

JANUSZ SURMIŃSKI, ALEKSANDER DZIURZYŃSKI

WAŻNIEJSZE SUBSTANCJE CHEMICZNE KORY NIEKTÓRYCH GATUNKÓW DRZEW LIŚCIASTYCH

Badania nad substancjami chemicznymi kory prowadzone są wprawdzie od dawna, jednak prace te dotyczą zwykle jedynie zawartości garbników, rzadziej składników podstawowych, natomiast wzmianki na temat substancji swoistych kory na ogół rozproszone są w literaturze i dlatego mniej znane.

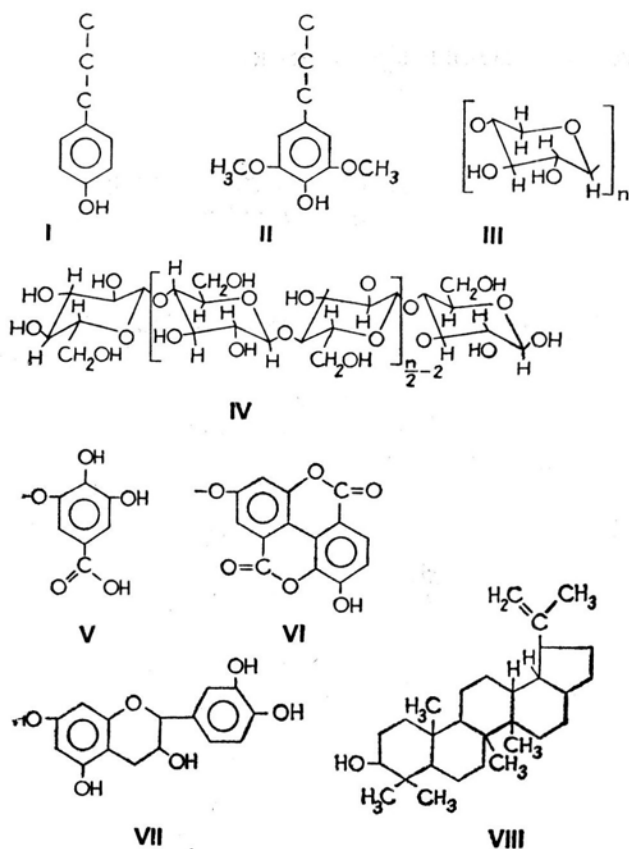
Drewno różnych gatunków drzew liściastych stanowi obecnie obiekt coraz większego zainteresowania jako surowiec przemysłu celulozowo-papierniczego (Przeгляд Papierniczy 1976). Tak więc niebawem duże ilości kory gatunków drzew liściastych będą pozostawać w zakładach tego typu, względnie kora ta będzie poddawana wraz z drewnem roztwarzaniu (Rutkowski 1963).

Dlatego też wydaje się celowym przedstawienie chociażby w sposób ogólny składu chemicznego kory najbardziej pospolitych gatunków drzew liściastych, z uwzględnieniem jednak charakteru zawartych w niej substancji ekstrakcyjnych, zwłaszcza swoistych gdyż te mogą powodować pomimo swej niewielkiej ilości dodatkowe trudności w procesie otrzymywania mas półchemicznych czy celulozowych a w każdym razie pewne straty używanych chemikaliów (Hillis 1962).

Kora stanowi złożony konglomerat chemiczny, w którym obok podstawowych składników chemicznych tworzących bez względu na jej gatunek zrąb strukturalny ścian komórkowych, występują niekiedy nawet w znacznej ilości substancje ekstrakcyjne, z których część uznać można za substancje swoiste, a więc charakterystyczne dla danego gatunku lub gatunków blisko z sobą spokrewnionych (Blaim 1965). Ponadto w korze znajduje się najczęściej od 3 do 5% substancji mineralnych, przede wszystkim w postaci krzemionki i szczawianu wapnia.

Jednym z najważniejszych podstawowych składników chemicznych kory gatunków drzew liściastych jest lignina, której zawartość wynosi zwykle od 25 do 30%, a zatem jest większa niż w drewnie tych gatunków (20 do 22%). Występująca w korze lignina różni się przy tym pod względem swej budowy chemicznej od ligniny drewna. Różnica ta przejawia się znacznie większym udziałem rodników p-hydroksyfenylopropanowych (I) w ligninie kory, podczas gdy lignina drewna gatunków drzew

liściastych charakteryzuje się przewagą rodników syringowych (II) — (Andersson i in. 1973). Lignina kory jest prócz tego bardziej ściśle związana z układem węglowodanowym niż w drewnie, jak również powiązana ze specyficzną dla kory substancją — suberyną (Chang, Mitchell 1955, Segall, Purves 1946). Dlatego też roztwarzanie drewna wraz z korą powoduje znacznie większe zużycie chemikaliów niż drewna korowanego (Rutkowski 1963, Szumkow 1958).



Ryc. 1

Suberyna uważana jest za poliester alifatycznych hydroksykwasów i kwasów fenolowych. Obecność tych ostatnich pozwala zatem zaliczyć ją do substancji o charakterze aromatycznym, podobnie jak ligninę (Szarkow 1938).

Do najważniejszych kwasów wchodzących w skład suberyny należą: kwas felonowy — $C_{21}H_{42}(OH)COOH$, kwas suberynowy — $COOH(CH_2)_6COOH$, kwas floinowy — $COOH(CH_2)_7(CHOH)_2(CH_2)_7COOH$, i kwas floinolowy — $CH_2OH(CH_2)_7(CHOH)_2(CH_2)_7COOH$ (Treibler 1957).

Wspomnieć należy, że w zależności od gatunku kory zarówno ilość występującej w niej suberyny jak i jej skład jakościowy zwykle znacznie się różni (Browning 1963). Kora większości gatunków z rodzaju dąb (*Quercus* sp.), topola (*Populus* sp.)

jak też buka zwyczajnego (*Fagus sylvatica* L.) zawiera jedynie niewielką ilość suberyny, gdyż tylko od 2 do 8%, natomiast kora, zwłaszcza wewnętrzna dębu korkowego, (*Quercus suber* L.) oraz cienka, łuszcząca się kora brzozy (*Betula* sp.) charakteryzuje się jej znaczną zawartością dochodzącą niemal do 40%. Kora taka odznacza się szczególnie wysokimi właściwościami izolacyjnymi. (Nikitin 1962).

Suberynie towarzyszą najczęściej substancje o charakterze tłuszczów i wosków roślinnych, a także różnego rodzaju łatworozpuszczalne związki fenolowe (Hillis 1962, Treibler 1957).

Substancje węglowodanowe kory reprezentowane są przede wszystkim przez hemicelulozy, których ilość jest nawet nieco większa niż w drewnie i dochodzić może do 40% (Browning 1962).

Z hemiceluloz w korze gatunków drzew liściastych występuje zwłaszcza w dużej ilości ksylan (III) i araban. Celuloza (IV) natomiast występuje w korze z reguły w mniejszej ilości niż w drewnie (w drewnie najczęściej jest jej około 45%) i zawartość jej zwykle waha się w granicach od 20 do 30%. (Kürschner 1957, Nečasny, Andelová 1957, Nikitin 1962). Celuloza kory charakteryzuje się ponadto stosunkowo niskim stopniem polimeryzacji oraz krystaliczności (Dietrichs 1975, Jiang, Timell 1972, Parameswaran 1973).

Występujące w korze substancje ekstrakcyjne należą do różnych grup związków, nieraz bardzo różniących się pod względem swej budowy chemicznej jak też pod względem ilościowego występowania. Dotyczy to nie tylko zawartości substancji ekstrakcyjnych w korze w zależności od jej gatunku, lecz również różnic w obrębie gatunku, w zależności od wieku, warstwy wewnętrznej czy zewnętrznej kory a nawet warunków siedliskowych.

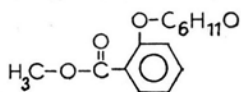
Dużą zawartością substancji ekstrakcyjnych charakteryzuje się zwłaszcza kora takich rodzajów jak dąb (*Quercus* sp.), wierzba (*Salix* sp.) i olsza (*Alnus* sp.), w której same garbniki stanowią najczęściej od 10 do 16% suchej masy. Nadmienić trzeba, że w przypadku drewna jedynie w strefie twardzielowej drewna dębowego występuje podobna zawartość garbników, zwykle około 13%. Dlatego też drewno dębu nie było używane jako surowiec celulozowo-papierniczy. Garbniki są związkami, których podstawowymi składnikami są reszty kwasu galusowego, (V) dwugalusowego i elagowego (VI) połączone glikozydowo lub estrowo z rodnikiem glikozowym (Prosiński 1969). Charakter garbników mają również różnego rodzaju aromatyczne hydroksyketony oraz pochodne katechiny (VII), tworzące grupę garbników skondensowanych. Wraz z garbnikami występują zawsze barwniki, będące zwykle różnego rodzaju związkami flawonowymi (Hillis 1963) oraz substancje pektynowe i gумы roślinne (Wise, Jahn 1952).

W korze gatunków drzew liściastych znajdują się wreszcie w zależności od jej gatunku różnego rodzaju substancje swoiste.

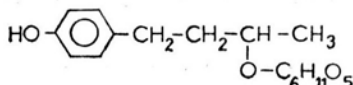
Szczególnie zasobną w nie jest kora brzozy (*Betula* sp.), w której zwłaszcza w jej warstwach zewnętrznych prócz znacznej ilości suberyny występuje substancja określana mianem betulinolu (VIII). Dzięki niej kora brzozy charakteryzuje się białym zabarwieniem. Poza betulinolem należącym zresztą do trójterpenów w korze brzozy występuje ponadto glikozyd betulina (IX), który spotyka się również lecz

w nieznacznej ilości w korze buka zwyczajnego (*Fagus sylvatica* L.) (Browning 1963, Yakimow, Tolski 1930). Wreszcie innym jeszcze charakterystycznym związkiem dla kory brzozy jest betulozyd (X), a w korze młodych brzoź ponadto aldehyd glikowanilinowy (Browning 1963).

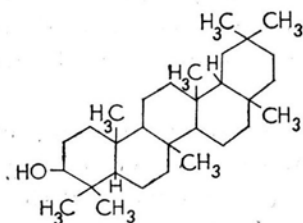
Kora olszy czarnej (*Alnus glutinosa* Gaertn. (L.)) oprócz garbników i barwników zawiera charakterystyczną dla niej substancję swoistą — tarakserol (XI), określaną też mianem alnulinu oraz tarakseron czyli protoalnulinę, która jest pochodną ketonową tarakserolu (Bezusow, Dudkin 1971, Murko 1970).



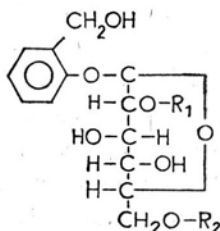
IX



X

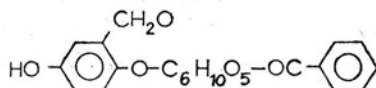


XI



Tremuloidyna $R_1 = C_6H_5CO$; $R_2 = H$
 Salicyna $R_1 = R_2 = H$
 Populina $R_1 = H$; $R_2 = C_6H_5CO$

XII



XIII

Ryc. 2

W korze różnych gatunków i odmian topoli i wierzb substancje swoiste zostały wykryte już z początkiem XIX wieku przez Bracconat i Leroux. Substancjami tymi jest występująca w korze topolowej populina i korze wierzby salicyna, a także odkryta później charakterystyczna dla kory osiki (*Populus tremula* L.) tremuloidyna (XII) i salirepozyd (XIII) (Browning 1963).

Reasumując stwierdzić należy, że zawarte w korze gatunków drzew liściastych podstawowe składniki chemiczne, a więc lignina, hemicelulozy i celuloza różnią się przede wszystkim ilościowo w porównaniu z analogicznymi składnikami drewna. Natomiast różnice jakościowe dotyczą udziału rodników aromatycznych w ligninie oraz niskiego stopnia polimeryzacji i krystaliczności celulozy zawartej w korze. Ponadto szczególnie duże znaczenie ma trwałe powiązanie ligniny z układem węglowodanowo-suberynowym występujące w korze.

Zawartość podstawowych składników chemicznych w korze gatunków drzew liściastych jest podobna, natomiast duże różnice mają miejsce w przypadku zawartości suberyny jak też przede wszystkim ilości i charakteru występujących substancji ekstrakcyjnych — w tym również substancji swoistych. Pod tym więc względem kora gatunków drzew liściastych odznacza się dużymi różnicami tak ilościowymi jak i jakościowymi mogącymi w sposób nawet bardzo znaczny wpływać na proces technologiczny roztwarzania.

LITERATURA

- Andersson A., Erickson M., Fridh H., Miksche S. B. 1973. *Structure of the lignin in the bark of hardwoods and conifers*. *Holzforschung* 27, 189—193.
- Bezusow A. T., Dudkin M. S. 1971. *Chemiczkiej analiz dREWIESINY I kory olchy*. *Lesnoj Żurnał* 14, 114—117.
- Blaim K. 1965. *Swoiste substancje roślin uprawnych*. Warszawa, 13—20.
- Browning B. L. 1963. *The chemistry of wood*. New York, London, 587—666.
- Chang Y. P., Mitchell R. L. 1955. *Chemical composition of Common North American Pulpwood Barks*. *Tappi* 5, 315—320.
- Dietrichs H. H. 1975. *Polysaccharide in Rinde*. *Holz als Roh und Werkstoff* 33, 13—20.
- Hillis W. E. 1962. *Wood extractives*. New York, 103, 121, 201.
- Jiang K. S., Timell E. 1972. *Polysaccharides of the bark of aspen*. *Cellulose Chemistry and Technology* 6, 493—498.
- Kürschner K. 1957. *Rozbor bukovej kory*. *Drevarský Výzkum*, 2, 5—26.
- Murko D. 1970. *Extractives of alder wood and bark*. *Kem. Ind.* 19, 363—365.
- Nečasny V., Andelová E. 1957. *Rozbor roznych typov ihličnatej a bukovej kory*. Bratislava, 3—17.
- Nikitin N. I. 1962. *Chimija dREWIESINY I cellulozy*. Moskwa—Leningrad, 525.
- Parameswaran N. 1973. *Zur Kristallinität der Cellulose in Rinde und Holz einiger tropischer Baumarten*. *Holzforschung* 5, 151—153.
- Prosiński St. 1969. *Chemia drewna*. Warszawa, 388—398.
- Rutkowski J. 1963. *Wpływ kory na własności obojętnosiarczynowych mas półchemicznych z drewna liściastego*. *Przegląd Papierniczy* 3, 65—69.
- Segall G. H., Purves C. B. 1946. *Chemical composition of wood barks*. *Pulp Paper Mag. Can.* 47, 149—162.
- Szarkow W. L. 1938. *Chemiczkiej sstaw kory dREWIESINY*. *Bumażnaja promyslnost*, 3, 33—36.
- Szumkow A. W. 1958. *DREWIESINAJA kora I jeje swojstwa*. *Bumażnaja promyslnost* 2, 4—6.
- Treibler E. 1957. *Die Chemie der Pflanzenzellwand*. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 410—421.
- Wise L. E., Jahn E. C. 1952. *Wood chemistry*. New York, I, 526.
- Yakimow V. P., Tolski P. 1930. *Birch bark as a tannin material*. *Collegium*, 233—239.
- Przegląd Papierniczy 1976. VI Konferencja Naukowo-Techniczna „Postęp techniczny w przemyśle papierniczym” 1, 1—5.