



Χημεία και Χημικά Προϊόντα Ξύλου

Ενότητα **03**: Ημικυτταρίνες

Ιωάννης Φιλίππου
Τμήμα Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΑΝΟΙΚΤΑ
ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΑ
ΜΑΘΗΜΑΤΑ



Ημικυτταρίνες



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Περιεχόμενα ενότητας

1. Εμφάνιση – Προέλευση
2. Απομόνωση ημικυτταρινών
3. Χημική δομή
4. Υπερμοριακή δομή
5. Βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών
6. Χημικές ιδιότητες και αντιδράσεις



Σκοποί ενότητας

- Γνωριμία και κατανόηση της εμφάνισης και προέλευσης των ημικυτταρινών
- Κατανόηση της απομόνωσης των ημικυτταρινών
- Εξοικείωση με τη βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών
- Γνώση των χημικών ιδιοτήτων των ημικυτταρινών





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Εμφάνιση – Προέλευση

Εμφάνιση – Προέλευση (1/4)

- Οι ημικυτταρίνες είναι μίγμα συμπολυμερών ουσιών (πολυσακχαριτών) και μαζί με την κυτταρίνη και την λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών. Η παρουσία των ημικυτταρινών στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Όλα τα ξυλώδη φυτά εκτός από κυτταρίνη περιέχουν ημικυτταρίνες και λιγνίνη. Οι φυτικές ίνες που δεν περιέχουν λιγνίνη (πχ το βαμβάκι) δεν περιέχουν ούτε ημικυτταρίνες.



Εμφάνιση – Προέλευση (2/4)

- Το ποσοστό των ημικυτταρινών κυμαίνεται σε μεγάλα όρια (18-41%) στα διάφορα φυτικά είδη. Ξύλο πλατυφύλλων δένδρων περιέχει κατά μέσο όρο περίπου 30% περισσότερες ημικυτταρίνες από το ξύλο κωνοφόρων δένδρων. Το ποσοστό των ημικυτταρινών είναι μεγαλύτερο στις κορυφές και στους κλάδους των δένδρων από ότι στο κορμό. Η κατανομή τους στα κυτταρικά τοιχώματα και τους διάφορους τύπους κυττάρων δεν είναι ομοιόμορφη. Απαντούν σε μεγάλα ποσοστά στην μεσοκυττάρια στρώση και στο πρωτογενές τοίχωμα.



Εμφάνιση – Προέλευση (3/4)

- Αξιοποίηση των ημικυτταρινών όπως απαντούν στο ξύλο είναι περιορισμένη. Ένα μέρος τους χρησιμοποιείται στην παραγωγή χαρτιού όπου δρουν ως συγκολλητικές ουσίες και βοηθούν στο σχηματισμό ισχυρών δεσμών μεταξύ των ινών του χαρτιού. Κατά την πολτοποίηση όμως ένα μεγάλο μέρος των ημικυτταρινών απομακρύνεται με τα χημικά πολτοποίησης ενώ στη παραγωγή χημικής κυτταρίνης και παραγώγων της το σύνολο σχεδόν των ημικυτταρινών απομακρύνεται ως ανεπιθύμητα συστατικά.



Εμφάνιση – Προέλευση (4/4)

- Μεγάλες ποσότητες ημικυτταρινών σε μίγμα με την λιγνίνη παραμένουν ως υπολείμματα της πιο πάνω κατεργασίας του ξύλου.
- Δασική βιομάζα, υπολείμματα κατεργασίας ξύλου καθώς και τα παραπάνω υπολείμματα μπορούν να αποτελέσουν την βάση για την παραγωγή ενέργειας, ενός μεγάλου αριθμού χημικών, σύνθετων και νανοσύνθετων βιοπολυμερών προϊόντων από τις ημικυτταρίνες και καταβάλλονται μεγάλες ερευνητικές προσπάθειες για την εξεύρεση οικονομικών μεθόδων αξιοποίησής τους.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Απομόνωση ημικυτταρινών

Απομόνωση ημικυτταρινών (1/3)

- Απομόνωση ημικυτταρινών από το ξύλο γίνεται κυρίως για αναλυτικούς σκοπούς (ποσοτικός προσδιορισμός, μελέτη ιδιοτήτων και δυνατοτήτων αξιοποίησης). Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται δύο βασικές μέθοδοι:
 - απομόνωση με απ' ευθείας εκχύλιση από το ξύλο.
 - απομόνωση μετά από απολίγνωση του ξύλου και εκχύλιση της ολοκυτταρίνης.



Απομόνωση ημικυτταρινών (2/3)

- Και στις δύο μεθόδους ο διαχωρισμός από τα άλλα συστατικά του ξύλου και η απομόνωση των ημικυτταρινών βασίζεται στην σχετική διαλυτότητά τους σε υδάτινα αλκαλικά διαλύματα.



Απομόνωση ημικυτταρινών (3/3)

- Για βιομηχανική αξιοποίηση των ημικυτταρινών δεν γίνεται ή γίνεται πολύ σπάνια άμεσος διαχωρισμός τους από το ξύλο. Αξιοποίηση των ημικυτταρινών γίνεται συνήθως από υποπροϊόντα παραγωγής χαρτοπολτού, χημικής κυτταρίνης και σακχαροποίησης του ξύλου.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Χημική δομή

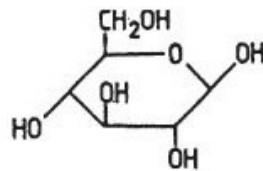
Χημική Δομή (1/3)

- Οι ημικυτταρίνες είναι συλλογικός όρος και αναφέρεται σε μίγμα πολυμερών μορίων τα οποία δομούνται από δύο ή περισσότερα απλά σάκχαρα. Πλήρης υδρόλυση των ημικυτταρινών μας δίνει τις εξόζες D-γλυκόζη, D-μαννόζη, D-γαλακτόζη, ουρανικά οξέα και τις πεντόζες D-ξυλόζη, L-αραβινόζη και σπανιότερα L-ραμνόζη και L-φρουκόζη. Με εξαίρεση την L-αραβινόζη, όλα τα παραπάνω σάκχαρα στην ένωση τους σε πολυμερή μόρια σχηματίζουν εξαμελή δακτύλιο με ένα ετεροάτομο οξυγόνου πυρανόζη-ρ). Η L-αραβινόζη σχηματίζει πενταμελή δακτύλιο με ένα ετεροάτομο οξυγόνου (φουρανόζη - f).

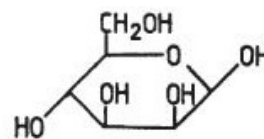


Χημικοί τύποι μονομερών ενώσεων ημικυτταρινών

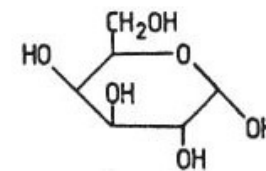
Σχήμα 3.1. Χημικοί τύποι μονομερών ενώσεων ημικυτταρινών



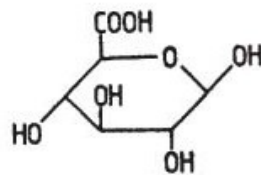
D-Γλυκοπυρανόζη
(D - GluU)



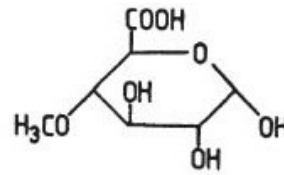
D-Γαλακτοπυρανόζη
(D - Galp)



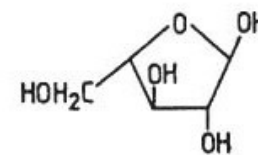
D-Μαννοπυρανόζη
(D - Manp)



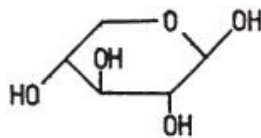
D-Γλυκοπυρανοσουλουρονικό
οξύ (GlupU)



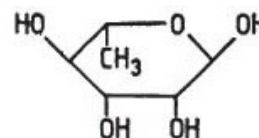
D-Μεθυλο-γλυκο-
πυρανοσουλουρονικό οξύ
(D - Me- GlupU)



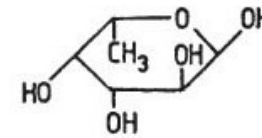
L- Αραβινοφουρανόζη
(L - Araf)



D Ξυλοπυρανόζη
(D-Xylp)



L - Ραμνοπυρανόζη
(L - Rhap)



L - Φουκοπυρανόζη
(L - Fucp)



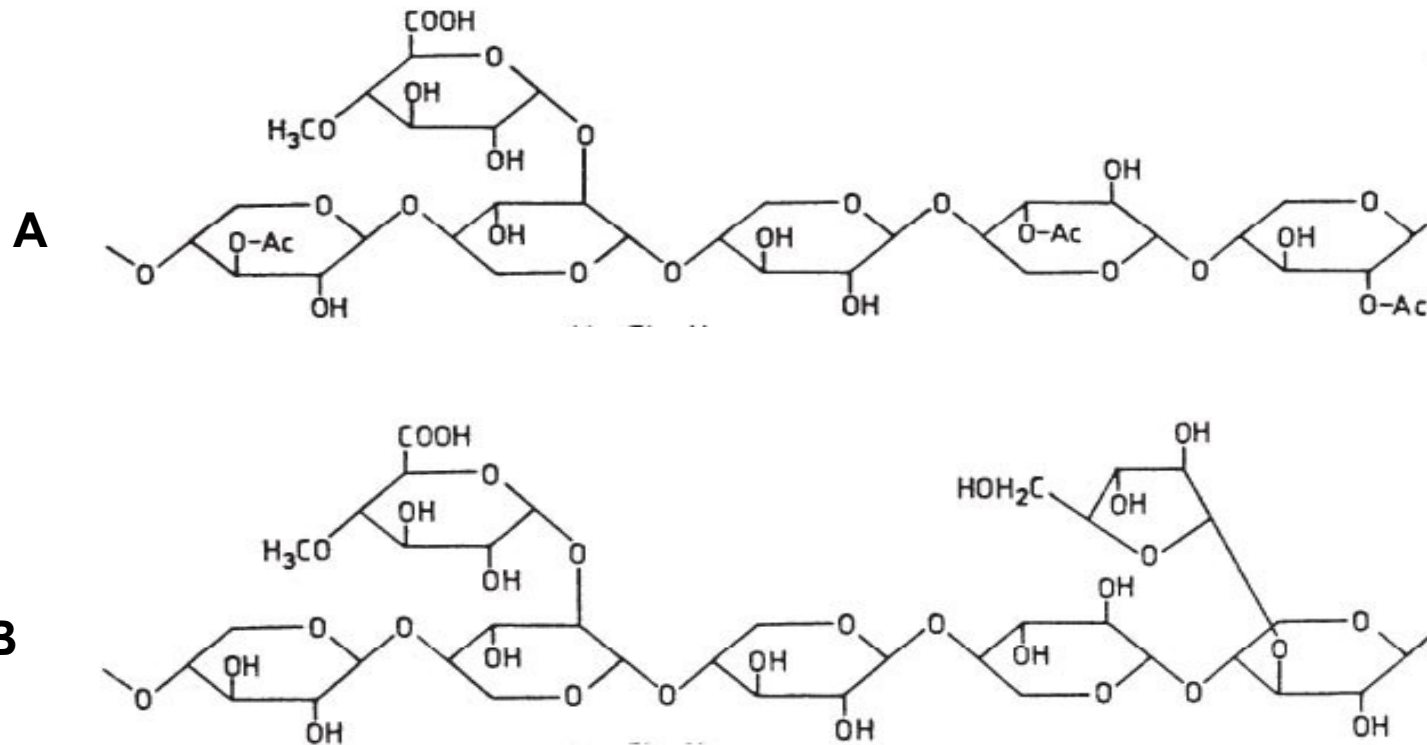
Χημική Δομή (2/3)

- Τα επί μέρους πολυμερή των ημικυτταρινών δομούνται από ανυδροομάδες (δομικές μονάδες) δύο ή περισσότερων από τα παραπάνω σάκχαρα. Ανάλογα με το είδος του ανυδροσακχάρου που συμμετέχει με το μεγαλύτερο ποσοστό στη δόμηση των μοριακών αλυσίδων, οι ημικυτταρίνες διακρίνονται σε ξυλάνες, μαννάνες και γαλακτάνες. Σε αντίθεση με τα πολυμερή μόρια της κυτταρίνης που είναι γραμμικά τα πολυμερή μόρια των ημικυτταρινών φέρουν πλευρικές διακλαδώσεις.



Χημική Δομή (3/3)

Σχήμα 3.2. Χημική δομή ημικυτταρινών: A. Ξυλάνη πλατυφύλλων, B. Ξυλάνη κωνοφόρων





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Υπερμοριακή δομή

Υπερμοριακή δομή (1/4)

- Ο τρόπος με τον οποίο τα πολυμερή μόρια των ημικυτταρινών είναι τοποθετημένα στη μάζα του ξύλου (κυτταρικά τοιχώματα) δεν είναι τελείως γνωστός.
- Μελέτες έχουν δείξει ότι οι ξυλάνες και οι μαννάνες που έχουν απομονωθεί από ξύλο ή άλλες φυτικές ίνες μετά από απομάκρυνση των πλευρικών διακλαδώσεων, κάτω από ορισμένες συνθήκες, σχηματίζουν κρυστάλλους.



Υπερμοριακή δομή (2/4)

- Στην φυσική τους όμως κατάσταση μέσα στην μάζα των κυτταρικών τοιχωμάτων, οι ημικυτταρίνες δεν σχηματίζουν κρυσταλλικές κατασκευές. Η ύπαρξη πλευρικών διακλαδώσεων κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων και η μίξη των ημικυτταρινών με την λιγνίνη δεν επιτρέπουν στα πολυμερή μόρια να έλθουν σε στενή επαφή και να σχηματίσουν κατασκευές μεγάλου βαθμού προσανατολισμού (κρυσταλλίτες).



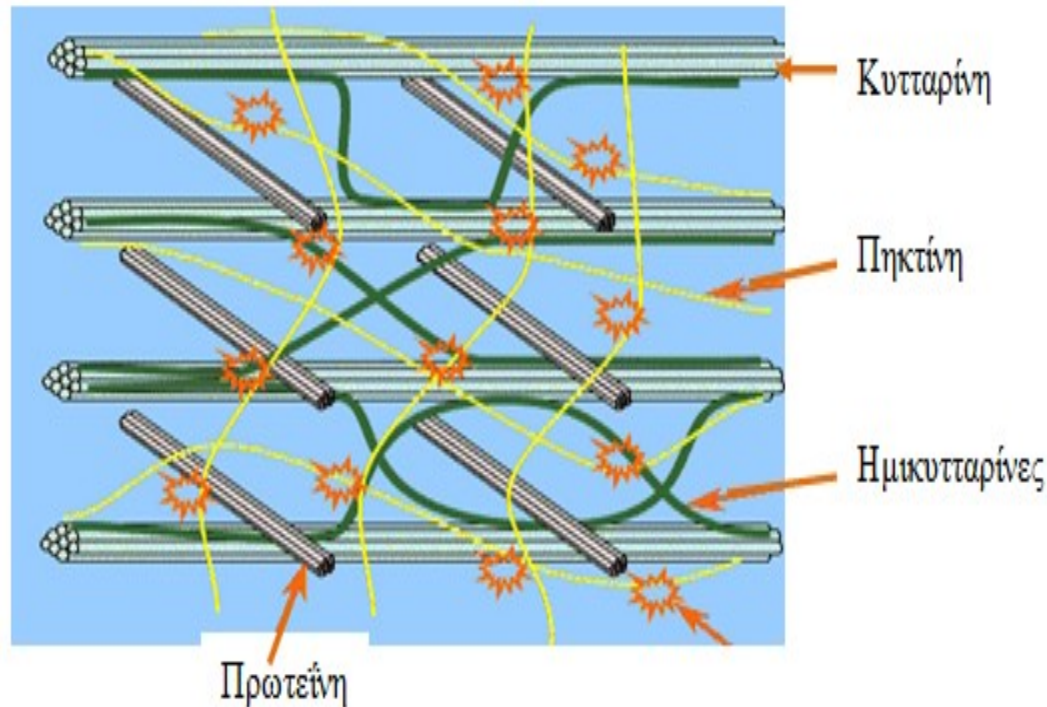
Υπερμοριακή δομή (3/4)

- Στο πρωτογενές τοίχωμα των κυττάρων όπου οι ημικυτταρίνες κατέχουν μεγαλύτερο ποσοστό αναμιγνύονται με τις πηκτινικές ουσίες και καταλαμβάνουν θέση μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης πριν την λιγνοποίηση του τοιχώματος. Η λιγνίνη τοποθετείται στη συνέχεια στα διάκενα μεταξύ των μορίων των πολυσακχαριτών.



Μοντέλο διάταξης ημικυτταρινών και πηκτινικών ουσιών

Σχήμα 3.3. Σχηματική διάταξη πολυσακχαριτών στο πρωτογενές τοίχωμα



Υπερμοριακή δομή (4/4)

- Γενικά οι ημικυτταρίνες καταλαμβάνουν χώρους μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης και μαζί με την λιγνίνη σχηματίζουν την άμορφη μάζα που συνδέει και συγκρατεί τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης στα κυτταρικά τοιχώματα. Μέσα στο λιγνοπολυσακχαρινικό σύμπλοκο οι ημικυτταρίνες είναι χημικά ενωμένες με την λιγνίνη.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών

Βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών (1/4)

- Η βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών στα φυτά και στα δένδρα δεν είναι τελείως εξακριβωμένη. Το μεγάλο ποσοστό με το οποίο συμμετέχουν στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων δείχνει ότι η λειτουργία τους είναι κατά κύριο λόγο μηχανική.



Βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών (2/4)

- Οι μοριακές ιδιότητες δεν επιτρέπουν στις ημικυτταρίνες να σχηματίσουν από μόνες τους μηχανικώς ισχυρά υλικά όπως συμβαίνει με την κυτταρίνη. Κύριος προσορισμός τους όπως και της λιγνίνης στο ξύλο φαίνεται να είναι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης. Μαζί με την λιγνίνη δρουν ως συγκολλητικές ουσίες και συγκρατούν τα μόρια και τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης όπως και τα κύτταρα μεταξύ τους στη δόμηση του ξύλινου ιστού.



Βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών (3/4)

- Το λιγνοπολυσακχαρινικό σύμπλοκο «κυτταρίνη-ημικυτταρίνες-λιγνίνη» θα μπορούσε να συσχετισθεί με τα σύνθετα ενισχυμένα υλικά που παρασκευάζει ο άνθρωπος (πχ σκυρόδεμα) όπου τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης είναι εμβυθισμένα στο άμορφο υλικό «ημικυτταρίνες-λιγνίνη». Η κυτταρίνη προσδίνει υψηλή αντοχή σε αξονικό εφελκυσμό ενώ οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη προσδίνουν αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση.



Βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών (4/4)

- Τα κλάσματα των ημικυτταρινών που είναι διαλυτά στο νερό όπως και το άμυλο πιστεύεται ότι έχουν αποταμιευτική αποστολή. Υπάρχει επίσης η άποψη ότι οι ημικυτταρίνες ελέγχουν την ισορροπία υγρασίας στα ζωντανά δένδρα και ότι ο ρόλος τους είναι υδροδυναμικός.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Χημικές ιδιότητες και αντιδράσεις

Χημική δραστικότητα

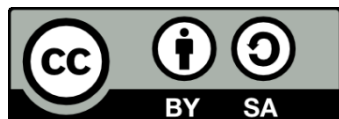
- Οι ημικυτταρίνες ως πολυσακχαρίτες ομοιάζουν με την κυτταρίνη στην χημική δομή και στις χημικές ιδιότητες. Όπως στην κυτταρίνη έτσι και στις ημικυτταρίνες τα υδροξύλια σχηματίζουν υδρογονικούς δεσμούς, ενώσεις προσθήκης, ενώσεις αντικατάστασης και οξειδούνται. Τα λιγότερο διακλαδισμένα μακρομόρια δίνουν συμπολυμερή με ενοφθαλμισμό (grafting) και χημικές γέφυρες (crosslinking). Επίσης αποικοδομούνται με επίδραση οξέων, ακάλεων, οξειδωτικών ουσιών, ενζύμων, φωτός και θερμότητας.





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Παπανικολάου Αναστάσιος
Θεσσαλονίκη, 30/ 8/ 2015



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ιωάννης Φιλίππου.
«Χημεία και Χημικά Προϊόντα Ξύλου. Ημικυτταρίνες». Έκδοση: 1.0.
Θεσσαλονίκη 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<http://eclass.auth.gr/courses/OCRS442/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

