / Internets. –
<http://www.sdw-nrw.de/infos/baumstamm.htm>
21. Tree Growth and Production of Woody Tissue. / Internets. –
http://media.wiley.com/product_ancillary/4X/08138207/DOWNLOAD/additional%20readings.pdf
22. Augu anatomija. Lekciju konspekti. / Internets. –
ftp://priede.bf.lu.lv/grozs/Skoleeniem/ESF_mikr_un_suna/augu_anat/Augu_anat_lekc_konspekti/
23. Zaķis Ģ. Koksnes ķīmijas pamati. - Rīga: LV KĶI, SIA "Tipogrāfija „Pērse”", 2008. - 199. lpp.
24. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. - Москва: Лесная промышленность, 1973. - 398 с.
25. Rowell R.M. Handbook. Wood chemistry and wood composites. - Routledge: USA. Taylor & Francis, 2005. - 473 p.
26. Уайз Л.Э., Джан Э.С. Химия древесины Т.2, пер. с англ. под ред. Богомолова Б.Д. – Москва - Ленинград: Гослесбумиздат, 1960. - 356 с.
27. Hon D.N.-S., Shiraishi N. Wood and cellulosic chemistry – 2nd ed., rev. and expanded. - New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 2001. - 914 p.
28. Никитин Н.И. Химия Древесины. - Москва, Ленинград: Издательство Академии Наук СССР, 1951. - 578 с.
29. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. - Москва: Лесная промышленность, 1973. - 340 с.
30. Henriksson 2004. A model of the cell wall architecture. Henriksson in Ek et al., Ljungberg Textbook 1, pg. 143 (2006).
31. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Основы органической химии лигнинов. - Санкт-Петербург: Компания "Открытые инновации", 2010. - 272 с.
32. Freudenberg K. Constitution and Biosynthesis of Lignin. - Berlin: Springer-Verlag. & A.C, 1968. - 129 p.

33. Adler E. Lignin chemistry: past, present and future // Wood Sci. Technol. - 1977. - 11 - 169-218 p.
34. Sakakibara A. Wood Science and Technology. -1980. - 14. - 89-100 p.
35. Brunow G., Kilpelainen I., Sipila J., Syrjanen K., Karhunen P., Setala H., Rummakko P. Oxidative coupling of phenols and the biosynthesis of lignin. Lewis N.G & Sarkanen S. eds. Lignin and lignan biosynthesis. ACS Symp. Ser. 1998, 697, 113-147 p.
36. Nimz H. Beech lignin – Proposal of a constitutional scheme // Angrew. Chem.Int. Ed. Engl. - 1974. - 13. - 313-321 p.
37. Clermont L.P. Study of lignin from stone cells of aspen poplar inner bark. TAPPI. - 1970. - Vol. 53.(1) - 52-57 p.
38. Browning B.L. Methods of wood chemistry, Vol. I. - New York, London, Sydney: Interscience Publishers, 1967. - 384 p.
39. Porter L.J. Natural Products of Woody Plants, I (J.W.Rowe.). - New York: Springer-Verlag, 1989. - 651-690 p.
40. Mullins E.J., McKnight T.S. Canadian Woods, Their Properties and uses Ed.3. - Toronto: of Toronto Press, 1981. - 389 p.
41. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. - Москва: Высшая школа, 1974. - 305 с.
42. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы. - Москва, Ленинград: Гослесбумиздат, 1951. - 495 с.
43. Fradinho D.M., Pascoal Neto C., Evtuguin D. at all. Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal // Industrial Crops and Products. - 2002. - Vol. 16.(1) - 23-32 p.
44. Лендшел П., Морвай Ш.. Химия и технология целлюлозного производства. Пер. с немецк. Дубровского Ф.Б. под ред. Тищенко А.Ф. - Москва: Лесная промышленность, 1978. - 544 с.
45. Prasetya B. Beiträge zum Verhalten extraktstoffreichen Rinden, am Beispiel der Fichtenrinde, in chemisch-technologischen Prozessen. Dissertation. Universität Göttingen, 1992. - 260 s.
46. Васечкин В.С. Технология экстрактивных веществ дерева. - Москва, Ленинград: Гослесбумиздат, 1953. - 427 с.
47. Inoue S., Asaga M., Ogi T., at all. Extraction of Polyflavanoids from Radiata Pine Bark Using Hot Compressed Water at Temperatures Higher than 100°C // Holzforschung. - 1998. - Vol. 52.(2) - 139-145 p.

48. Okabe J., Haschihama Y. Reduction of nitrolignin // *J.Chem.Soc. Japan. Ind.Chem.Sect.* - 1955. - 58. - 779-781 p.
49. Кислицын А.Н., Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // *Химия древесины.* - 1994. - 3. - 3-28 с.
50. Sjöström E. *Wood chemistry: Fundamentals and applications*, Ed.2. - New York: Academic Press, 1993. - 293 p.
51. Веретенник Д.Г. *Использование древесной коры в народном хозяйстве.* - Москва: Лесная промышленность, 1976. - 120 с.
52. Шитков А.В. *Утилизация древесной коры.* - Москва: Лесная промышленность, 1985. - 134 с.
53. Hu G., Heitmann J.A., Rojas O.J. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues // *Bioresources.* - 2008. - Vol. 3.(1) - 270-294 p.
54. *Bark and its possible uses* U.S. department of agriculture, Forest service forest products laboratory, Madison, 1971. - 60 p.
55. Shulga G., Betkers T., Shakels V., Neiberte B., Verovkins A., Brovkina J., Belous O., Ambrazaitene D., Žukauskaite A. Effect of the modification of lignocellulosic materials with a lignin-polymer complex on their mulching properties // *BioResources.* - 2007. - Vol. 2.(4) - 572-582 p.
56. Shulga G., Betkers T., Brovkina J., Neiberte B., Verovkins A., Belous O., Ambrazaitene D., Žukauskaite A. New lignin-based polymers for ecological rehabilitation // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* - 2008. - Vol. 483. - 1333-1347 p.
57. Sarin V., Pant K.K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark // *Bioresource Technology.* - 2006. - Vol. 97.(1) - 15-20 p.
58. Shin E.W., Karthikeyan K.G., Tshabalala M.A. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood // *Bioresource Technology.* - 2007. - 98. - 588-594 p.
59. Acemioglu B. Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes // *Bioresource Technology.* - 2004. - Vol. 93.(1) - 99-102 p.
60. Gundogdu A., Ozdes D., Duran C., Bulut V.N., Soylak M., Senturk H.B. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.) // *Chemical Engineering Journal.* - 2009. - 153. - 62-69 p.
61. Vázquez G., Antorrena G., González J., Doval M.D. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark // *Bioresource Technology.* - 1994. - Vol. 48(3) - 251-255 p.

62. Palma G., Freer J., Baeza J. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions // *Water Research*. - 2003. - Vol. 37.(20) - 4974-4980 p.
63. Gaballah I., Kilbertus G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks // *Journal of Geochemical Exploration*. - 1998. - Vol. 62.(1-3) - 241-286 p.
64. Al-Asheh S., Duvnjak Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark // *Journal of Hazardous Materials*. - 1997. - 56. - 31-51 p.
65. Pedieu R., Riedl B., Pichette A. Physical and mechanical properties of panel based on bark particles of white birch: mixed panels with wood particles versus wood fibres // *Maderas. Ciencia y tecnología*. - 2008. - Vol. 10.(3) - 195-206 p.
66. Blanchet P., Cloutier A., Riedl B. Bark particleboard: pressing time, particle geometry and melamine overlay // *The forestry chronicle*. - 2008. - Vol. 84.(2) - 244-250 p.
67. Gupta G.K. Development of bark – based environmental –friendly composites panels. - University of Toronto, 2009. - 133 p.
68. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Учебно-справочное пособие. / Internets. – <http://bibliotekar.ru/spravochnik-110-stroitelnye-materialy/index.htm>
69. Xing C., Deng J., Riedl B., Cloutier A. Impact of bark content on the properties of medium density fiberboard (MDF) in four species grown in eastern Canada. *Forest Products Journal*. March , 2006. / Internets. – <http://www.thefreelibrary.com/Impact+of+bark+content+on+the+properties+of+medium+density+fiberboard...-a0144298806>
70. Yemele M.C.N., Blanchet P., Cloutier A., Koubaa A. Effects of bark content and particle geometry on the physical and mechanical properties of particleboard made from black spruce and trembling aspen bark // *Forest Products Journal*. November, 2008. / Internets. – <http://www.thefreelibrary.com/Effects+of+bark+content+and+particle+geometry+on+the+physical+and...-a0190150960>
71. Jukna A., Ziediņš I., Ozoliņš A., Baņķieris J. Jauni materiāli no koksnes atliekām // Rīga: Mežsaimniecības problēmu un KĶI, LPSR ZA, 1963. - 132 lpp.
72. Yemele M.C.N., Koubaa A., Cloutier A., Soulounganga P., Wolcott M. Effect of bark fiber content and size on the mechanical properties of bark/HDPE composites // *Composites*. - 2010. - Vol. 41.(1) - 131-137 p.

73. Safdari V., Khodadadi H., Hosseinihashemi S.K., Ganjian E. The effects of poplar bark and wood content on the mechanical properties of wood-polypropylene composites // *Bioresources*. - 2011. - Vol. 6.(4) - 5180-5192 p.
74. Kord B. Effect of bark flour content on mechanical properties of wood plastic composites. // *World Applied Sciences Journal*. - 2011. - Vol. 14.(3) - 398-401 p.
75. Черняева Г.Н., Долгодворова С.Я., Бондаренко С.М. Экстрактивные вещества березы. - Красноярск: Институт леса и древесины. 1986. - 126 с.
76. Толстикова Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстикова А.Г. Бетулин и его производные // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2005. -13. - 1-30. с.
77. ERAF „Bioloģiski aktīvu vielu un polimērmateriālu izejvielu iegūšana no bērza mizu pārpalikumiem” KĶI, projekts uzsākts 2011. gadā.
78. Pedieu R., Riedl B., Pichette A. Properties of birch outer bark panels reinforced with wood strands in the surface layers // *Bioresources*. - 2008. - Vol. 4.(2) - 771-788 p.
79. Sugu enciklopēdija. Latvijas daba. / Internets. – <http://www.latvijasdaba.lv/augi/frangula-alnus-mill>
80. Produktos mundiales S.A. / Internets. – <http://www.productos-mundiales.com/quina.htm>
81. Teliševa G., Dižbite T., Bikovens O., Krasilņikova J. Baltalkšņa miza kā izejviela bioloģiski aktīvu polifenolu, ķīmikāliju un sorbentu iegūšanai. Lapu koku audzēšanas un racionālas izmantošanas pamatojums, jauni produkti un tehnoloģijas: Valsts pētījumu programma, 2005-2009: rakstu krājums, Latvijas Valsts mežzinātnes institūts „Silava”, Latvijas Lauksaimniecības universitātes Meža fakultāte, Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts, SIA „Tipogrāfija „Pērse””, 2009, 170-174. lpp.
82. Nachikama Y., Okabe J. Reduction of nitrolignin. *Technol. Repts Osaka Univ.* - 1956. - 6. - 171-177 p.
83. Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии. – Москва: Лесная промышленность, 1982. - 440 с.
84. Ковальчук Б.В., Форостян Ю.Н. Превращение гидролизного лигнина подсолнечной лузги в водно-аммиачной среде // *Химия природ.соед.* - 1972. - № 3. - 380-383. с.
85. Форостян Ю.Н., Ковальчук Б.В. О взаимодействии гидролизного лигнина подсолнечной лузги с аммиаком // *Химия природ.соед.* - 1972. - № 1. - 136-138 с.
86. Форостян Ю.Н., Кузмичева О.Н. О взаимодействии гидролизного аммонизированного лигнина с бромом // *Химия природ.соед.* - 1976. - № 4. - 562-563 с.

87. Форостян Ю.Н., Секацкий А.А., Дубник Л.И. Аммонолиз гидролизного лигнина для получения преобразователя ржавчины // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. - 1979. - № 2. -14-15 с.
88. Форостян Ю.Н., Широков О.В., Форостян Е.М. Аммонолиз технических лигнинов // Химия природ.соед. - 1987. - № 2. - 275-278 с.
89. Шорыгина Н.Н., Изумрудова Т.В., Хованская А.П., Тычина В.Д., Михайлов Н.П. Аминирование лигнина // Тр. ЛТА. - 1960. - Вып.91. - 211-216 с.
90. Sulan S., Viluda J. Sposob pripravy dusikatykh derivatov ligninu. Pat. 192249 ĀSSR. - 1981.
91. Hamala S.L., Koivunen S.T., Kontturi A.K., Sarkkinen V.J. Menetelma alkanoliamiini-lignosulfonaattien valmistamiseksi. Pat. 60874 Finl. - 1981.
92. Doughty J.B. Reactions of ethylenimine with alkali lignins // Forest Prod. J. - 1963. - 13. - 9. - 413-415 p.
93. Mikawa H., Sato K., Takasaki C., Ebisawa K. Studies on the cooking mechanism of wood. XV. Mannich reaction on lignin model compounds and the estimation of the amount of the simple guaiacyl nucleus in thiolignin // Bull.Chem.Soc. - Japan. 1956. - 29. - 259-265 p.
94. Falkehag S.I., Diling P. Process for producing cationic lignin amines. US Pat. 3718639, C.A. 78, 31816, 1973.
95. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я., Сергеева В.Н. Действие на лигнин персульфатов. 2. Фиксация азота лигнином при его окислении персульфатом в аммиачной среде // Химия древесины. - 1973. - № 13. - 85-92 с.
96. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я. Образование азотсодержащих производных лигнина при совместном действии на него аммиака и окислителя (обзор) // Химия древесины. - 1978. - № 6. - 3-18 с.
97. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я., Сергеева В.Н. Способ получения азотсодержащих производных лигнина. Авт.свид. СССР. № 1628665/23-4, 1971.
98. Закис Г.Ф., Лудзиша А.С., Нейберте Б.Я. Действие на лигнин персульфатов. 4. Окисление некоторых простых моделей лигнина персульфатом в аммиачной среде // Химия древесины. - 1974. - № 15 - 110-114 с.
99. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я. Окисление лигнина и модельных фенолов аммиачным раствором // Химия древесины. - 1983. - № 2. - 56-59 с.
100. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я. Действие на лигнин персульфатов. 7. Осаждение модифицированного лигнина из черных натронных и сульфатных щелоков с помощью персульфата аммония // Химия древесины. - 1991. - № 6. - 37-41 с.

101. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я., Сергеева В.Н. Окисление лигнина воздушно-аммиачной смесью при повышенной температуре // Химия древесины. - 1976. - № 4. - 86-90 с.
102. Нгует Н.Т.М. Изизучение окислительного аммолиза коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) // Автореферат. - 2004. - 161 с.
103. Дейнеко И.П., Нгует Н.Т.М., Дейнеко И.В., Корнилова Л.И. Изучение окислительного аммонолиза сосновой коры // Химия растительного сырья. - 2007. - 2. - 13-19 с.
104. Meier D., Ante R., Faix O. Catalytic hydrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products // Bioresource Technology. - 1992. - Vol. 40.(2) - 171-177 p.
105. Schröder H. Bodenkunde in Stichworten. Verlag Ferdinand Hirt. Unterägeri, 1984. - 160 p.
106. Casebier R.L., Sears K.D. Aminated sulfite derivatives of coniferous barks. US Pat. 3966708, 1976.
107. Meier D., Zuniga-Partida V., Ramirez-Cano F., Hahn N.C, Faix O. Conversion of technical lignins into slow-release nitrogenous fertilizers by ammoxidation in liquid phase // Bioresource technology. - 1994. - Vol. 49.(2) - 121-128 p.
108. Capanema E.A., Balakshin M.Yu, Chen C.L., Gratzl J.S., Kirkman A.G. Oxidative Ammonolysis of Technical lignins. 2. Effect of Oxygen Pressure // Holzforshung. - 2001. - 55. - 405-412 p.
109. Efanov M.V., Averin R.Yu. Peroxide-ammonia delignification of pine wood // Chemistry of Natural Compounds. - 2004. - Vol. 40.(2) - 172-175 p.
110. Jiang Qi-Pei, Zhang Xiao-Yong, Mo Hai-Tao, Li Zuo-Hu. Ammoxidation of Straw-Pulp alkaline lignin by Hydrogen Peroxide // Environmental Progress. - 2006. - Vol. 25.(3) - 251-256 p.
111. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы, под ред. В.М.Никитина. - Москва: Лесная промышленность, 1965. - 411 с.
112. TAPPI standard. T 204 om-88. Solvent extractives of wood and pulp. TAPPI Press, Atlanta,GA. 1988.
113. TAPPI standard T 212 om-93. One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. TAPPI Press, Atlanta, GA. 2000.
114. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я. Оценка метода деструктивного окисления протолигнина кислотными растворами персульфата как способа количественного определения целлюлозы // Химия древесины. - 1978. - № 3. - 71-80 с.

115. Sable I., Neiberte B., Zakis G., Verovkins A., Grinfelds U. Novel method for determination of cellulose in wood // *Latvian Journal of Chemistry*. - 2009. - 2. - 157-159 p.
116. Sable I., Neiberte B., Zakis G., Verovkins A. Oksidatīvās bezhlora metodes papīrmasas balināšanā // *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*. - 2009. - 3. - 247-252. lpp.
117. Zakis G.F. *Functional analysis of lignins and their derivatives*. – Atlanta, GA: TAPPI Press. 1994. – 94 p.
118. TAPPI standard T 204 om-88. Acidic – insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI Press, Atlanta, GA. 1988.
119. Милеева Л.М., Ведерников Н.А. Количественное определение пентоз и пентозанов с применением серной кислоты. 5. Анализ растительного сырья на содержание пентозанов и потенциального фурфурола // *Химия древесины*. - 1980. - № 2. - 89-93 с.
120. Latvijas standarts LVS CEN/TS 15104:2005. Cietās biodegvielas - Oglekļa, ūdeņraža un slāpekļa kopējā satura noteikšana - Instrumentālās metodes (angļu val.). 2005.
121. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я. Аминопроизводные лигнинов 3. Реакция лигнинов с диэтилэпоксипропиламином // *Латвийский Химический Журнал*. - 2000. - 4. - 89-96. с.
122. Закис Г., Нейберте Б., Веровкин А. О методике аминирования лигнина диэтилэпоксипропиламином (ДЭЭПА) // *Латвийский Химический Журнал*. – 2006.– 4. – 395-396 с.
123. Miranda I., Gominho J., Mirra I., Pereira H. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes // *Industrial Crops and Products*. - 2012. - 36. - 395-400 p.
124. Krogell J. Hot water extraction of inner and outer bark of Norway Spruce (*Picea abies*) COST FP0901 meeting 21.08.2010. / Internets. – http://web.abo.fi/fak/tkf/spk/costfp0901/Hamburg_2010/10_Hamburg_presentation_Krogell.pdf
125. Šāble I., Zaķis G., Neiberte B., Verovkins A. Ekstraktvielas Latvijas melnalkšņa (*Alnus glutinosa*) mizā // *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*. - 2007. - 3. - 274-278. lpp.
126. Yazaki Y., Aung T. Effect of NaOH on Stiasny values of extractives from *Pinus radiata* Bark // *Holzforshung*. - 1989. - Vol. 43.(4) - 281-282 p.
127. Браунинг Б.Л. *Химия древесины*. - Москва: Лесная промышленность, 1967. - 415 с.
128. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я. Исследование азотсодержащих полимеров, получаемых при воздействии на лигнин и простые фенолы аммиачным раствором персульфата. 1. Гидролитическое расщепление // *Химия древесины*. - 1978. - № 5. - 88-96 с.
129. *Химия и использование лигнина. Коллектив авторов*. - Рига: Зинатне. Акад. Наук ЛатвССР Ордена трудового красного знамени Институт Химии древесины. 1974. - 480 с.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti sekojošās publikācijās un konferenču tēzēs:

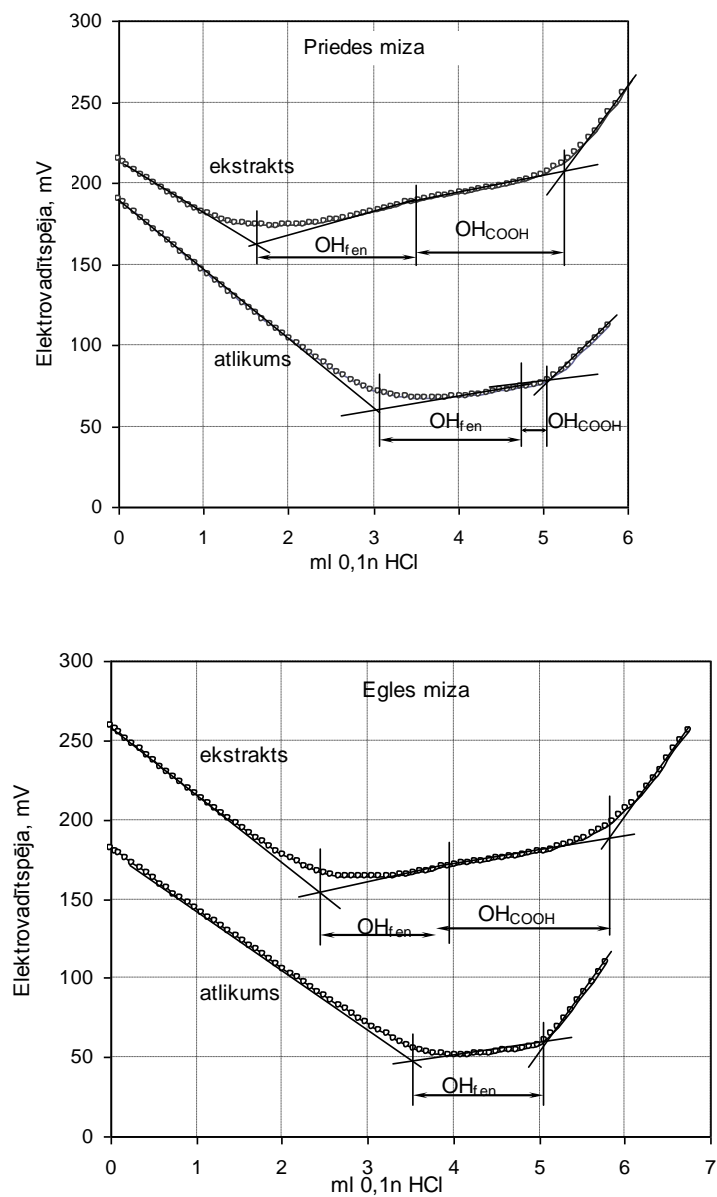
1. Verovkins A., Neiberte B., Zaķis Ģ., Avotiņš F., Šulga G. Lignocelulozes slāpekļa atvasinājumi. 1. Mizu dezoksiaminēšana ar dietilepoksipropilamīnu. Tiks izdots: Latvijas Ķīmijas Žurnāls. - 2012. - 3.
2. Verovkins A., Neiberte B., Zaķis Ģ., Avotiņš F., Šulga G. Lignocelulozes slāpekļa atvasinājumi. 2. Mizu oksiamonolīze. Tiks izdots: Latvijas Ķīmijas Žurnāls. - 2012. - 4.
3. Verovkins A., Neiberte B., Shulga G., Zakis G., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. The composites based on secondary polymers and amine containing bark as a filler // 11th Baltic polymer symposium (BPS-2011) - Pärnu, Estonia, September 21-24, 2011. Book of abstract, p. 55.
4. Verovkins A., Neiberte B., Shulga G., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. Modified bark as a filler in polymer composites // 11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP-2010) - Hamburg, Germany. - August 16-19, 2010, 235-238. p.
5. Shulga G., Neiberte B., Verovkins A., Laka M., Chernyavskaya S., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. Functionalization of wood by-products and their application in polymer composites // 14th European Conference on composite materials (ECCM-14) - Budapest, Hungary. - June 7-11, 2010. CD-version 1-5. p.
6. Shulga G., Neiberte B., Verovkins A., Laka M., Chernyavskaya S., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. Effect of the modified wood based products on characteristics of the polypropylene composites // XVI International conference (MCM-2010) - Riga, Latvia. - May 24-28, 2010, Book of abstract, p. 181.
7. Verovkins A., Neiberte B., Shulga G., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. Modified bark as a filler in polymer composites // Lignobiotech One, 1-st Symposium on Biotechnology Applied to Ligno-celluloses - Reims, France. 28. march-1. april, 2010, Book of abstract, p. 136.
8. Zaķis Ģ., Neiberte B., Verovkins A., Šāble I. Smago metālu sorbenti no baltalkšņa koksnes pārstrādes blakusproduktiem // Lapu koku audzēšanas un racionālas izmantošanas pamatojums, jauni produkti un tehnoloģijas: Valsts pētījumu programma, 2005-2009: rakstu krājums, LVMI „Silava”, LLU Meža fakultāte, LV koksnes ķīmijas institūts, SIA „Tipogrāfija „Pērse””, 2009, 175-179. lpp.

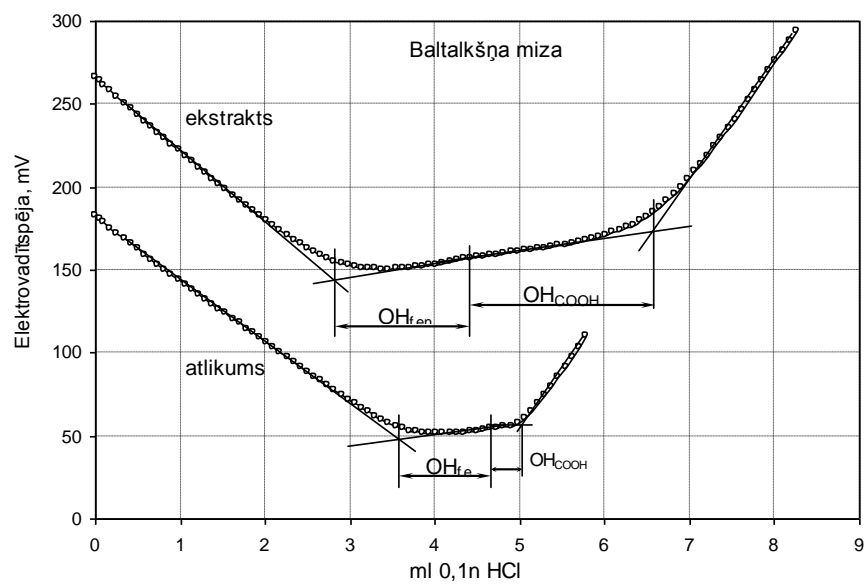
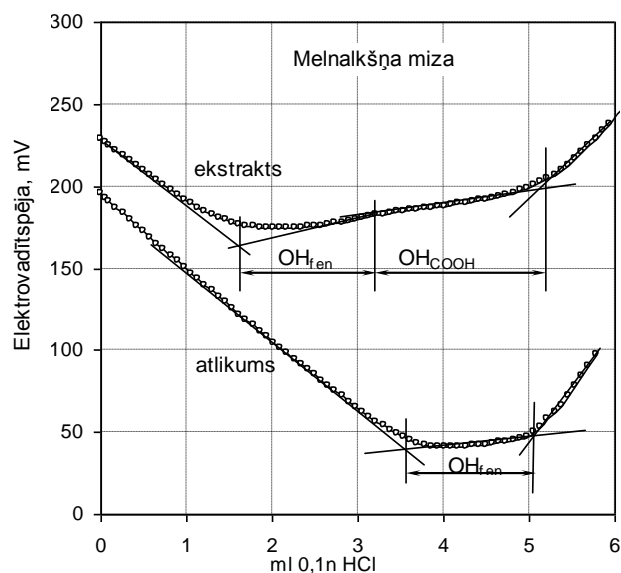
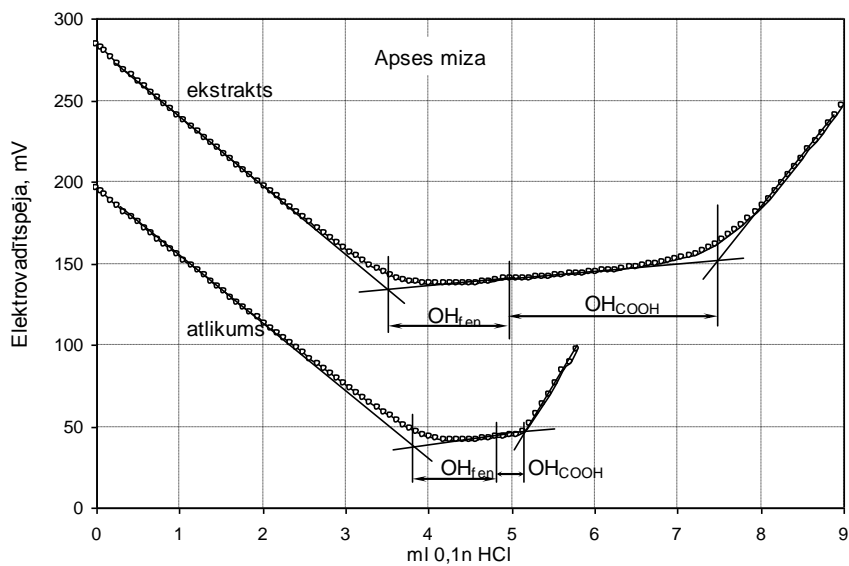
9. Verovkins A., Neiberte B., Zakis G., Sable I. Nitrogen-containing grey alder bark as a sorbent and filler // 9th Baltic polymer symposium (BPS-2009). – Ventspils, Latvia. – September 22-25, 2009, Book of abstract, p. 105.
10. Shulga G., Neiberte B., Verovkins A., Laka M., Chernyavskaya S., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. The new polymer composites integrating modified wood originated products // *Italic5 -Science & Technology of Biomass: Advances and Challenges.* - Villa Monastero, Varenna (Lecco), Italy. - September 1-4, 2009, 185-188 p.
11. Shapovalov V.M., Valenkov A.M., Tavroginskaya M.G., Timoshenko V.V., Shulga G., Neyberte B., Verovkins A., Laka M., Chernyavskaya S., Shakels V. Composite Materials Made of Secondary Polymers and Modified Wood Wastes to Produce Moulded Strips and Sheetings // *Cooperation for Solution of Problem of Waste. Materials of VI International Conference.* - Kharkov, EcoInform, Ukraine. - April 8-9, 2009. 104-108 p. (In Russian).
12. Шульга Г., Нейберте Б., Веровкинс А., Лака М., Чернявская С., Шакелс В., Шаповалов В.М., Валенков А.М., Таврогинская М.Г., Тимошенко В.В. Модифицированные лигноцеллюлозные материалы для создания древеснополимерных композитов // *Материалы IV всероссийской научной конференции, Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья.* - Барнаул, Изд. Алтайского государственного университета. – 2009. - 204-207. с.
13. Шаповалов В.М., Валенков А.М., Таврогинская М.Г., Тимошенко В.В., Шульга Г., Нейберте Б., Веровкинс А., Лака М., Чернявская С., Шакелс В. Композиционные материалы на основе вторичных полимеров и модифицированных отходов переработки древесины, *Экологический вестник России*, 2009, N 10, 14-17. с.
14. Shulga G., Betkers T., Shakels V., Verovkins A., Neiberte B., Kolesnikovs G. Effect of wood species on the properties of lignocellulosic composites obtained with a lignin-based glue // 15th International conference, *Mechanics of composite materials 2008 (MCM-2008).* Riga, Latvia, - May 26–30, 2008, Book of abstract, 242-243. p.
15. Verovkins A., Neiberte B., Shulga G., Sable I., Zakis G. Modifying of bark of wood as natural polymer by nitrogen containing functions // 8th Baltic polymer symposium 2008 (BPS2008) - Otepaa, Estonia. - May 13-16, 2008, Book of abstract, 71 p.
16. Verovkins A., Sable I., Neiberte B., Zakis G. Concerning determination of lignin in bark // *Latvian Journal of Chemistry.* - 2008. - 3. - 303-306. p.
17. Verovkins A., Neiberte B., Šāble I., Zaķis Ģ., Shulga G. Latvijas raksturīgāko koku sugu mizas ķīmiskais komponentsastāvs // *Latvijas Ķīmijas Žurnāls.* - 2008. - 2. - 195-201. lpp.

18. Sapovalov V., Tavroginskaya M., Timoshenko V., Shulga G., Verovkins A., Laka M. Processing technologies for composite materials based on using waste polymers and lignocellulosics // The Latvian-Belarus Bilateral Forum: Science. Innovation. Investments. – Minsk, Belarus. - December 18-19, 2007, - 82-84 p.
19. Shulga G., Neiberte B., Verovkins A., Sable I., Brovkina J., Laka M., Chernavska S., Sapovalov V., Tavroginskaya M., Timoshenko V. Modified technical lignins and lignocellulosic wastes for obtaining of novel polymeric products // The Latvian-Belarus Bilateral Forum: Science. Innovation. Investments. - Minsk, Belarus. - December 18-19, 2007, - 72-74 p.
20. Šāble I., Zaķis Ģ., Neiberte B., Verovkins A. Ekstraktvielas Latvijas melnalkšņa (*Alnus glutinosa*) mizā // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. - 2007, - 3. - 274-278. lpp.
21. Verovkins A., Neiberte B., Zaķis Ģ. Latvijas apses (*Populus tremula*) koksnes kā celulozes ieguves izejvielas un tās delignifikācijas blakusprodukta - lignīna ķīmiskais raksturojums // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. - 2007, - 2. - 189-193. lpp.
22. Закис Г., Нейберте Б., Веровкин А. О методике аминирования лигнина диетил-эпоксипропиламином (ДЭЭПА) // Латвийский Химический Журнал. - 2006. - 4. - 395-396 с.
23. Zaķis G., Neiberte B., Verovkins A., Smogol V. Amino derivatives of lignin. 4. Amination of lignin in composition of lignocellulose complex – obtaining of bile acid sorbent // Latvian Journal of Chemistry. - 2006. - 3. - 287-291 p.
24. Shulga G., Nestore O., Neiberte B., Verovkins A., Betkers T., Belous O., Žukauskaite A., Ambrazaitene D., Lukošius M.. Collaboration research on a modified biopolymer as a soil stabiliser and amendment. – In Book: „Sustainable Development in the Baltic and Beyond”, Walter Leal Filho, A Ubelis, D. Berzina (eds.), PETER LANG GmbH 2006, v.23, 397-401 p.
25. Zaķis G., Neiberte B., Verovkins A. Nitrogen – Containing Derivatives of Lignin and Their Applicability // 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Utilization of lignocellulosics and by-products of pulping. - Riga, Latvia. - August 22-25, 2004, - 451-455 p.

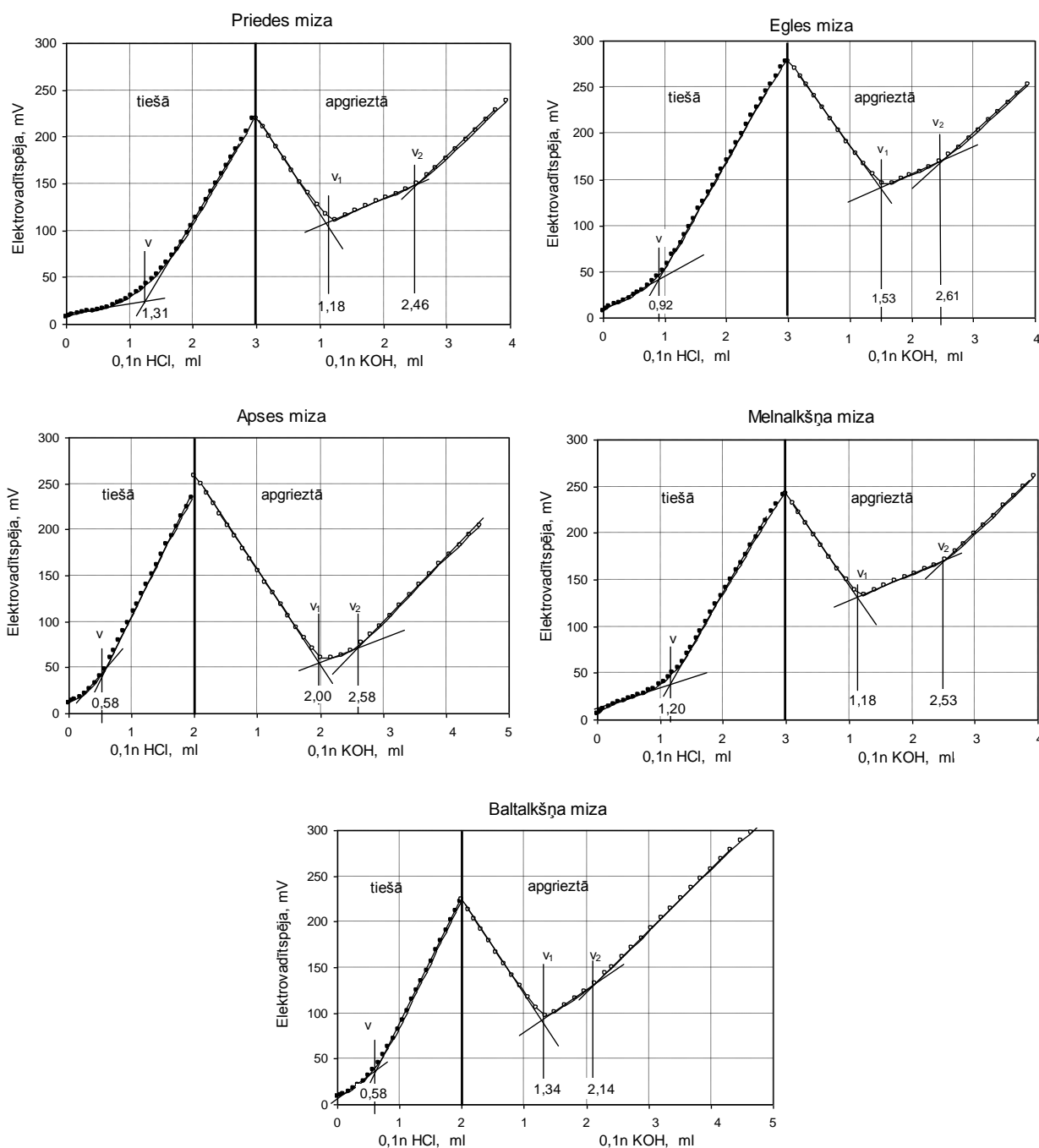
PIELIKUMI

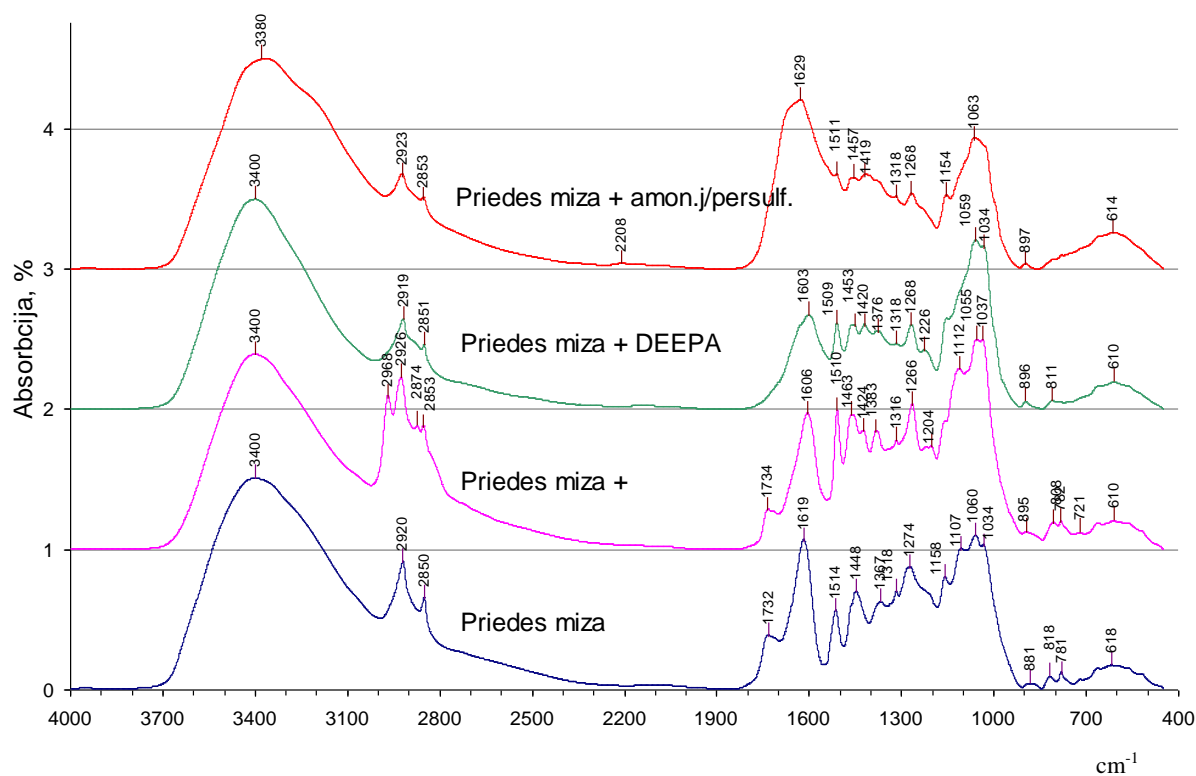
**Mizas 1 % NaOH ekstraktu un atlikumu konduktometriskās titrēšanas līknes
(pēc iepriekšējas ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem un karstu ūdeni)**



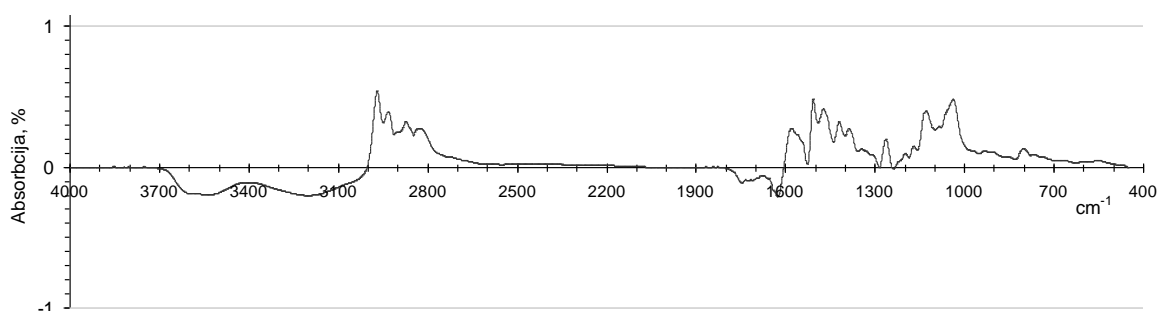


Ar DEEPA aminētas mizu tiešās un apgrieztās titrēšanas likne

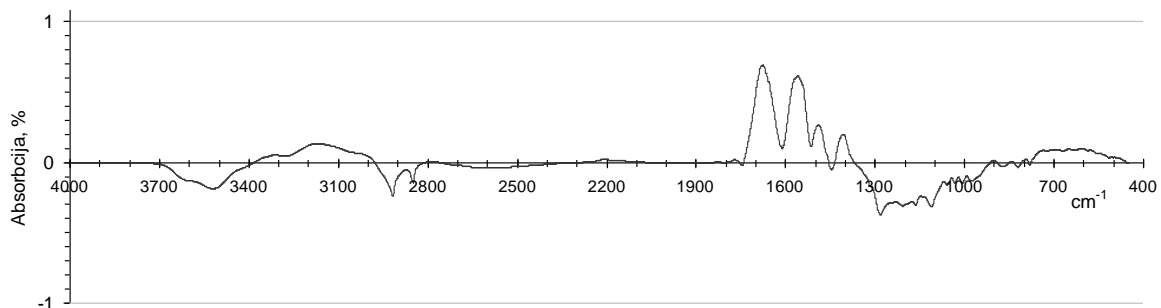




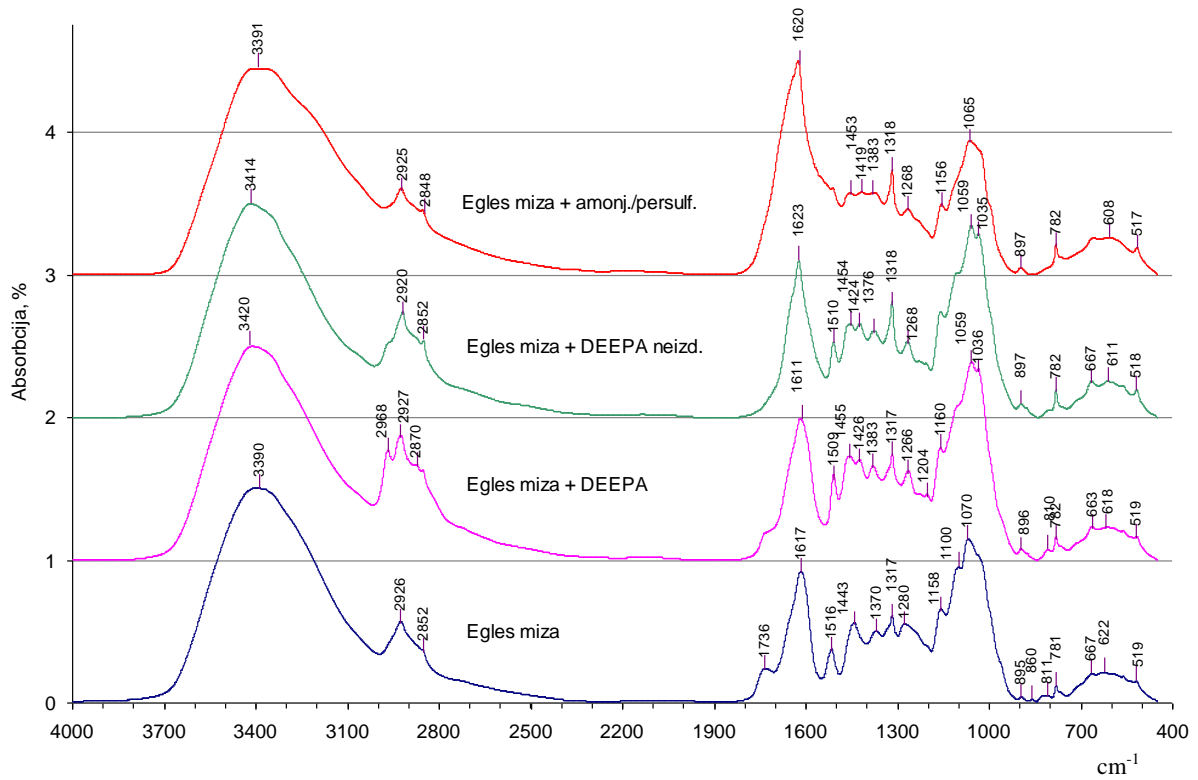
Priedes mizas FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam



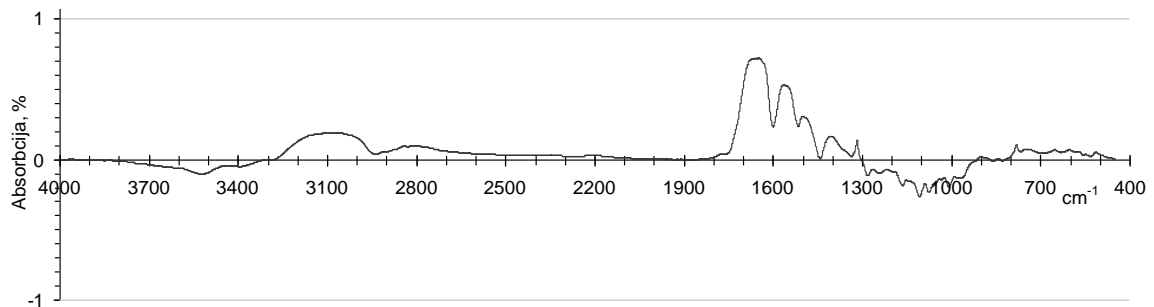
Ar DEEPA modificētas priedes mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas priedes mizu



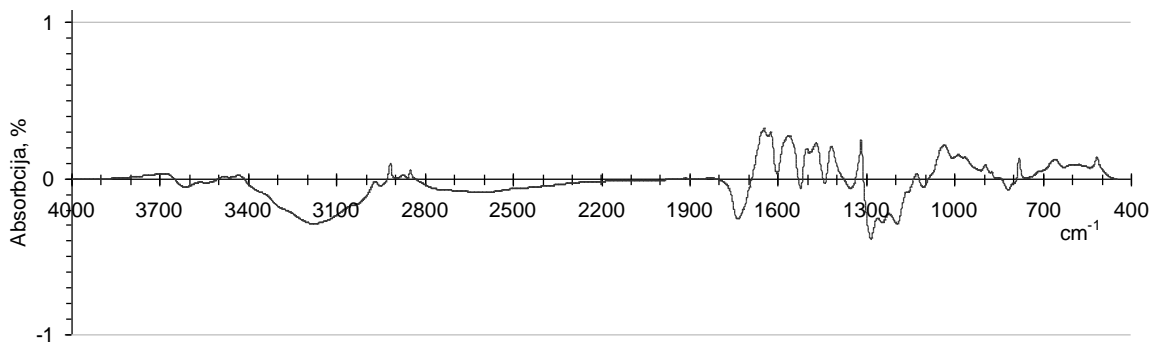
Ar amonjaka ūdens šķīdums / persulfāts modificētas priedes mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas priedes mizu



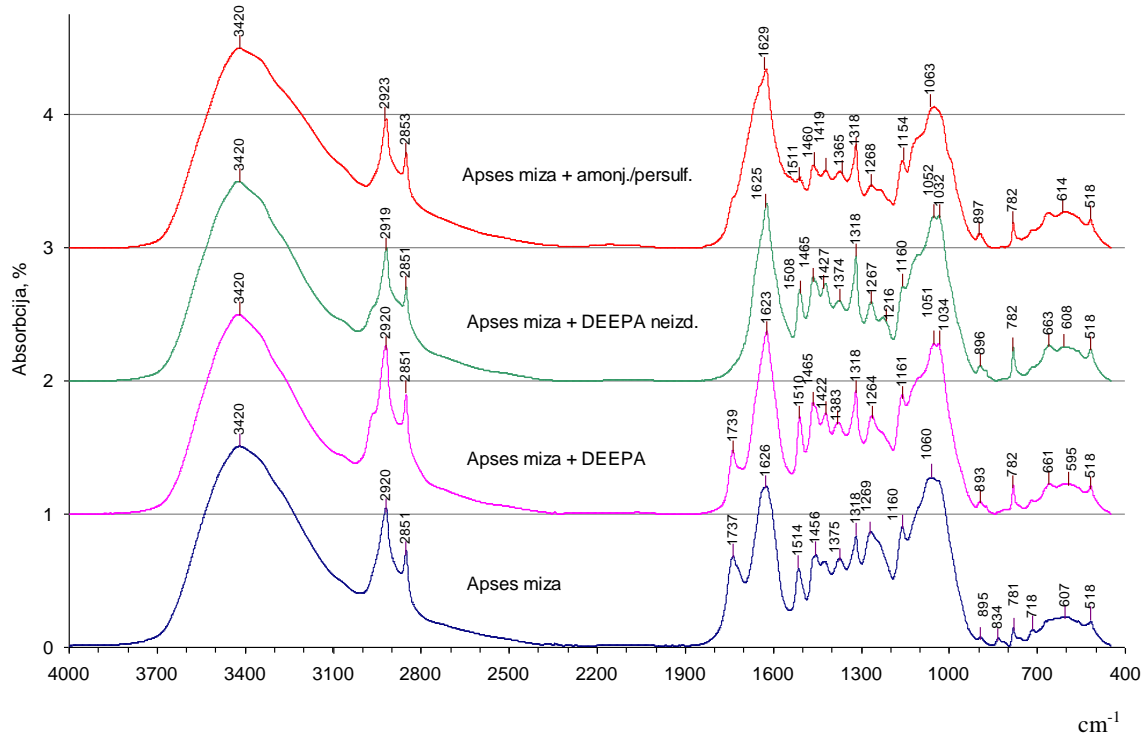
Egles mizas FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam



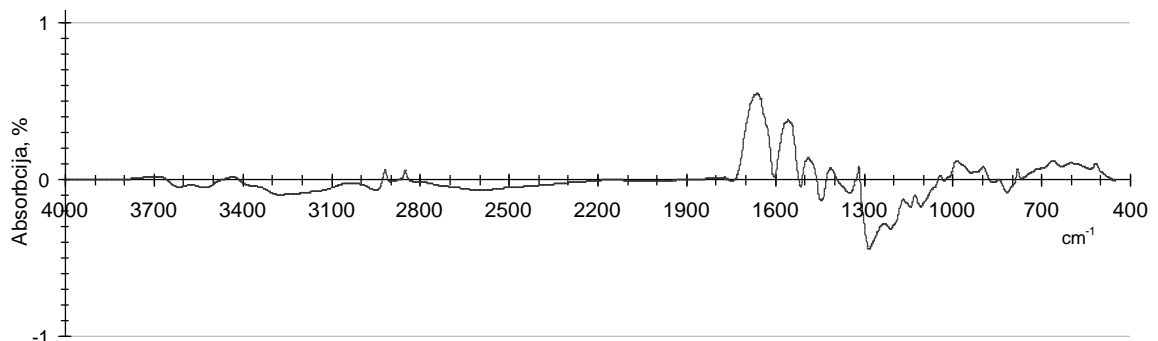
Ar DEEPA modificētas egles mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas egles mizu



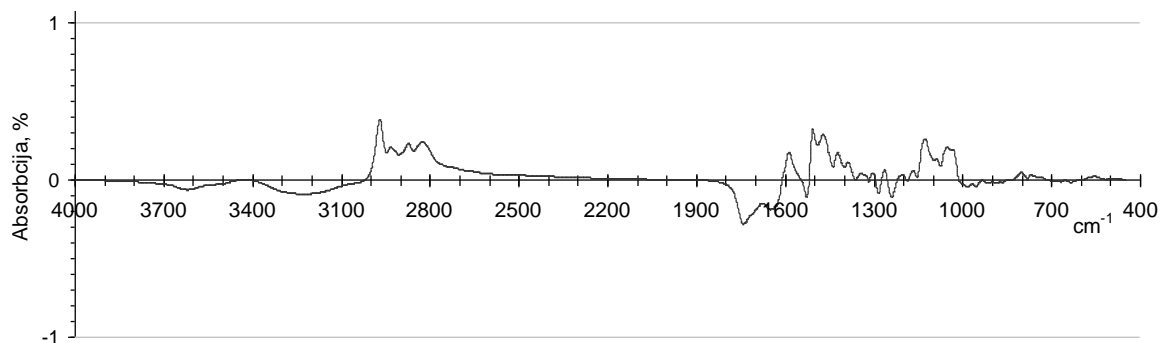
Ar amonjaka ūdens šķīdums / persulfāts modificētas egles mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas egles mizu



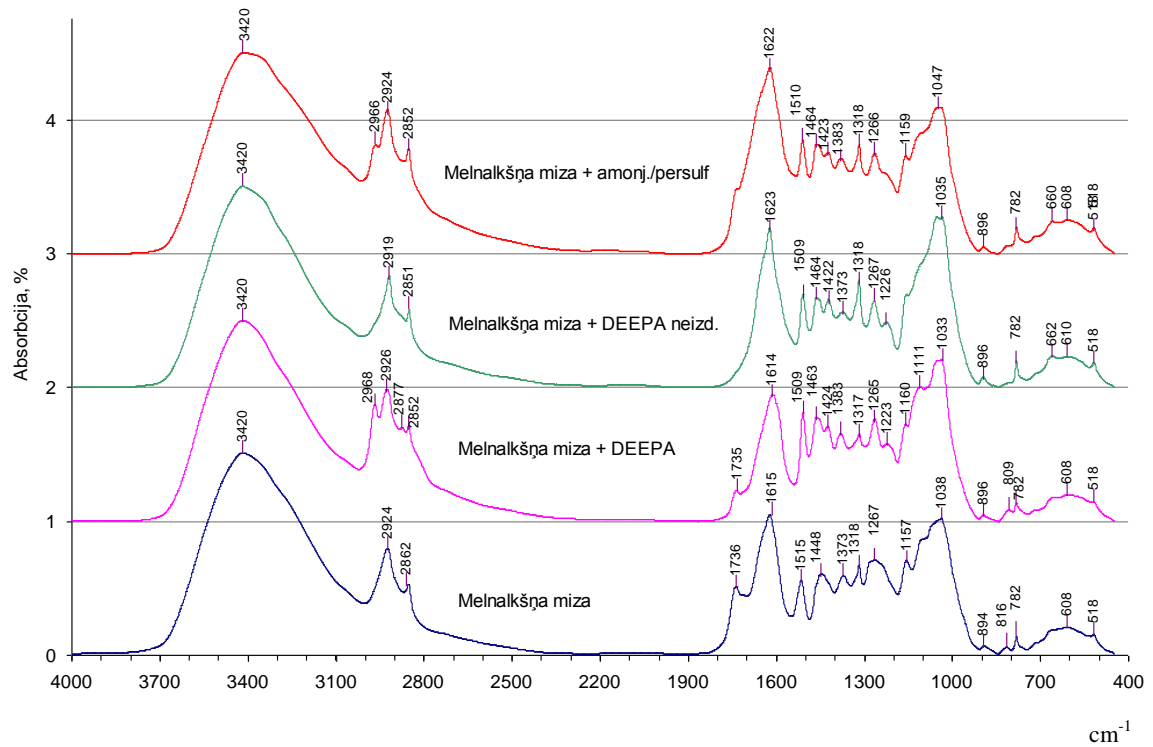
Apses mizas FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam



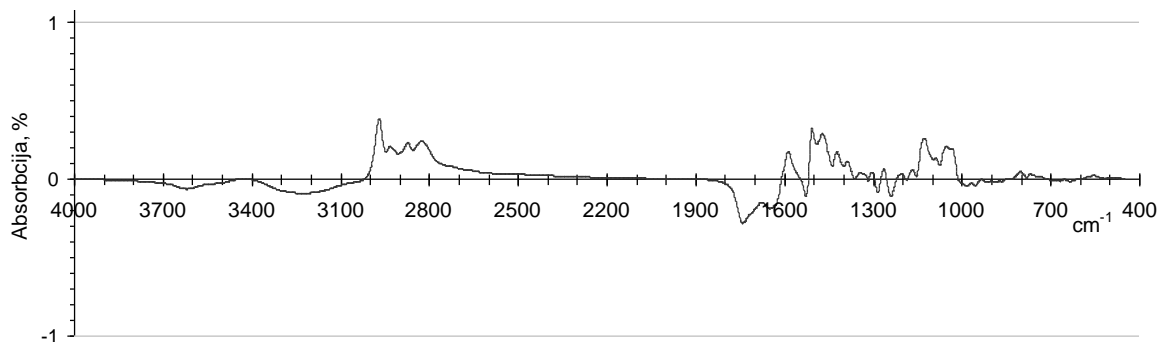
Ar DEEPA modificētas apses mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas apses mizu



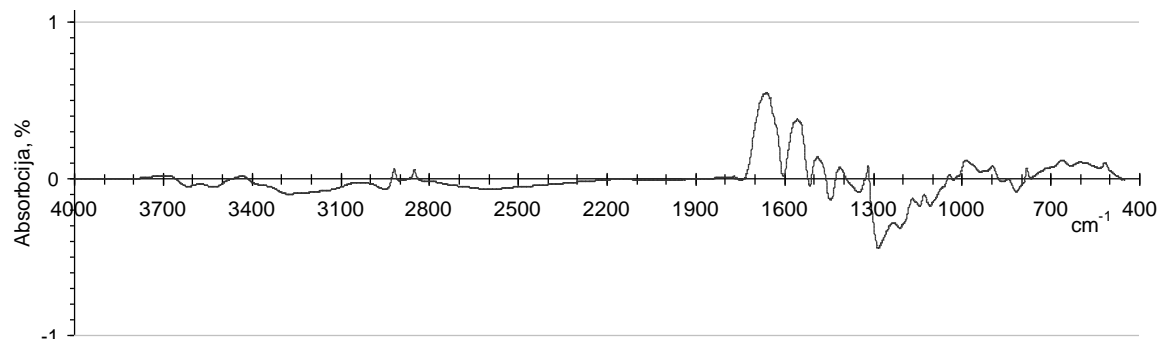
Ar amonjaka ūdens šķīdums / persulfāts modificētas apses mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas apses mizu



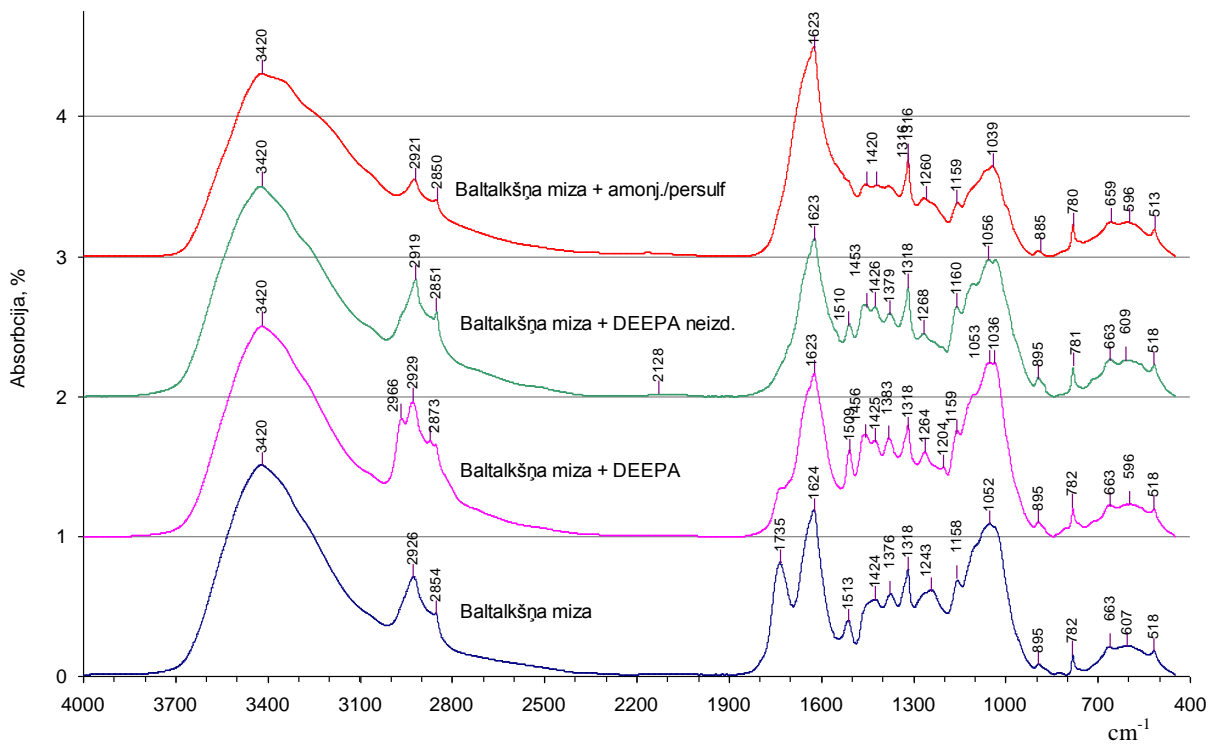
Melnalkšņa mizas FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam



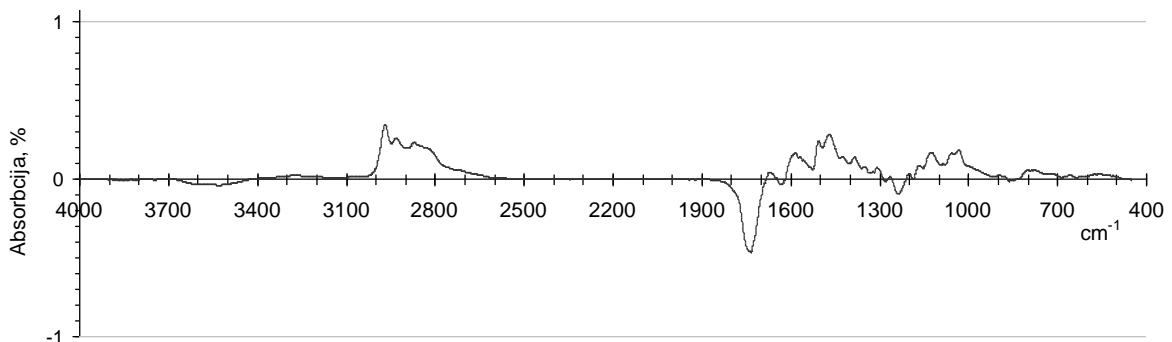
Ar DEEPA modificētas melnalkšņa mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas melnalkšņa mizu



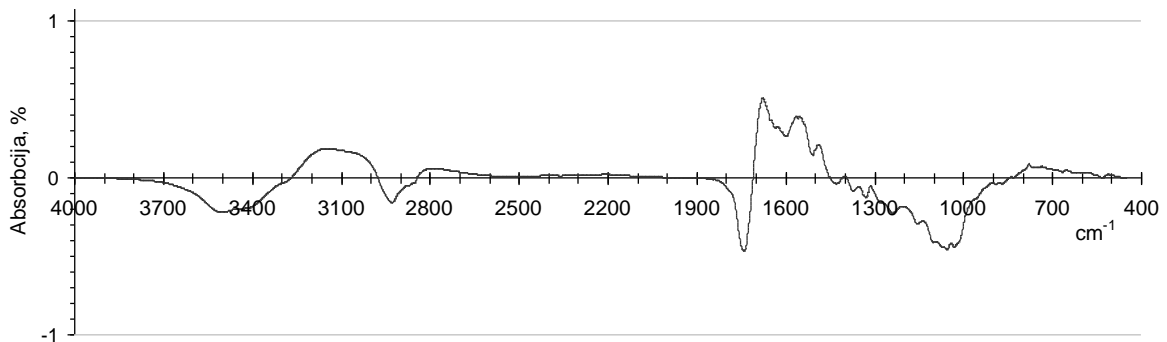
Ar amonjaka ūdens šķīdums / persulfāts modificētas melnalkšņa mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas melnalkšņa mizu



Baltalkšņa mizas FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam

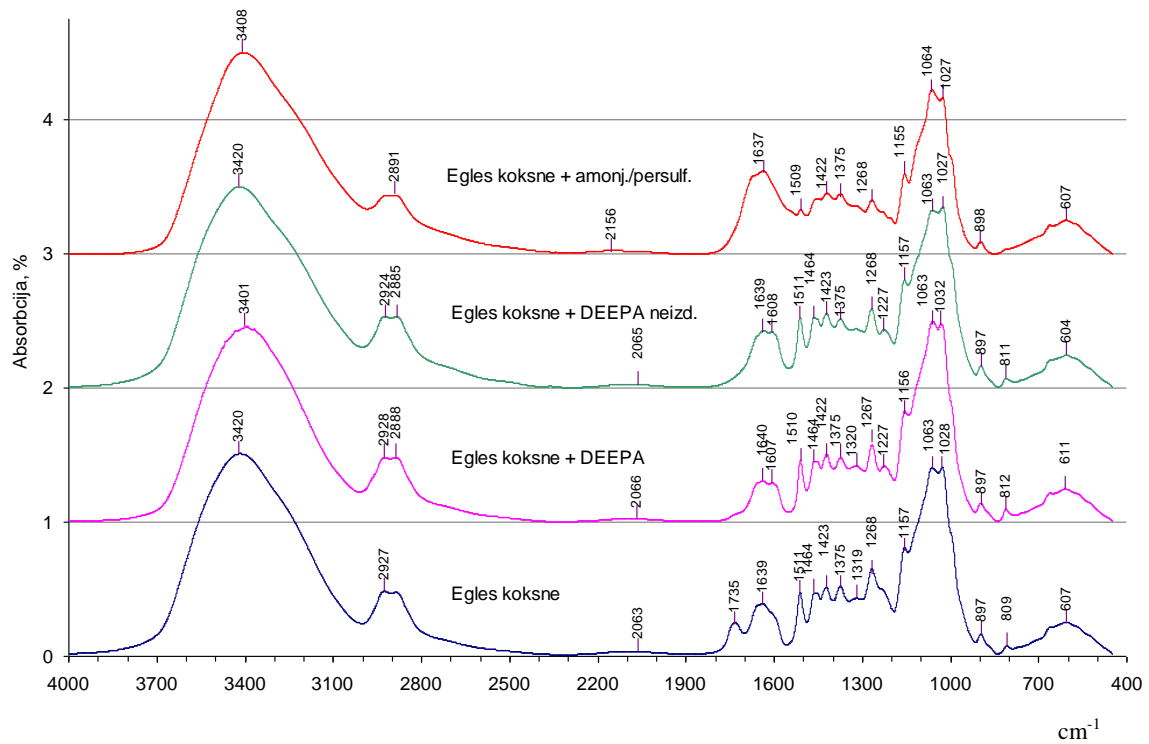


Ar DEEPA modificētas baltalkšņa mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas baltalkšņa mizu

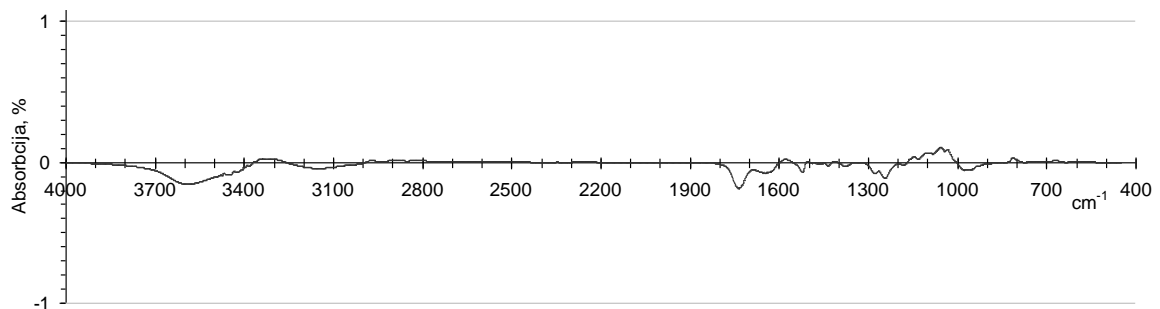


Ar amonjaka ūdens šķīdums / persulfāts modificētas baltalkšņa mizas FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas baltalkšņa mizu

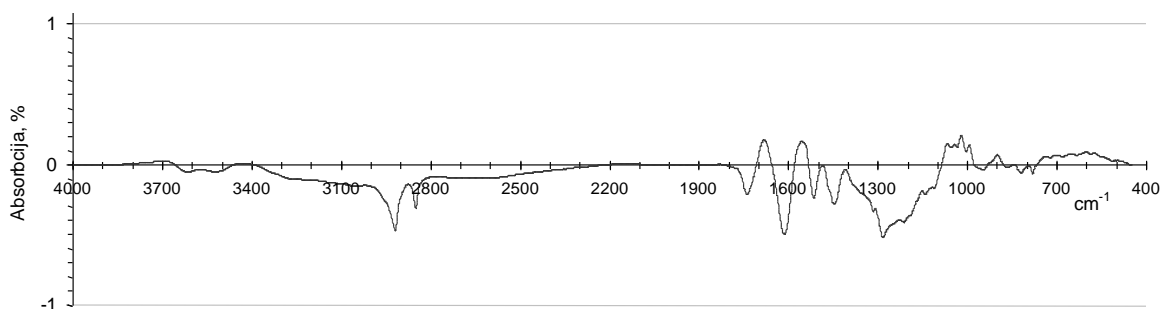
3. pielikuma turpinājums



Egles koksnes FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam

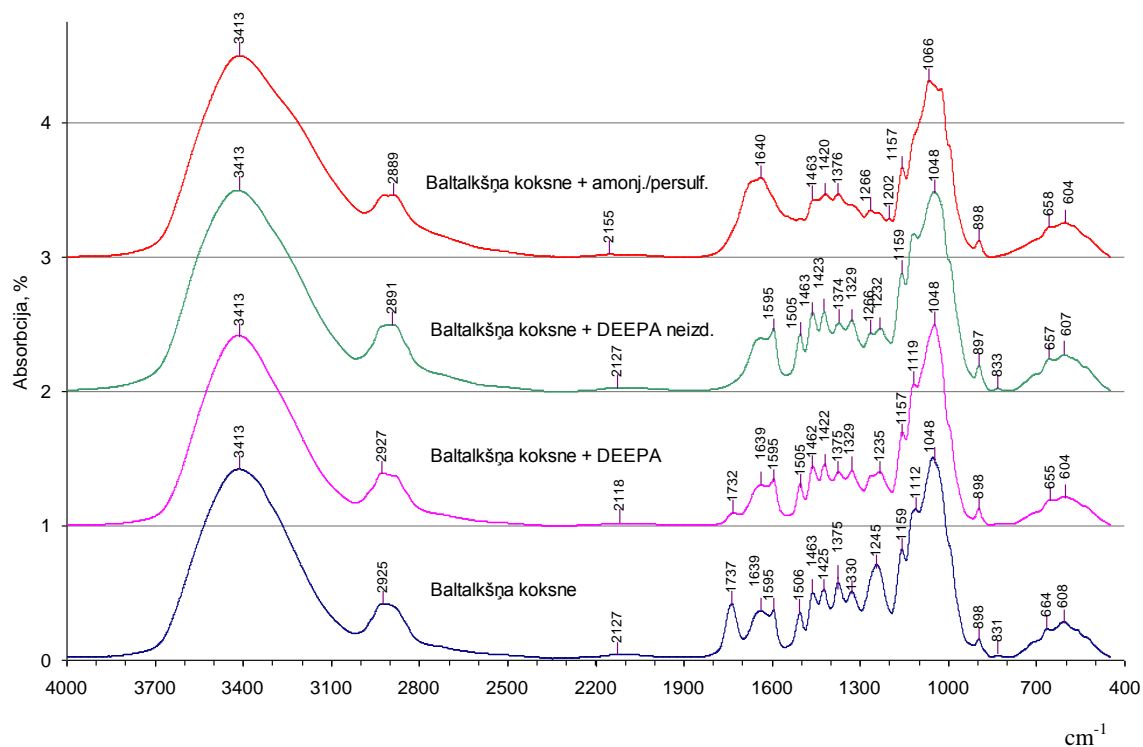


Ar DEEPA modificētas egles koksnes FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas egles koksnī

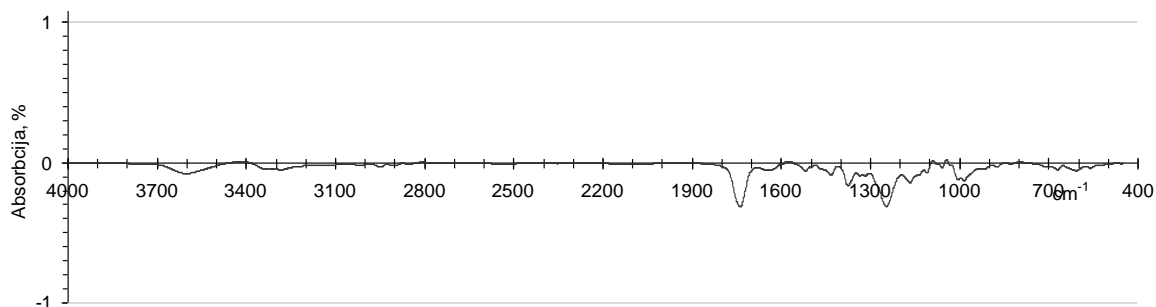


Ar amonjaka ūdens šķīdums / persulfāts modificētas egles koksnes FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas egles koksnī

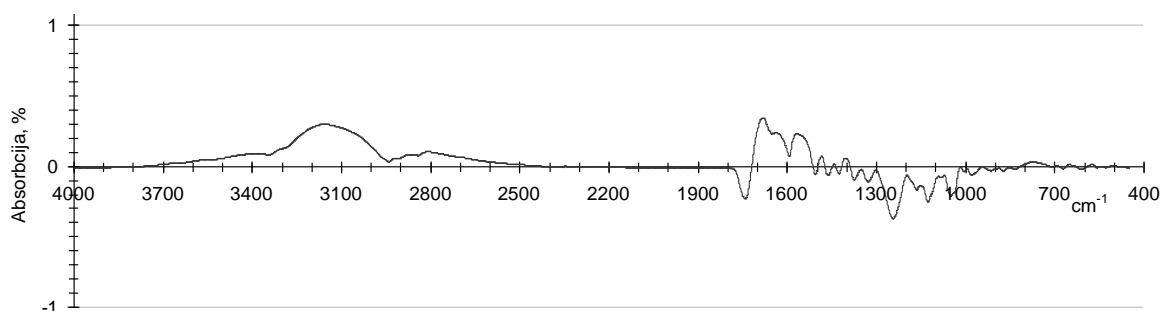
3. pielikuma turpinājums



Baltalkšņa koksnes FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam

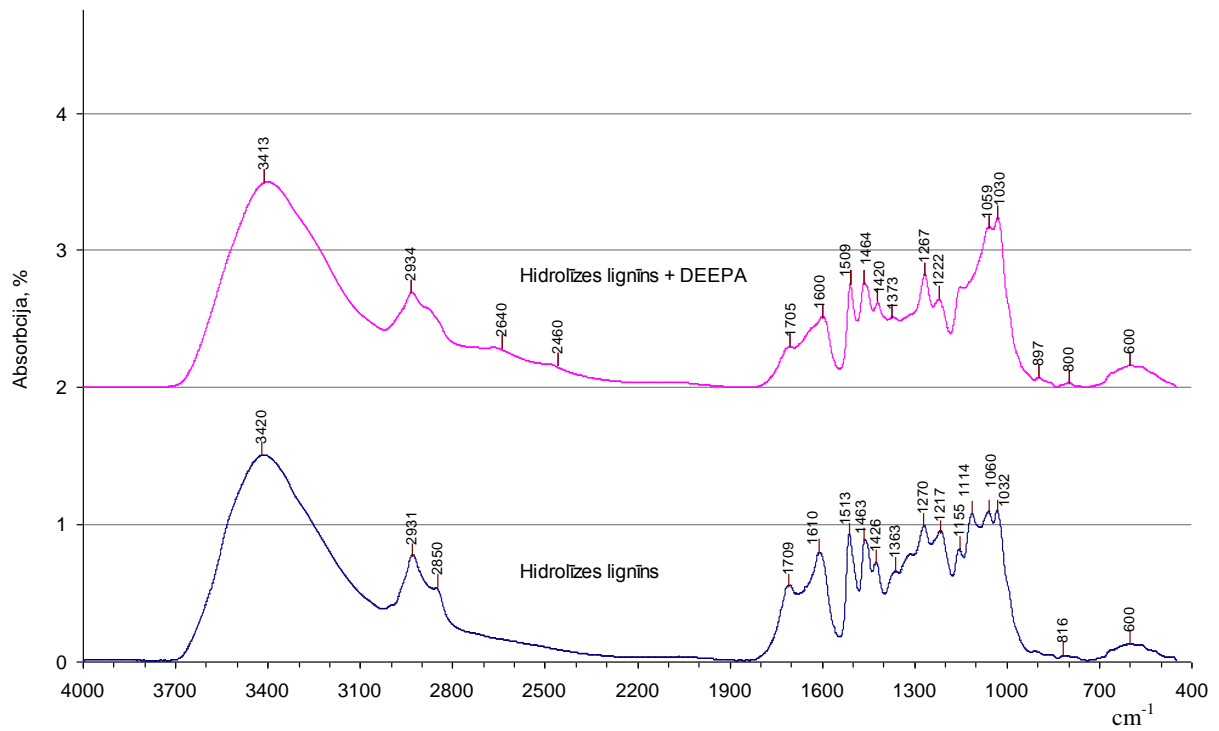


Ar DEEPA modificētas baltalkšņa koksnes FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas baltalkšņa koksni

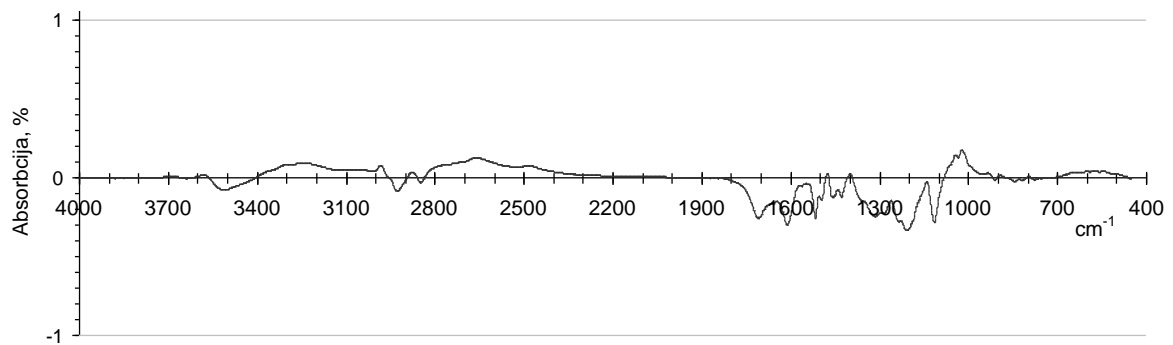


Ar amonjaka ūdens šķīdums / persulfāts modificētas baltalkšņa koksnes FTIR spektru absorbcijas

intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas baltalkšņa koksni

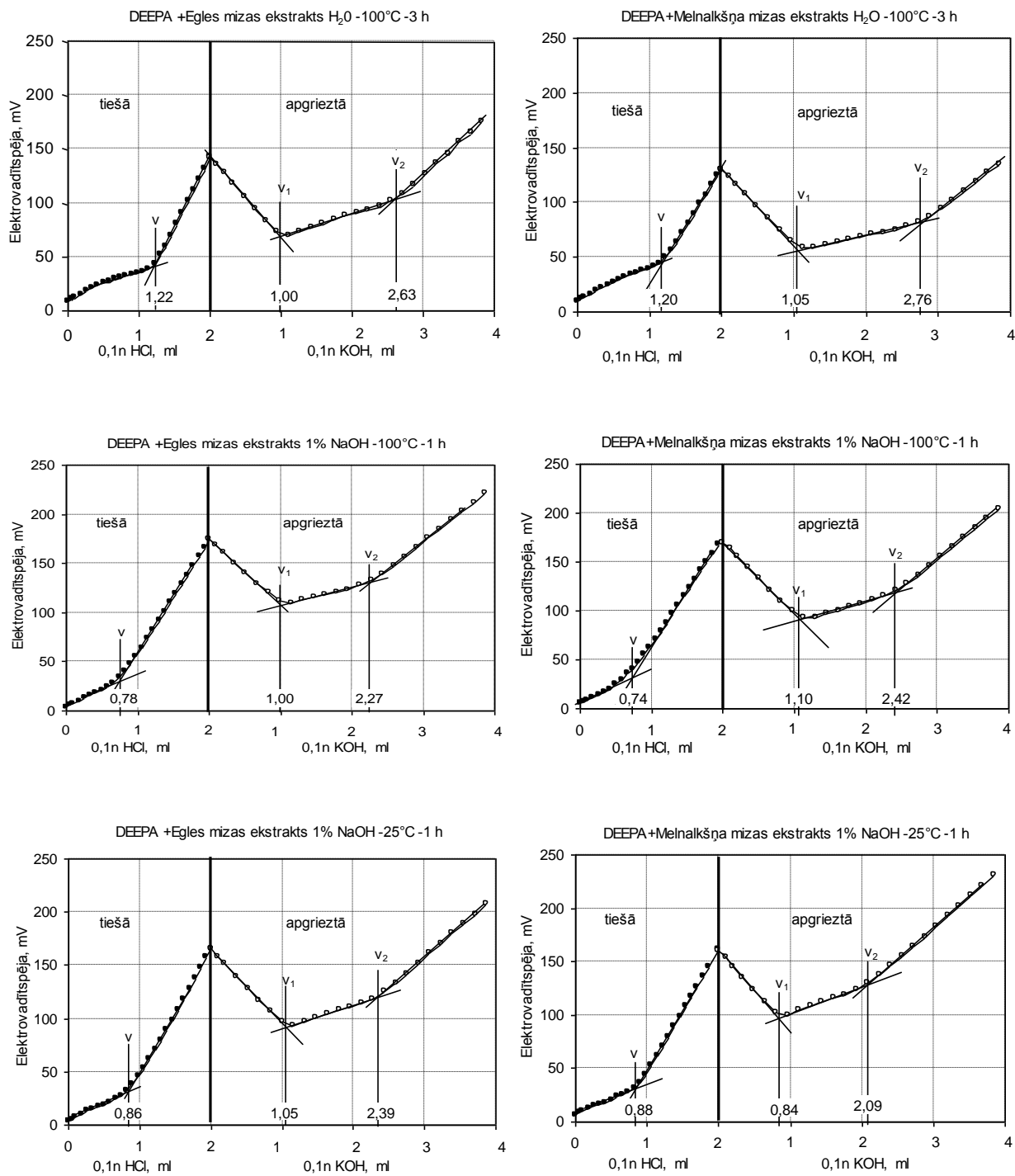


Hidrolīzes lignīna FTIR spektri modificētam un izejas paraugam



Ar DEEPA modificētas hidrolīzes lignīna FTIR spektru absorbcijas intensitātes izmaiņas salīdzinot ar izejas hidrolīzes lignīnu

Ar DEEPA aminētas mizu ūdens un sārma ekstraktu (polifenolu) titrēšana



4. pielikuma turpinājums

Ar DEEPA aminētas ūdens un sārma atlikumu pēc polifenolu ekstrahēšanas titrēšana

