



národní
úložiště
šedé
literatury

Studium složení vybraných typů tálových mýdel

Rousková, Milena
2012

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-112204>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 20.08.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

STUDIUM SLOŽENÍ VYBRANÝCH TYPŮ TÁLOVÝCH MÝDEL

Ing. Milena Rousková, Ph.D.¹, Ing. Aleš Heyberger, CSc.¹, prof. Ing. Jan Tříška, CSc.²,
Ing. Miroslav Krτίčka³

¹ Ústav chemických procesů AV ČR v.v.i., Rozvojová 2/135, 165 02 Praha 6 – Suchdol,
www.icpf.cas.cz, e-mail: rouskova@icpf.cas.cz, tel.: +420 220 390 235, fax: +420 220 920 661

² Centrum výzkumu globální změny AV ČR, v.v.i, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice

³ Technologický park Chomutov, Cihlářská 4132, 430 01 Chomutov

Abstrakt

Při zpracování dřevní hmoty sulfátovou technologií, sloužící k výrobě buničiny, vzniká značný objem odpadního tálového mýdla. V České republice je doposud tálové mýdlo zpracováváno pouze pro regeneraci chemikálií a jako energetický zdroj, částečně kryjící potřeby celulózek. Některé nevyužité látky, zůstávající v tálovém mýdle, však mají prokazatelný terapeutický vliv na lidské zdraví. Jsou to zejména fytosteroly, jejichž preventivní účinek na kardiovaskulární choroby je využíván ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu.

Příspěvek je zaměřen na problematiku šetrné separace fytosterolů z tálových mýdel kapalinovou extrakcí. Vzorky tálových mýdel pocházely z několika zejména evropských sulfátových technologií. Nejbohatší zdroj fytosterolů pocházel z Polska (Kwidzyn), pestrá směs chemicky zajímavých látek obsahoval vzorek ze Slovenska (Ružomberok).

Klíčová slova: extrakce kapalina-kapalina, tálové mýdlo, fytosteroly, β -sitosterol

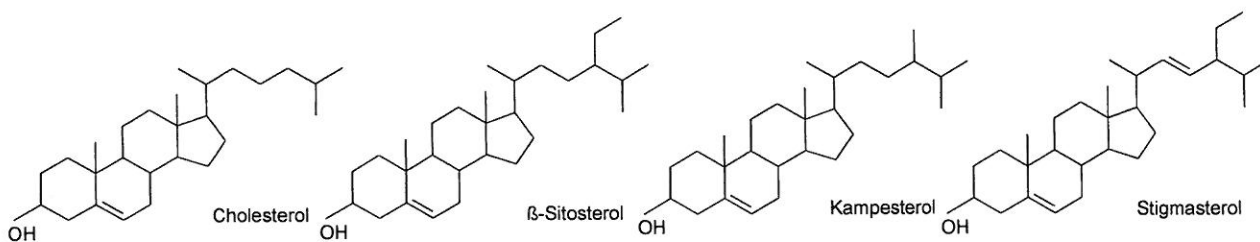
Úvod

Tálové mýdlo vzniká jako odpadní produkt celulózek při zpracování dřevní hmoty v současné době nejrozšířenější sulfátovou technologií. Její výhodou jsou výborné mechanické vlastnosti vzniklého vlákna, univerzálnost pro zpracování všech druhů dřeva i propracování regenerace chemikálií. Většina produkce sulfátové buničiny je v Evropě soustředěna do severovýchodních zemí (Finsko, Švédsko), mezi další významné producenty patří Španělsko, Portugalsko, Francie a Rakousko.

Princip sulfátového procesu spočívá v uvolňování vláken ze struktury dřeva při vysoké teplotě ($>160^{\circ}\text{C}$) a vysokém stupni alkality (pH~13-14). Po odfiltrování nerozpuštěných celulózových vláken je separován tzv. černý louh, který je zakonzentrováván až na 80% sušiny. Během jeho zahušťování je izolováno tzv. tálové mýdlo, tvořené zejména solemi mastných a pryskyřičných kyselin (např. C_{18-20} , např. stearová, olejová, linolová, linolenová; abietová, pimarová), neutrálními látkami (převážně fytosteroly a vyššími alifatickými alkoholy C_{20-26} , terpenickými alkoholy, estery mastných kyselin, vosky aj.) a malým množstvím částečně rozpustných anorganických solí, ligninu, merkaptanů, polysulfidů, pigmentů aj. Složením černého louhu, vznikajícího při zpracování dřeva břízy se zabýval Niemelä [1].

Tálové mýdlo obsahuje v závislosti na zpracovávaném druhu dřeva 5-30% neutrálních látek [2], z čehož 1,5-4% připadá na fytosteroly [3]. Ty jsou strukturně podobné živočišnému cholesterolu, mají ale odlišnou konfiguraci postranního řetězce. Díky tomu jsou prakticky využívány především ke snížení obsahu nežádoucího LDL-cholesterolu v krevní plazmě [4]. Fytosteroly dále významně ovlivňují imunitní systém a vykazují preventivní účinek proti některým typům nádorových onemocnění [5]. Jejich antioxidační účinky se také uplatňují při prevenci aterosklerózy. Výše uvedené účinky fytosterolů vyvolaly vlnu zájmu, staly se součástí funkčních potravin a potravinových doplňků (např. margarínů, mléčných výrobků, olejů, některých druhů nápojů apod.). První komerční získání fytosterolů z tálového mýdla započala

v 80. letech 20. století finská společnost Oy Kaukas AB [6]. Alifatické alkoholy s dlouhým řetězcem jsou díky podobným zdravotním účinkům jako fytosteroly využívány v lékařství např. při léčbě aterosklerózy. Dále lze z tálového mýdla po úpravě izolovat esenciální mastné kyseliny (např. kyselina linolová, linolenová), chránící lidský organismus proti chorobám srdce.



Obr. 1. Struktury sterolů nejčastěji se vyskytujících v přírodě.

Typ zpracovávaného dřeva ovlivňuje množství a kvalitu vznikajícího tálového mýdla, a tím bohatost a poměr v něm obsažených látek. Tálové mýdlo bývá často přidáním minerální kyseliny konvertováno na tálový olej a následně *destilováno* [7] na frakce mastných a pryskyřičných kyselin vysoké čistoty. Ve vařáku pak zůstává smola, která obsahuje zakoncentrované nezmýdelnitelné (neutrální) látky. Celkový obsah sterolů bývá v tálovém oleji 3-7 hm.% [8], po frakční destilaci zůstává ve smole 8-20% sterolů [9], které je nezbytné dalšími rafinačními metodami izolovat. Na rozdíl od frakční destilace nedochází při kapalinové *extrakční* separaci neutrálních látek z tálového mýdla k tepelné destrukci organických látek, polymeracím a oxidačním reakcím, a tedy i vzniku pryskyřic, které se následně jen velmi obtížně zpracovávají. Volbou vhodného extrakčního systému lze dosáhnout vysokého výtěžku studovaných látek vysoké čistoty.

Náplní příspěvku je zpracování několika druhů odpadního tálového mýdla různého složení extrakcí kapalina-kapalina. Hlavním cílem je stanovení obsahu farmaceuticky zajímavých látek – fytosterolů, především β -sitosterolu, v jednotlivých typech tálových mýdel a kvalitativní určení dalších cenných složek.

Experimentální část

Původ tálového mýdla

Tálová mýdla byla získána ze 7 podniků, zpracovávajících různé typy dřevní hmoty, zejména z celulózek v Evropě, ale i mimo ni: Česká republika (Mondi Packaging Paper Štětí), Slovensko (Mondi Business Paper SCP Ružomberok), Polsko (International Paper – Kwidzyn S.A.), Finsko (UPM Rauma), Německo (Mercer International – Rosenthal, Stendhal) a Jihoafrická republika (SAPPI - Tugela). Jednotlivé vzorky se lišily obsahem vody v mýdlové hmotě a zejména pak obsahem a poměrem tzv. měkkých (jehličnany - borovice, smrk) a tvrdých (listnáče - bříza, dub, buk) dřev, používaných pro výrobu buničiny sulfátovým procesem v jednotlivých společnostech.

Laboratorní zpracování tálového mýdla

Surové tálové mýdlo bylo nejprve homogenizováno vodou s deemulgátorem (ethanol). Připravená směs byla jednostupňově extrahována v mixer-settleru mícháním s extrakčním činidlem (hexanem) za laboratorní teploty. Poměr jednotlivých složek extrahovaného systému byl volen s ohledem na jednostupňové zpracování, povahu použitých kapalin a maximalizaci výtěžku fytosterolů, resp. β -sitosterolu. Ze získaných roztoků pak byly následně odděleny jednotlivé fáze (extrakt a rafinát) intenzivním odstředěním.

Analýza extraktů tálového mýdla

Analýza fytoosterolů v organických extraktech byla prováděna s využitím plynového chromatografu Hewlett-Packard 5890 s detektorem FID a nepolární křemennou kapilární kolonou DB-5 (J&W Scientific), 30 m × 0,32 mm, tloušťka filmu stacionární fáze 0,25 μm, nosný plyn: He; tlak na vstupu do kolony 150 kPa, teplotní program: 60°C–1 min–15°C.min⁻¹–200°C–2,5°C.min⁻¹–275°C–9,67 min. Injektor byl vyhříván na teplotu 280°C, detektor na teplotu 300°C. Jako vnitřní standard byl použit cholesterol (99+%; C 8667, Sigma). Vyhodnocení chromatografických dat bylo prováděno za pomoci off-line verze programu Clarity 2.4.4.83 fy DataApex.

Další složky extraktů byly identifikovány s využitím GC-MS Finnigan GCQ vybaveným kolonou Zebron ZB-5 30 m × 0,25 mm s tloušťkou filmu stacionární fáze 0,25 μm, nosný plyn He 40 cm.s⁻¹. Byl použit teplotní program 60°C–1 min–20°C.min⁻¹–180°C–1,5°C.min⁻¹–275°C. Jednotlivé píky byly určovány za pomoci softwaru XCalibur, hmotnostní spektra byla srovnávána s knihovnou NIST.

Výsledky a diskuze

Složení zpracovávaných tálových mýdel z hlediska studovaných fytoosterolů je uvedeno v tabulce I.

Tabulka I. Porovnání obsahu vody a β-sitosterolu, resp. celkových sterolů (hm.%) ve vzorcích surových tálových mýdel.

Tálové mýdlo ^a	Označení	Sušina	β-Sitosterol	Celk. steroly	Podíl β-sitosterolu
ČR - Štětí	A	62,7	1,64	3,06	53,6
SR - Ružomberok	B	64,8	1,84	4,63	39,7
Polsko - Kwidzyn	C	55,7	1,71	4,62	37,0
SRN - Stendal	D	66,6	0,93	1,42	65,5
SRN - Rosenthal	E	43,3	1,70	2,97	57,2
Finsko - Rauma	F	61,9	0,97	1,28	75,8
JAR - Tugela	G	65,9	1,61	1,91	84,3

^a Česká republika (Mondi Packaging Paper Štětí), Slovensko (Mondi Business Paper SCP Ružomberok), Polsko (International Paper – Kwidzyn S.A.), Německo (Mercer International – Rosenthal, Stendhal), Finsko (UPM Rauma), Jihoafrická republika (SAPPI-Tugela)

Vzorky tálových mýdel bylo nutné před samotnou extrakcí převést do roztoku přidávkem vody a následnou dokonalou homogenizací mícháním. Byl proto předem stanovován obsah vody v jednotlivých surových tálových mýdlech pomocí Karl Fischer titrátoru. Obsah sušiny, kromě vzorku E, odpovídá průměrným obsahům, uváděným v patentu Holmboma [2] a pohybuje se v rozmezí 50-70%. Deemulgátor (ethanol) byl použit pro eliminaci pěnivosti, tj. snížení mezifázového napětí a zlepšení tekutosti extrahovaných vzorků. Tím příznivě ovlivňoval hydrodynamiku systému, tj. rozsazování jednotlivých fází, extraktu a rafinátu. Objem přidané vody (testováno v rozsahu 5-40 hm.% nástřiku) a ethanolu (5-45 hm.% nástřiku) do extrahovaného systému neměl prakticky vliv na výtěžek sledovaných fytoosterolů, pouze docházelo k naředění a většímu ztekucení nástřiku.

Jako extrakční činidlo byl z řady rozpouštědel vybrán hexan. Mezi jeho hlavní výhody patří např. chemická stabilita, nemísitelnost s vodnou fází, nízká těkavost, dostatečný rozdíl hustot či snadná odstranitelnost z extraktu díky poměrně nízkému bodu varu (69°C).

Ve všech extrakčních systémech byl použit hmotnostní poměr tálové mýdlo:voda:ethanol:hexan = 1:1:0,8:1,3, při kterém jsme zaznamenali nejvyšší výtěžky

fytoosterolů. Také homogenita a tekutost umožňovala dobrou zpracovatelnost systémů. Extrakce byla prováděna za laboratorní teploty.

Po extrakci jednotlivých tálových mýdel byla získána data, uvedená v tabulce II.

Tabulka II. Množství fytoosterolů (hm.% z TM), získaných extrakcí testovaných vzorků tálových mýdel (TM).

TM	β-Sitosterol	Celk. steroly	Podíl β-sitosterolu [%]	Výtěžek [%]	
				β-sitosterolu	celk. sterolů
A	0,98	1,57	62,4	59,8	51,3
B	0,24	0,84	28,6	13,0	18,1
C	1,34	4,41	30,4	78,4	95,5
D	0,24	0,40	60,0	25,8	28,2
E	0,37	0,72	51,4	21,8	24,2
F	0,05	0,07	71,4	5,2	5,5
G	0,39	0,48	81,3	24,2	25,1

Z uvedených hodnot jednoznačně vyplývá, že nejvyšší množství sterolů lze jednostupňově vyextrahovat ze vzorku tálového mýdla C, kdy bylo dosaženo 78% výtěžku β-sitosterolu a 96% výtěžku celkových zastoupených fytoosterolů. O 19%, resp. 44%, z množství β-sitosterolu, resp. celkových sterolů, méně lze získat ze vzorku A. Vzorek F, bohatý spíše na látky terpenické povahy, je ze zkoumaných tálových mýdel na skupinu sterolových látek nejchudší, ačkoli zastoupení β-sitosterolu v celkových sterolech je 71%. Množství β-sitosterolu, získaného ze vzorku tálového mýdla je srovnatelné u vzorků B, D, E a G. Nejvyšší obsah β-sitosterolu z celkového množství extrahovaných sterolů vykazuje vzorek G (81%). Celkový výtěžek fytoosterolů je ale ve srovnání s ostatními studovanými mýdly poměrně nízký, dosahuje jen 25%. Toto tálové mýdlo je však z odlišného dřevního zdroje - výhradně ze dřeva eukalyptu. Tato unikátní surovina obsahuje z fytoosterolů téměř výlučně směs kampesterolu a β-sitosterolu, bohužel je však také bohatá na látky terpenické povahy, které rovněž přecházejí do extraktů a snižují tak čistotu těchto žádaných fytoosterolů.

Chromatografické analýzy jednotlivých extraktů byly také podrobeny rozboru z důvodu kvalitativního určení dalších cenných látek a typu dřeva, zpracovávaného v sulfátovém procesu výroby buničiny ve výše uvedených celulózkách.

Extrakt ze vzorku tálové mýdla A obsahuje ve srovnání s β-sitosterolem poměrně vysoký obsah kampesterolu, vysoká je také odezva na 24-methylencykloartanol, což je typické pro dřevo smrku. Dále byly identifikovány pro smrk specifické diterpenické alkoholy-thumbergol a *cis*- a *trans*- izomery neoabienolu. Také je zde, ve srovnání s ostatními extrakty, výrazný pík odpovídající pravděpodobně 1-tetrakosanolu, který je ve farmaceutickém průmyslu používán k léčbě kardiovaskulárních chorob díky svým antioxidačním účinkům.

Jako nejbohatší zdroj chemicky zajímavých látek se ukazuje vzorek B, což ukazuje na fakt, že tálové mýdlo odpadá z výroby, kam vstupuje poměrně pestrá směs různých dřev, zejména listnatých stromů. Kromě rel. vysokého zastoupení sledovaných fytoosterolů (kampesterol, stigmasterol, β-sitosterol) byly identifikovány i vyšší fytoosteroly (cykloartenol, methylencykloartanol, citrostadienol, betulinol aj.), skvalen a bohatá směs diterpenických alkoholů (thumbergol, neoabienol, abietol, neoabietol, aj.). Zmíněný skvalen je biologicky i nutričně významný polyizoprenoid, který je prekurzorem v biosyntéze steroidů a důležitých antioxidačních látek, jako koenzymu Q10. Je součástí buněčných membrán, v nichž určuje jejich odolnost proti tepelnému a chemickému poškození. Má antioxidační účinky, používá se jako prostředek v prevenci poškození mozku a nádorových onemocnění.

Analýza hexanového extraktu ze vzorku C ukazuje jeho bohatost na látky sterolové povahy, poměrně chudé je ale v oblasti diterpenoidů. Také poměrně nízký obsah kampesterolu, ve srovnání s β -sitosterolem a přítomnost především vyšších sterolů, např. cykloartenolu, 24-methylcykloartanolu, citrostadienolu, betulinolu aj., ukazuje na vysoký podíl březového dřeva ve zpracovávané surovině. Deriváty betulinolu prokazují protirakovinné účinky, byly také testovány při léčbě AIDS. Tálové mýdlo C vykazuje také poměrně vysoký obsah skvalenu.

Hexanové extrakty z tálových mýdel D a E mají velmi podobné spektrum. Vznikla zpracováním měkkých dřev, zejména smrku s různým přídatkem borovice. Kromě β -sitosterolu jsou zde ještě patrné odezvy kampesterolu, cykloartenolu a 24-methylcykloartanolu. Ačkoli vzorky obsahují poměrně malé množství látek terpenické povahy, výtěžek β -sitosterolu je poměrně nízký.

Vzorek F obsahuje ve skupině sterolů zejména β -sitosterol. Velmi nízký celkový obsah nezmýdelnitelných složek ukazuje na dřevo borovice jako surovinu. V tomto dřevě lze také identifikovat 24-methylcykloartanol, jehož je ale více v dřevě smrku. Na dřevo borovice také ukazuje zvýšené množství diterpenů.

Tálové mýdlo G vzniká při papírenském zpracování dřevní hmoty z poměrně rychle rostoucího eukalyptu. Obsahuje vysoký podíl β -sitosterolu oproti ostatním fytosterolům, bohužel je však velmi bohatý na terpenické látky, které znečišťují získaný extrakt.

Závěr

Tato práce byla zaměřena na porovnání složení 7 typů tálových mýdel, která se lišila druhem dřeva zpracovávaného ve vybraných celulózkách, kapalinovou extrakcí. V získaných organických extraktech byl určován zejména obsah látek s pozitivními účinky na lidské zdraví, zvláště fytosterolů (β -sitosterolu). Nejčistším zdrojem látek sterolové povahy byl vzorek tálového mýdla z Polska (Kwidzyn). Obsahoval 1,7% β -sitosterolu, resp. 4,6% celkových sterolů, které byly extrakcí získány s 96% výtěžkem. Pestrou směs chemicky zajímavých látek obsahovalo tálové mýdlo ze Slovenska (Ružomberok). Kromě sledovaného β -sitosterolu byly identifikovány i vyšší steroly (např. cykloartenol, methylcykloartanol, betulinol aj.), skvalen a řada diterpenických alkoholů (např. thumbergol, neoabienol, abietol, aj.). Nejčistší β -sitosterol (81%) lze jednostupňovou extrakcí bez dalších rafinačních postupů získat z tálového mýdla z Jihoafrické republiky (Tugela), které vzniká při zpracování eukalyptového dřeva. Výtěžek celkových sterolů ale není pro další zpracování ekonomicky zajímavý.

Literatura

- [1] Niemelä K.: *Dissertation*. Helsinki University of Technology, Espoo, 1990.
- [2] Holmbom B., Avela E.: US 3965085.
- [3] Seifert R., Mostecký J., Růžička V., Koudelková Z. (VŠCHT Praha): CS 250645.
- [4] Lees A. M., Mok H. Y., Lees R.S., McCluskey M.A., Grundy S.M.: *Atherosclerosis* 28, 325 (1977).
- [5] Awad A. B., Fink C. S.: *J. Nutr.* 130, 2127 (2000).
- [6] Schultz M. E., Sonnier W. E. (Forbes Medi-Tech Inc.): WO 03/064442.
- [7] Diaz M. A. F., Rojas A. M., Hinosoja B. L., Schersl E. M.: EP 0952208.
- [8] Huibers D. T. A., Robbins A. M., Sullivan D. H. (Union Camp Corp.): WO 00/15652.
- [9] Wong A., Norman H.S., MacMillan A.K.: WO 99/42471.

Poděkování

Práce byla realizována za finanční podpory Grantové agentury Akademie věd České republiky (1QS400720504).