PRÓBA IDENTYFIKACJI TWARDZIELI SOSNY ZWYCZAJNEJ (*PINUS SILVESTRIS* L). NA DRODZE REAKCJI BARWNEJ Z P-AMINO-N,N-DWUMETYLOANILINĄ

Aleksandra Beszterda, Jan Raczkowski

Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii oraz Instytut Tworzyw Drzewnych
Akademii Rolniczej w Poznaniu

Wobec istniejących niejednokrotnie trudności w odróżnieniu części twardzieli od bielowej przekroju poprzecznego strzały różnych gatunków drzew, stosowane są różnorodne reakcje barwne, oparte na oddziaływaniu związków twardzielowych z odpowiednio dobranymi odczynnikami [2, 8, 11, 14].

Od wielu lat barwne różnicowanie bielu i twardzieli rodzaju *Pinus* odbywa się na podstawie odkrytej przez Kocha i Kriega [10] reakcji chlorowcopochodnych benzydyny (*pp'-dwuaminodwufenyl*) lub tolidyny 2,2- lub 2,3'-dwumetylobenzydyna) z fenylowymi składnikami twardzieli rodzaju *Pinus*, a zwłaszcza z charakterystycznym dla twardzieli tego rodzaju pinosylwinem (3,5-dwuhydroksystilben) i metylowym eterem pinosylwinu [9]. Stosunek pinosylwinu do jego monometylowego eteru jest w drewnie twardzieli sosny mniej więcej stały i wynosi około 1:3 - 1:4 [6].

Podczas działania roztworu benzydyny na drewno twardzieli sosny występuje wyraźne czerwone zabarwienie o różnych odcieniach. Reakcja ta była nawet użyta do orientacyjnego określenia zawartości pinosylwinu w drewnie *P. silvestris* L. według intensywności przebarwienia twardzieli [7].

Prace ostatnich lat wykazały jednak, że benzydyna i jej alkilowa pochodna *o*-tolidyna są związkami wysoce rakotwórczymi i mają poza tym charakter środków silnie drażniących oraz alergicznych [1].

W poszukiwaniu związków odpowiednich do barwnego różnicowania twardzieli i bielu sosen, a nieszkodliwych dla zdrowia człowieka, dobre rezultaty uzyskano stosując odczynnik na bazie *p*-amino-N,N-dwumetyloaniliny (PANDA) [4]. W przeprowadzonych próbach, które objęły 12 ga-

tunków sosen wyrosłych w regionie geograficznym Australii i Oceanii, nie uwzględniono sosny zwyczajnej, będącej w Polsce głównym gatunkiem lasotwórczym.

Mając na względzie przedstawione okoliczności, zdecydowano się wykonać serię doświadczeń, których celem było sprawdzenie przydatności i określenie czułości tej reakcji barwnego różnicowania twardzieli w odniesieniu do *Pinus silvestris* L. Jednocześnie postanowiono rozszerzyć wykaz zbadanych sosen o dalsze 11 gatunków nie poddanych dotychczas próbie z PANDA.

METODYKA

Doświadczenia przeprowadzono na drewnie sosny zwyczajnej, pochodzącym z drzew różnych klas wieku od 20 do 120 lat, wyrosłych w jednakowych drzewostanach II bonitacji na siedlisku boru świeżego w Leśnym Zakładzie Doświadczalnym Siemianice (województwo kaliskie). Z drzew modelowanych zajmujących w każdym drzewostanie położenie dominujące pobrano do badań próbki z krążków wyciętych z odległości około 2 m od szyi korzeniowej. Próby przeprowadzono na drewnie o wilgotności około 10%, po upływie 1 roku od chwili ścięcia drzew.

Twardzielowe drewno innych gatunków sosen pochodziło z kolekcji Instytutu Tworzyw Drzewnych Akademii Rolniczej i ze zbiorów Instytutu Technologii Drewna w Poznaniu.

Do przeprowadzenia doświadczeń stosowano *p*-amino-N,N-dwumetyloanilinę otrzymaną doświadczalnie oraz PANDA produkcji szwajcarskiej firmy Fluka AG (cz. d. a).

Doświadczalną syntezę PANDA wykonano w sposób następujący. W zlewce grubościennej umieszczonej na łaźni z lodem rozpuszczano 15 g dwumetyloaniliny w 50 ml stężonego kwasu solnego, stosując mieszanie mechaniczne. Utrzymując temperaturę w granicach 0-5°C i silnie mieszając, wkroplono roztwór 9 g azotynu sodu w 15 ml wody. Mieszanie podtrzymywano jeszcze przez pół godziny przy zachowaniu niskiej temperatury. Następnie dodawano 75 ml stężonego kwasu solnego i 75 ml wody. Silnie mieszając i chłodząc, dosypywano małymi porcjami 20 gramów pyłu cynkowego. W tym czasie temperatura znacznie się podnosi i należy uważać, aby nie przekroczyła 25-30°C. Po całkowitym odbarwieniu, co następuje zwykle po 3-4 godz, roztwór chłodzono i alkalizowano 25% roztworem NoOH oraz sączono. Przesącz ekstrahowano 8-10 razy benzenem. Wyciąg benzenowy destylowano, odparowując nadmiar benzenu. Pozostałość w kolbie o objętości około 300 ml wysycano gazowym chlorowodorem. Powstały osad odsączano na lejku porowatym i przemywano bezwodnym benzenem. Ze względu na dużą higroskopijność PANDA, spo-

rządzano natychmiast roztwór wodny, który jest trwały w temperaturze 4°C.

W procesie barwnego rożnicowania twardzieli stosowano postępowanie opisane przez Cumminsa [4], polegające na zwilżaniu powierzchni drewna 5% roztworem NH_3 i następnym naniesieniu na nią dwuskładnikowego odczynnika na bazie PANDA. W tym celu rozpuszczano 5 g PANDA w 15 ml stężonego kwasu solnego i dopełniano wodą destylowaną do 1 litra. Jednocześnie przygotowywano 10-procentowy roztwór azotynu sodowego. Jednakowe objętości obydwu roztworów mieszano przed użyciem. Mieszanina zachowuje swą aktywność przynajmniej 21 dni w temperaturze pokojowej, a w lodówce może być przechowywana znacznie dłużej.

Próby wstępne wykazały, że przy użyciu PANDA wytworzonego laboratoryjnie i wyprodukowanego fabrycznie uzyskuje się analogiczne rezultaty. Wybitnie kontrastowe czerwonobrązowe zabarwienie twardzieli występuje natychmiast po natryskaniu odczynnika na drewno i osiąga swe maksimum po około 5 min, biel zaś pozostaje nie zabarwiony.

WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

Wyniki doświadczeń nad barwnym różnicowaniem twardzieli sosny zwyczajnej na drodze reakcji z PANDA przedstawiono w tabeli 1. Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że barwa twardzieli sosny zwyczajnej w wyniku reakcji z PANDA mieści się w przedziale od cynobrowobrą-

Tabela 1

Wpływ wieku drzew sosny zwyczajnej (*Pinus silvestris* L.) na zabarwienie twardzieli w wyniku reakcji barwnej z PANDA

Klasa wieku	Wiek lata	Kolor przebarwionej twardzieli i symbol barwy według skali barw Biesalskiego [3]	
I	20	pomarańczowoczerwony*	6 K
II	34	cynobrowobrązowy	7 Q
III	52	cynobrowobrązowy	7 Q
IV	75	szkarłatnobrązowy	7,5 Q
V	92	karminowobrązowy	8 W
VI	116	karminowobrązowy	8 W

*Przebarwieniu ulega tylko rdzeń i pierwszy przyrost.

zowej do karminowobrązowej. Brak zabarwienia w przypadku drewna w wieku 20 lat wskazuje na niewykształcenie się jeszcze wyraźnej twardzieli, która u sosny zwyczajnej wytwarza się zwykle w wieku 15 - 20 lat [13]. Wraz ze wzrostem wieku drzew wzrasta intensywność przebarwienia twardzieli. We wszystkich zbadanych przypadkach stwierdzono, że peryferyjne partie twardzieli wykazują najbardziej wyraźne przebarwienie,

strefy zaś przyrdzeniowe odznaczają się mniej wyraźną zmianą barwy. Świadczy to o nierównomiernym rozmieszczeniu związków twardzielowych na przekroju poprzecznym i potwierdza wcześniejsze obserwacje [5, 7, 12] przeprowadzone w Szwecji przy użyciu benzydyny, które wykazały, że w 70% przypadków zbadanych drzew sosny zwyczajnej występuje nierównomierne rozmieszczenie pinosylwinu, gromadzącego się w większej ilości w peryferyjnej niż w środkowej części twardzieli. W tej sytuacji wydaje się, że rozmieszczenie pinosylwinu i jego pochodnych na przekroju poprzecznym twardzieli sosny zwyczajnej jest cechą gatunkową niezależną od strefy geograficznej. Może to mieć znaczenie dla barwnego zróżnicowania obszarów twardzieli z punktu widzenia jej odporności na działanie grzybów i owadów, bowiem pinosylwin ma toksyczne w stosunku do tych organizmów właściwości.

W tabeli 2 zestawiono wykaz gatunków rodzaju *Pinus* zbadanych przez Cumminsa [4] i poszerzony o wyniki uzyskane przez autorów twardzieli nie badanych dotychczas gatunków sosen. Dane tej tabeli wskazują na to, że kolor przebarwionej twardzieli w wyniku reakcji z PANDA mieści się dla różnych sosen w dość szerokim przedziale od pomarańczo-

Tabela 2

Wyniki reakcji barwnej twardzieli różnych gatunków sosen (*Pinus*) z PANDA

Gatunek sosny	Kolor przebarwionej twardzieli wg		
	Cumminsa [4]	autorów niniejszej pracy	
P. banksiana	—	karminowobrązowy	8 W*
P. contorta	purpurowobrązowy	ciemnokarminowy	8 R
P. elliottii	jasnopurpurowy	—	
P. excelsa	purpurowy	—	
P. halepensis	jasnobrązowoszary	—	
P. monticola	—	brązowoszkarłatny	7,5 Q
P. nigra	ciemnoczerwonobrązowy	—	
P. patula	purpurowy	—	
P. pinaster	—	jasnobrązowoczerwony	6 R
P. pinea	—	brązowopomarańczowy	5 R
P. ponderosa	purpurowy	czerwonofioletowy	9 W
P. radiata	czerwonopurpurowy	—	
P. resionosa	—	pomarańczowobrązowy	5 Q
P. roxburghii	—	pomarańczowobrązowy	5 Q
P. sibirica	—	ciemnobrązowoczerwony	6 W
P. silvestris	—	cynobrowobrązowy do karminowobrązowego	7Q-8 W
P. strobus	brązowy	czerwonobrązowy	6 Q
P. taeda	purpurowobrązowy	—	
P. torreyana	jasnobrązowy	—	
P. wallichiana	—	czerwonofioletowy	9 W

*Symbol barwy wg skali barw Biesalskiego [3].

wobrązowego do ciemnofioletowego. Najmniej wyraźne przebarwienie w tonacji pomarańczowobrązowej stwierdzono dla twardzieli *P. pinea, P. resinosa* i *P. roxburghii.* Wyniki przedstawione w tabeli 2 mają jedynie charakter orientacyjny ze względu na bliżej nie znane położenie badanych próbek twardzieli w stosunku do rdzenia. Niezależnie od tego, uzyskane przez Cumminsa i autorów kolory przebarwionej twardzieli są dla tych samych gatunków dość bliskie.

WNIOSKI

1. W wyniku reakcji z PANDA drewno twardzieli sosny zwyczajnej (*Pinus silvestris* L.) barwi się wyraźnie na kolor od cynobrowobrązowego w zależności od wieku drzew i odległości od rdzenia. Ze wzrostem wieku drzew intensywność przebarwienia zwiększa się. Peryferyjne strefy twardzieli przebarwiają się wyraźniej niż partie przyrdzeniowe.

2. Spośród innych jednocześnie zbadanych 11 gatunków sosen jedynie *P. pinea, P. resinosa* i *P. roxburghii* wykazały nie dość wyraźne przebarwienie w tonacji pomarańczowobrązowej.

LITERATURA

1. Anon: Precautions for laboratory workers who handle carcinogenic aromatic amines. The Charter Beatty Research Institute, Royal Cancer Hospital, London 1966 (Wg Cummins 1972).
2. Behr E. A.: Wood Sci. 4, 394, 1974.
3. Biesalski E.: Pflanzenfarben-Atlas. Munsterschmid-Vurlag. Göttingen-Berlin-Frankfurt 1957.
4. Cummins N. H. O.: New Zeeland J. For. Sci. 2, 188, 1972.
5. Erdtman H., Rennerfelt E.: Svensk Papperstidn. 47, 45, 1944.
6. Erdtman H.: Svensk Papperstidn. 48, 217, 1945.
7. Erdtman H., Frank A., Lindstedt G.: Svensk Papperstidn. 54, 275, 1951.
8. Giordano G.: Technologie del legno. Vol. 1. La materie prima. Unione Tipografico — Editrice Torinese. Torino 1971.
9. Hillis W. E.: Ekstraktiwnyje wieszcziestwa driewiesiny i znaczenije ich w celuloznobumażnom proizwodstwije. Izd. Lesnaja Prom. Moskwa 1965.
10. Koch J. E., Krieg W.: Chem. Ztg. 15, 140, 1938.
11. Kutscha N. P., Sachs J. B.: Color tests for differentiating heartwood and sapwood in certain sofwood tree species. USDA For. Service, For. Prod. Lab. Rpt. 2246, Madison Wisc. 1962 (Wg Behra 1974).
12. Sandermann W.: Naturwissenschaften 53, 513, 1966.
13. Tomaszewski M.: Biogeneza drewna. W: Zarysy fizjologii sosny zwyczajnej. Red. S. Białobok i W. Żelawski. PWN, Warszawa-Poznań 1967.
14. Wise L. E., Jahn E. C.: Wood chemistry. Vol. 1, Reinhold Publ. Corp., New York 1952.

А. Бештерда, Я. Рачковски

ПОПЫТКА ИДЕНТИФИКАЦИИ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SILVESTRIS* L.) ПУТЕМ ЦВЕТНОЙ РЕАКЦИИ С П-АМИНО-N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНОМ (ПАНДА)

Резюме

Определена пригодность и чувствительность цветной реакции с ПАНДА для дифференцирования ядровой древесины сосны обыкновенной. Исследования провели с использованием древесины сосны обыкновенной (20-120 лет), а также на 11 других породах сосен. Установили полную пригодность ПАДМА для цветной дифференциации ядровой древесины сосны обыкновенной.

A. Beszterda, J. Raczkowski

IDENTIFICATION OF SCOTCH PINE (*PINUS SILVESTRIS L.*) WOOD BY MEANS OF COLOUR REACTION WITH *P*-AMINO-N,N-DIMETHYLANILINE (PANDA)

Summary

Usefulness and sensibility of colour reaction with PANDA for Scotch Pine heartwood differentiation was determined. Tests were carried out on Scotch Pine samples prepared from trees of 20-120 years of age, as well as on samples from 11 other species of pine. Full usability of PANDA for coloristic differentiation of pine heartwood has been ascertained.