

JANUSZ SURMIŃSKI

## ZNANE DOTYCHCZAS SKŁADNIKI CHEMICZNE KORY NIEKTÓRYCH GATUNKÓW Z RODZAJU *Pinus*

Kora gatunków drzew iglastych występujących nawet tak powszechnie jak sosna zwyczajna *Pinus silvestris* L. należy do stosunkowo mało zbadanych pod względem chemicznym.

Wprawdzie zdolano już określić znaczną ilość związków chemicznych występujących w korze różnych gatunków sosen, jednak bliższe poznanie składu chemicznego kory określonego gatunku jest wciąż jeszcze niedostateczne, a uzyskane wyniki rozrzucone są w pracach wielu autorów.

Celowe wydaje się przeto dokonanie przeglądów związków, jakie stwierdzono dotychczas w korze sosen należących zarówno do podrodzaju *Diploxylon*, jak i *Haploxylon*, gdyż przypuszczalnie podobne procesy biochemiczne powodują, że u wszystkich gatunków rodzaju *Pinus* powstają jeśli nie identyczne to podobne związki chemiczne (Erdtman 1959, Blaim 1965).

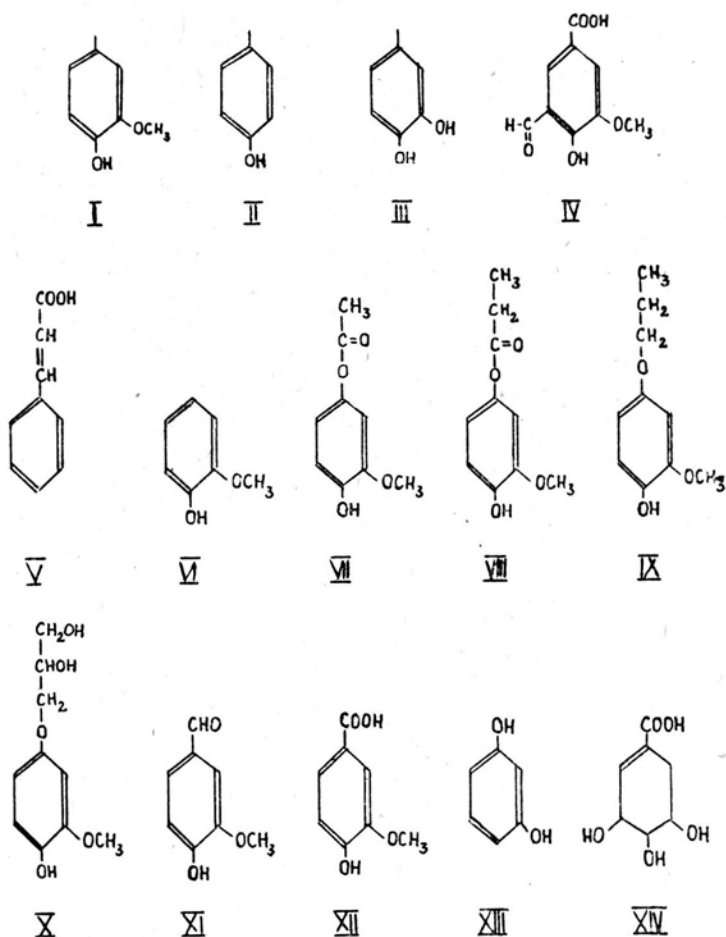
Kora jak i wszystkie inne części roślin składa się z substancji podstawowych występujących w znacznych ilościach we wszystkich organizmach roślinnych oraz ze związków, których obecność ograniczona jest do niewielkich ilości i to jedynie u pewnej grupy roślin. Te ostatnie określa się jako substancje swoiste (Blaim 1965).

Podstawowe substancje chemiczne kory sosnowej tworzą skomplikowany konglomerat ligninowo-węglowodanowo-suberynowy, któremu towarzyszą łatworozpuszczalne substancje o charakterze fenolowym i żywiczno-woskowym.

W korze jak i w drewnie do substancji podstawowych zalicza się węglowodany. Najważniejszym z nich jest celuloza, której zawartość w korze jest jednak w porównaniu z drewnem mniejsza. W cienkiej łuszczonej się korze sosnowej zwanej lustranką zawartość celulozy jest dość duża, natomiast w korze martwicowej — korowinie, ilość jej waha jedynie się około 20%.

Poza celulozą w korze występuje od 6 do 9% pentozanów oraz pewna ilość gum drzewnych (Timell 1964). Nadmienić przy tym warto, że wszystkie wspomniane substancje węglowodanowe kory są znacznie silniej związane z ligniną niż w drewnie (Kürschner 1957).

Szczególnie interesującymi substancjami kory sosnowej są substancje fenolowe, które rośliny drzewiaste jak się wydaje budują stosunkowo łatwo ze związków o charakterze alifatycznym. Równoczesna zdolność kondensacji, jak i podstawiania różnych połączeń aromatycznych powodują ponadto, że w komórkach roślin drze-



wiastych powstają liczne związki o bardzo różnych właściwościach chemicznych i fizycznych (Blaim 1965, Tomaszewski 1960, 1967).

Dotychczas tylko stosunkowo nieliczne związki o charakterze fenolowym występujące w korze niektórych gatunków sosen udało się lepiej poznać. Do nich należy zaliczyć przede wszystkim ligninę i suberynę.

Lignina, której zawartość w korze sosnowej wynosi przeciętnie 45% jest podobnie jak u innych gatunków roślin filogenetycznie starych zbudowana z rodników gwajacylowych (I), p-hydroksyfenolowych (II) oraz rodników 3-4-dwuhydroksy-fenolu (III). Podkreślić trzeba, że te ostatnie występują wyłącznie w ligninie kory

(Browning 1963). W korze towarzyszy zwykle ligninie kwas 5-formylowaniliny (IV), który powstaje najprawdopodobniej przez kondensację grup gwajacylowych. Lignina kory jest więc pod względem budowy chemicznej znacznie bardziej złożona niż lignina drewna gatunków drzew iglastych i przypomina ona do pewnego stopnia wysokopolimeryzowane kwasy huminowe (Kürschner 1957).

Niemniej ważną substancją o charakterze fenolowym występującą wyłącznie w korze jest suberyna. W korze sosnowej jest jej wprawdzie niewiele, gdyż tylko około 3%, jednak decyduje ona o szeregu właściwości kory, jak choćby o jej elastyczności, nieprzepuszczalności dla gazów i wody itp. (Szumkow 1958).

Pod względem chemicznym suberyna uważana jest za poliester alifatycznych hydroksykwasów i kwasów fenolowych, przy czym w korze gatunków iglastych związane są z nią flobafeny (Browning 1963). Znanymi kwasami wchodzącymi w skład suberyny są: kwas felonowy  $C_{22}H_{41}O_3(HOCH_2) \cdot (CH_2)_{20} \cdot COOH$ , kwas suberynowy  $C_{17}H_{30}O_3$ , kwas foinowy  $(HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ , kwas stearynowy  $C_{13}H_{26}O_2$  i inne (Prosiński 1969, Treibler 1957). W korze młodych sosen wykryto również kwas stearynowo-kutynowy —  $C_{28}H_{48}O_4$  będący jednym ze składników kutyny (Kürschner 1957).

Badania nad łatworozpuszczalnymi substancjami fenolowymi występującymi u roślin wyższych zapoczątkował Griffith (Unger 1961), który stwierdził występowanie fenolu między innymi w korze sosnowej.

Kora różnych gatunków sosen zawiera jednak szereg związków o charakterze fenolowym w postaci glikozydów, estrów lub fenolokwasów, przy czym większość z nich jest pochodnymi fenoli wielowodorotlenowych oraz fenylopropanu. W tym ostatnim przypadku za macierzysty związek uważa się kwas cynamonowy (V), (Blaim 1965).

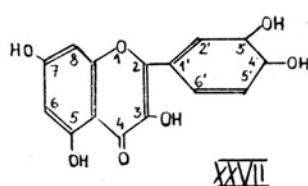
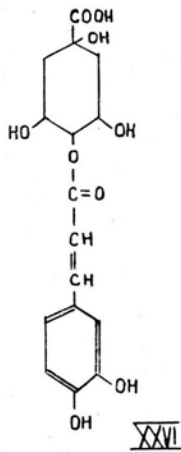
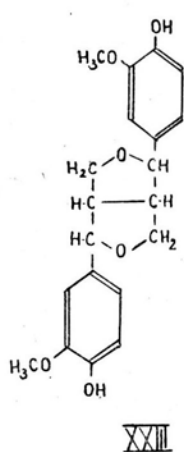
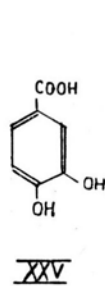
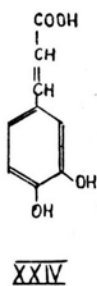
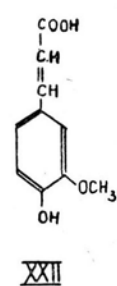
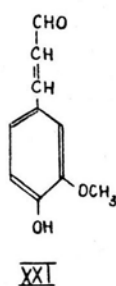
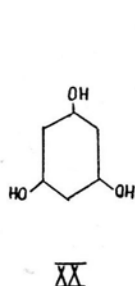
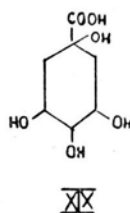
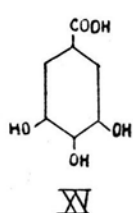
Do fenoli wielowodorotlenowych występujących w korze sosnowej należy przede wszystkim zaliczyć gwajakol (VI), jak i jego pochodne w postaci kwasu gwajacylo-(4-hydroksy-3-metylo)fenylooctowego (VII), kwasu gwajacylopropionowego (3-4-hydroksy-3-metoksy-fenolowego (VIII), alkoholu gwajacylopropionowego i alkoholu gwajacyloglicerylowego (IX, X), (Oksanen 1961, Tomaszewski 1967).

Z innych związków znalezionych w korze sosnowej wymienić trzeba wanilinę (XI), kwas wanilinowy (XII) i rezorcynę (XIII) oraz kwas szikimowy (XIV) i galusowy (XV) (Browning 1963, Tomaszewski 1960, 1967, Unger 1961).

W korze sosnowej występuje też prawdopodobnie orto-i para chinon (XVI) oraz hydrochinon (XVII), który uwolniony z połączeń glikozydowych w chwili zamarcia komórek ulega utlenieniu dając charakterystyczne czerwono-brązowe zabarwienie.

Poza wspomnianymi związkami w korze sosny zwyczajnej wykryto również kwas p-hydroksybenzoesowy (XVIII) i kwas  $\omega$ -hydroksypropiogwajakonowy (Oksanen 1961). Z innych kwasów fenolowych występuje w korze sosny *Pinus silvestris* L. jak i korze *Pinus eliottii* Engelm. kwas chinowy (XIX) (Hergert 1960, Gnamm 1949).

Z fenoli trójwodorotlenowych podobnie jak w innych roślinach, tak i w korze sosnowej stwierdzono występowanie w postaci wolnej oraz glikozydowej floroglucynolu (XX). Związek ten często jest produktem degradacji różnych bardziej



Pozycja grupy:  
-OH -OCH<sub>3</sub>

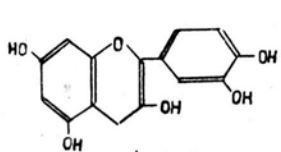
kampferol	3, 5, 7, 4'	-
kwercetyna	3, 5, 7, 3', 4'	-
mirycetyna	3, 5, 7, 3', 4', 5'	-
pinomirycetyna	3, 5, 7, 3', 4', 5'	6
pinocembryna	5, 7	-
pinobanksyna	3, 5, 7	-
pinostrobin	5	7

złożonych substancji fenolowych, jak np. garbników, flawanoidów i antocyjanin (Unger 1961).

Wiele substancji łatwo rozpuszczalnych kory jest jak wspomniano pochodnymi fenylpropanu i wywodzi się od kwasu cynamonowego. Pochodnymi fenylpropanowymi występującymi w korze sosnowej są takie związki chemiczne, jak: aldehyd

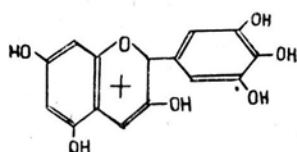
koniferylowy (XXI), kwas ferulowy (XXII) i jego dimer zaliczany do grupy lignanów — pinorezynol (XXIII) oraz kwas kawowy (XXIV) i kwas protokatechowy (XXV).

W korze sosnowej znajduje się również przypuszczalnie kwas chlorogenowy

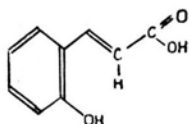


XXVIII

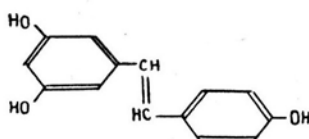
*kateczina*  
3,5,7,4',5'  
*galokatechina*  
3,5,7,3',4',5'



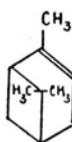
XXIV



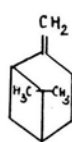
XXX



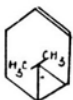
XXXI



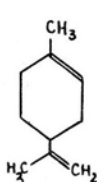
XXXII



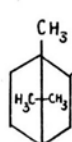
XXXIII



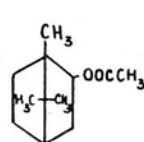
XXXIV



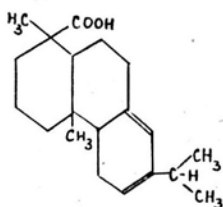
XXXV



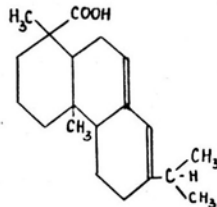
XXXVI



XXXVII



XXXVIII



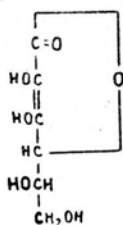
XXXIX

(XXVI), którego obecność związana jest z procesami suberynizacji tkanek i który wpływa decydująco na odporność chorobową organizmów roślinnych (Tomaszewski 1960).

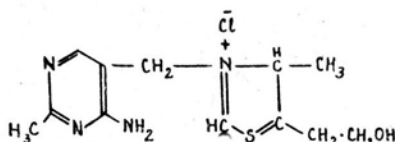
Kora sosnowa zawiera wreszcie szereg związków o charakterze flawanoidów.

Występują one najczęściej w połączeniach z innymi związkami, niejednokrotnie w postaci glikozydowej (Blaim 1965, 1967).

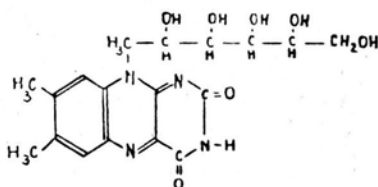
Do najbardziej rozpowszechnionych związków flawanoidowych zaliczyć można występującą w korze *Pinus eliottii* Engelm. kwercetynę (XXVII) i jej pochodną dwukwercetynę oraz dwuhydroksykampferol i katechinę (XXVIII) stanowiącą wraz z leukocyjanami produkt wyjściowy garbników skondensowanych. Wspomniane związki mają bowiem znaczną zdolność utleniania i spontanicznej polimery-



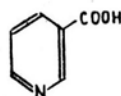
XL



XLI



XLII



XLIII

zacji. Dlatego też w korze sosnowej poza pewną ilością garbników będących pochodnymi katechiny i galokatechiny spotyka się znaczną ilość flobafenów.

Do znanych antocyjanów występujących w korze takich gatunków sosen, jak: *Pinus eliottii* Engelm. i *Pinus ponderosa* Laws. należą rozpowszechnione również u innych roślin klimatu umiarkowanego barwniki takie, jak delfinidyna (XXIX) oraz jej pochodne leukodelfinidyna i leukocyjanidyna. Pokrewne im związki stwierdzono w korze *Pinus strobus* L. w postaci pinostrobiny i pinocembryny oraz w korze *Pinus Banksiana* Lamb. w postaci pinobanksyny i pinokwercetyny (Blaim 1967, Browning 1963, Krugmann 1959).

Zbliżonymi pod względem budowy chemicznej są barwniki występujące w korze sosnowej flawan i flawanon. Wykryta natomiast w korze *Pinus eliottii* Engelm. przez Hergerta (1960) mirycetyna jest flawanolem. Towarzyszą jej pochodne w postaci pinomirycetyny, dwuhydromirycetyny i oligomirycetyny.

Z innych związków wspomnieć trzeba znalezionej w korze sosny zwyczajnej

kwasy p-kumarowy (XXX) a także pinosylwin (XXXI) i bliżej nieokreślone stilbeny (Browning 1963, Hillis 1962, Oksanen 1961, Wise 1952, 1959).

W skład substancji żywicznych oraz woskowych kory wchodzi znaczna ilość związków o charakterze terpenowym, kwasów żywicznych i tłuszczowych.

Substancje żywiczne kory mają podobny skład chemiczny do żywicy balsamicznej występującej w drewnie, zasobniejsze są jednak w produkty utleniania związków terpenowych.

W skład substancji żywicznych kory wchodzi przede wszystkim:  $\alpha$ -pinen (XXXII),  $\beta$ -pinen (XXXIII),  $\Delta_3$ -karen (XXXIV), limonen (XXXV) oraz borneol (XXXVI) i octan borylu (XXXVII).

Z kwasów żywicznych stwierdzono występowanie kwasu l-pimarowego (XXXVIII), kwasu abietynowego (XXXIX) oraz węglowodoru n-nonakosanu  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{27} \text{CH}_3$  (Browning 1963, Mirov 1967, Prosiński 1963).

Woski występujące w korze sosnowej są mieszaninami różnych związków chemicznych, z których większość ma charakter kwasowy. Wyodrębnionymi dotychczas składnikami wosków kory sosnowej są estry kwasu lignocerylowego i alkoholu lignocerylowego, behenylowego i glicerylowego. Składnikiem wosków kory jest również alkohol wyższy fitol  $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$  oraz substancje o charakterze flobafenowym. Te ostatnie stanowią prawdopodobnie części składowe kwasów flobafenotłuszczowych (Hergert 1960).

Woskom w korze sosnowej towarzyszą domieszki wolnych kwasów tłuszczowych, z których dotychczas zidentyfikowano następujące: kwas palmitynowy  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ , kwas kapronowy  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$ , kwas azuleinowy  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$ , kwas adypinowy  $-\text{COOH}(\text{CH}_2)_4 \text{COOH}$  oraz kwas hydroksypalmitynowy i hydromiryscenowy. Wspomniane kwasy występują między innymi w korze *Pinus monticola* Dougl. (Nickles i Rowe 1962, Browning 1963).

Wspomnieć wreszcie należy, że w korze sosnowej stwierdzone zostały niewielkie ilości kwasu askorbinowego (XL), witaminy B<sub>1</sub> (XLI), witaminy B<sub>2</sub>, czyli ryboflawiny (XLII) oraz kwasu nikotynowego (XLIII) (Browning 1963).

Z powyższego przeglądu wynika, że kora sosnowa składa się z wielkiej liczby substancji o różnym charakterze chemicznym. Udział poszczególnych substancji składowych kory jest dotychczas jeszcze niezupełnie ustalony i najprawdopodobniej waha się w dość szerokich granicach w zależności od wieku drzewa oraz warunków siedliskowych.

Kora sosnowa jest więc znacznie bardziej złożonym konglomeratem niż drewno, które poza kompleksem ligninowo-celulozowym zawiera stosunkowo nieliczne i występujące w niewielkich ilościach substancje łatwo rozpuszczalne o charakterze żywicznym i fenolowym.

#### LITERATURA

- Blaim K., 1965. *Swoiste substancje roślin uprawnych*. Warszawa, s. 13—20, 104, 109—116, 157, 166.  
Blaim K., 1967. *Barwniki roślinne*. Warszawa, s. 106—107, 186, 211—213, 215.  
Browning B. L., 1963. *The Chemistry of Bark*. New York, s. 587—666.

- Erdtman H., 1959. *Conifer Chemistry and Taxonomy of Conifers — Biochemistry of Wood*, London, s. 2—4.
- Gnamn H., 1949. *Die Gerbstoffe und Gerbmittel*, Stuttgart, s. 161.
- Hergert H., 1960. *Chemical Composition of Tannins and Polyphenols from Conifer Wood and Bark*. Forest Products Journal, nr. 11, s. 610—617.
- Hillis W. E., 1962. *Wood Extractives*, New York, s. 64, 103, 201.
- Krugman S. L., 1959. *The leuco-anthocyanin distribution in the genus Pinus*. Forest Sci. s. 169—173.
- Kürschner K., 1957. *Dřevarský výskum*, nr 1 s. 5—26.
- Mirov N. T., 1967. *The Genus Pinus*. New York.
- Nickles W. C., Rowe J. W., 1962. *Chemistry of Western White Pine Bark — Pinus monticola*. Forestry Products Journal, nr 8, s. 374—376.
- Oksanen H., 1960. *Paper Chromatographic Evidence for the Presence of hydroxypropioquaiacone and four aromatic acids in the Bark of Pine (Pinus silvestris L.)*, Suomen Kemistilehti, s. 167—171.
- Oksanen H., 1961. *Paper chromatography of phenolic constituents in the Bark of Pine (Pinus silvestris L.)*. Suomen Kemistilehti, s. 91—92.
- Prosiński St., 1969. *Chemia drewna*. Warszawa, s. 64—66, 374—394.
- Szumkow A. W., 1958. *Dřewiesnaja kora i jeje swojstwo*, Bumażnaja Promyszlennost nr 2, s. 4—6.
- Timell T. E., 1964. *Isolation of Polysaccharides from Bark of Gymnospermes*. Svensk Pap. s. 651.
- Tomaszewski M., 1960. *Biogeneza związków fenolowych w roślinach*. Postępy biochemii, nr 3, s. 357—373.
- Tomaszewski M., 1967. *Biogeneza drewna. Zarys fizjologii sosny zwyczajnej*. Warszawa—Poznań, s. 95—113.
- Treibler E., 1957. *Chemie der Pflanzenzellwand*. Berlin. s. 403, 415, 492.
- Unger E., 1961. *Występowanie i rola niektórych wielofenoli w organizmach roślin wyższych*. Postępy biochemii, nr 3, s. 445—452.
- Wise L. E., Jahn E. C., 1952. *Wood Chemistry*. New York, Vol. I, s. 674.
- Wise L. E., 1959. *The Chemical Nature and Importance of Extraneous Components of Wood*. Forestry Products Journal, nr 7, s. 224—227.