

HAVAINTOJA RAUDUS- JA VISAKOIVUN MAHLAN SOKERI- PITOISUUDESTA

RISTO-VEIKKO PÄTIÄLÄ, KARIN BLOMBERG, SULO PIEPPONEN ja JUHANI
PAAKKANEN

SUMMARY:

*ON CARBOHYDRATES OF THE SAP OF SILVER BIRCH AND ITS FORMA CURLY
BIRCH*

Saapunut toimitukselle 1978-10-18

Kuuden visakoivun ja neljän rauduskoivun mahlanäytteiden sisältämät sokerit analysoitiin kaasukromatografisesti trimetylsilyl (TMS) — johdannaisina sekä hydrolysoimattomista että rikkihapolla hydrolysoiduista näytteistä. Raudusnäytteistä identifioitiin sorbitoli, jota visanäytteet eivät sisältäneet lainkaan.

Kummassakin ryhmässä esiintyi glukoosia ja fruktoosia, ei kuitenkaan kaikissa näytteissä sekä jotakin tarkemmin karakterisoimatonta silyloituvaa yhdistettä, joka retentoitui fruktoosin kera. Muita sokereita ei havaittu. Näytteiden hydrolysoinnilla ei ollut vaikutusta tuloksiin.

1. JOHDANTO

Jo 1920-luvulla HINTIKKA (1920) selvitteli kemiallista tietä syitä visanmuodostukseen. Hän ei tuolloin kuitenkaan saavuttanut tuloksia, jotka olisivat tuoneet selvyyttä kyseiseen ongelmaan.

Uusinta visakemiaa edustaa venäläisten KOMSILOVIN ja SELIVANOVAN tutkimus (1962), jossa todetaan, että rauduskoivu ja visakoivu ovat osoittautuneet kemialliselta kokoomukseltaan hyvin samankaltaisiksi.

Tässä tutkimuksessa pyritään selvittämään raudus- ja visakoivun mahlan sokereiden mahdolliset kvalitatiiviset erot. VIR-TASEN (1952) hahmottelemia visan tunnusmerkkejä ja SAARNION (1976) kehrittelemää

visaluokitusta ei ole päästy täysin hyödyntämään, koska näytteitä otettaessa näytepuiden kuvaus ja luokitus jäi puutteelliseksi. Mahlanäytteistä määritettiin myös kupari hivenaineiden edustajana.

Tekijöistä Blomberg ja Paakkanen ovat vastaan-
neet sokerianalyysiosasta sekä Piepponen kuparin-
määrityksestä. Pätiälä on laatinut muut visaa ja
mahlaa koskevat jaksot.

Tekijät esittävät kiitoksensa O. Virtaselle Sys-
mästä, Ulla Frimanille ja Marja Reimanille tai-
tavasta teknisestä avusta tutkimuksen suoritta-
misessa.

2. AINEISTO JA MENETELMÄT

21. Mahlanäytteiden keruu ja säilytys

Mahlanäytteet 080577-V001 — 120577-V006 sekä 110576-R001 — 120577-R004 (koodi ilmoittaa ottopäivän, pv-kk-v; mahlan laadun, V = visa, R = raudus sekä 001-juoksevan järjestysnumeron) on kerätty Hartolan ja Sysmän pitäjissä kasvavista koivuista, joiden d 1,3 visalla oli 15–20 cm, rauduksella 30–40 cm. Puut kasvoivat sorapitoisilla mailla. Näytteet kerättiin siten, että puhdas tuohi viillettiin lipaksi ja sen yläpuolelle tehtiin reikä, halkaisijaltaan 3–4 mm. Reiästä tuleva mahla juoksetettiin lippaa myöten koeputkeen. Näytteitä säilytettiin ennen analysointia n. 4 kk jääkaappilämpötilassa (+4° C). Näyte 110576-R001 sisälsi fungitsonia 3,1 µg/ml ja näyte 110576-R002 penisilliiniä 260 UI/ml.

22. Näytteiden analysointi

Trimetylsilylointi suoritettiin siten, että 5 ml näytettä laimennettiin vedellä 30 ml:ksi, josta 10 ml haihdutettiin kuiviin Rota-vaporissa. Jäännös liuotettiin 5 ml:an pyridiiniä.

0,5 ml pyridiiniä + 0,3 ml silylointireagensia (2 osaa heksametyylidisilatsaania + 1 osa trimetyylidiklorosilaania), lämmitys 35 min 45° C, sentrifugointi, analysointi.

Hydrolyysi: 5 ml näytettä + 2 ml 72 % H₂SO₄, 60 min 30° C vesihauteella. Siirto 200 ml keittokolviin, johon lisättiin 60 ml vettä, hydrolyysi sähköhauteella 3 tuntia 100° C, jäähditys ja laimennus 100 ml:ksi. 50 ml eo. liuosta neutraloitiin Amberlite 1R-45 (OH)-hartsilla pH 4:än. Hartsia suodatettiin pois sintterillä; vesipesu. Neutraloitu liuos haihdutettiin kuiviin Rota-vaporissa, jäännös liuotettiin 5 ml pyridiiniä, josta TMS-johdannaisen teko kuten edellä.

Kaasukromatografia: Varian 2800, 1,8 m lasikolonni, 4 % OV-1; 190–280° C, 10° C/min, injektor 240° C, FID-detektor, kantokaasu N₂, 20 ml/min.

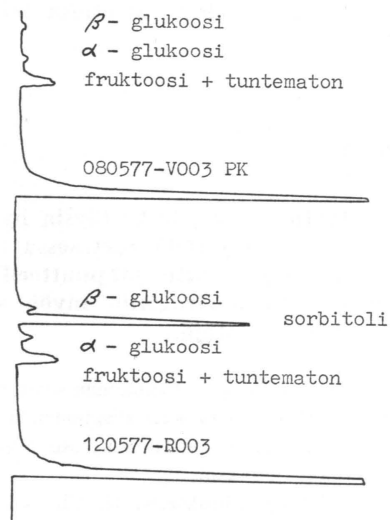
Kuparimääritys suoritettiin suoraan näytteestä atomiabsorptiospektrofotometrillä, Perkin-Elmer 300 + grafiitti-uuni HGA-72, Cu-viiva 324,7 nm. Injisoitu määrä 20 µl, kolme rinnakkaismääritystä, kuivaus 30 s 105° C, poltto 60 s 880° C, atomisointi 8 s 2600° C, jälkipoltt 10 s 2630° C, deuterium taustakorjaus, suojakaasu argon.

3. TULOKSET

Näytteistä määritettiin kaasukromatografisesti mono- ja disakkaridit trimetylsilyloinnin jälkeen. Taulukosta 1 on nähtävissä sorbitolin, glukoosin ja fruktoosin esiintymisen eri näytteissä. Visamahlassa ei tämän mukaan ole sorbitolia, joka tämän tutkimuksen mukaan on raudusmahlan pääkomponentti (kuva 1). Kvantitatiivisesti sokeripitoisuudet liikkuvat rajoissa 0,01–1 %. Tulokset varmistettiin nestekromatografialla.

Näytteistä määritettiin myös kupari grafiittiuuni-menetelmällä. Cu-pitoisuudet liikkuvat keskimäärin välillä 0,015–0,032 mg/l (taul. 1). Näytteeseen 110576-R001 oli lisätty fungitsonia, joka selittää muista pitoisuuksista merkitsevästi poikkeavan arvon.

Fig. 1. The chromatograms of the TMS derivatives of sugars in the sap of silver birch (120577-R003) and curly birch (080577-V003 PK).



Kuva 1. Raudusmahlan 120577-R003 ja visamahlan 080577-V003 PK kromatogrammit. Sokerit ajettu TMS-johdannaisina.

Taulukko 1. Raudus- ja visakoivumahlanäytteiden sokeri- ja kuparipitoisuudet. Mahdollinen visalaatu; P = paukuravisa, K = kaulavisa, J = juomuvisa, R = rengasvisa (SAARNIO 1976). (+ = sokeri esiintyy, - = sokeri ei esiinny).

Table 1. The carbohydrates and copper concentrations of the sap of silver birch and curly birch. (+ = sugar present, - = sugar not present).

Näyte Sample	Sorbitoli Sorbitol	Glukoosi Glucose	Fruktoosi Fructose	Kupari (mg/l) Copper
080577-V001	—	—	—	0,032
080577-V002	—	+	+	0,018
080577-V003 PK*	—	+	+	0,031
120577-V004 PK*	—	—	—	0,009
120577-V005 JR*	—	—	+	0,026
120577-V006 JR*	—	+	+	0,017
110576-R001	+	+	+	0,076
110576-R002	+	+	+	0,020
120577-R003	+	+	+	0,023
120577-R004	—	—	+	0,015

4. PÄÄTELMÄ

Tuloksiin on syytä suhtautua varauksella, koska näytemäärä oli vähäinen ja näytteitä oli säilytetty melko kauan +4° C:ssa, jossa mikrobien ja entsyymien toiminta on mahdollista, joskin yleensä hidasta.

Näytteiden hydrolysoinnilla ei ollut vaikutusta tuloksiin, joten indentifioidut sokerit näyttävät olevan mahlassa monomeereinä tai dimeereinä. Rauduskoivun mahlanäyte 120577-R004 ei sisältänyt sorbitolia, mutta kyseisen puun tyvässä oli alkavaa lainemuodostusta.

Kuitenkin näyttää siltä, että visa- ja rauduskoivu eroavat toisistaan kemiallisesti ainakin mahlan sorbitolipitoisuuden suhteen.

Kuparipitoisuuksissa ei havaittu mitään vastaavaa suuntausta.

Kuvassa 1 on fruktoosipiikin alla joku silyloitava yhdiste, jota ei tarkemmin määritetty, koska se esiintyi sekä visa- että rauduskoivun mahlassa. Kyseinen tuntematon aine ei ole ksyloosi, jonka todettiin käytetyissä olosuhteissa retentoituvan selvästi ennen fruktoosia. Muita sokereita ei havaittu.

Mahlatutkimusta vaikeuttaa suuresti hankala näytteiden keruu. Kokemuksien mukaan mahla erittyy visakoivusta hitaasti ja ehtyy muutamassa päivässä.

KIRJALLISUUS

HINTIKKA, S. V. 1920. Hiukan visakoivun kemialla. Teknillinen aikak.l. 10(9): 281–283.
KOMSILOV, N. F. & SELIVANOVA, T. A. 1962. Himitseskii sostav drevesiny karelskoi berezy. Voprosy lesovedeniya v. Karelii. SAARNIO, R. 1976. Viljeltyjen visakoivikoiden laatu ja kehitys Etelä-Suomessa, Summary:

The quality and development of cultivated curly-birch (*Betula verrucosa f. carelica* Sok.) stands in southern Finland. Folia For. 263: 1–28.
VIRTANEN, O. 1952. Visa- ja loimupuiden tunteminen ja kasvatusopas. Lahden työväen kirjapaino Oy. Lahti.

SUMMARY:

ON CARBOHYDRATES OF THE SAP OF SILVER BIRCH AND ITS FORMA CURLY BIRCH

The carbohydrates of the sap of six curly and four silver birches were analyzed by gas chromatography as trimethylsilyl derivatives both from hydrolyzed and unhydrolyzed samples. The

sorbitol was identified from silver birch sap only. In each of two groups there were glucose and fructose. No other carbohydrates were discovered. The hydrolysis was without influence on results.