

WITOLD PAZDROWSKI, SŁAWOMIR BORYSIAK, MARCIN NAWROT,
MAREK SZYMAŃSKI

Stopień krystaliczności celulozy jako wskaźnik dojrzałości tkanki drzewnej*

The degree of cellulose crystallinity as an indicator of maturity
of the wood tissue

ABSTRACT

Witold Pazdrowski, Sławomir Borysiak, Marcin Nawrot, Marek Szymański 2010. Stopień krystaliczności celulozy jako wskaźnik dojrzałości tkanki drzewnej. Sylwan 154 (12): 818-827.

The study attempts to assess whether degree of cellulose crystallinity in oak and European larch wood determined with specific technique of X-ray shows a similar trend as the change of early- and latewood ratio in annual rings and to verify the accuracy of the graphical methods used to establish the areas of juvenile and mature wood in stems of forest trees.

The resulting trends of changes in the cellulose crystallinity within the stems have confirmed the validity of methods of determining the areas of juvenile and mature wood based on measurements of macroscopic elements of wood. In addition to such utility knowledge of the degree of cellulose crystallinity can also be useful in assessing the quality of wood tissue in the context of ageing and an important factor in determining the optimal rotation age of forest trees.

KEY WORDS

degree of cellulose crystallinity, mature and juvenile wood, *Quercus robur*, *Larix decidua*

ADDRESSES

Witold Pazdrowski ⁽¹⁾ – e-mail: kul@up.poznan.pl

Sławomir Borysiak ⁽²⁾ – e-mail: Slawomir.Borysiak@put.poznan.pl

Marcin Nawrot ⁽¹⁾ – e-mail: marcin.nawrot@up.poznan.pl

Marek Szymański ⁽¹⁾ – marek.szymanski@up.poznan.pl

⁽¹⁾ Katedra Użytkowania Lasu; Uniwersytet Przyrodniczy; ul. Wojska Polskiego 71A; 60-625 Poznań

⁽²⁾ Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej; pl. M. Skłodowskiej-Curie 1; 60-965 Poznań

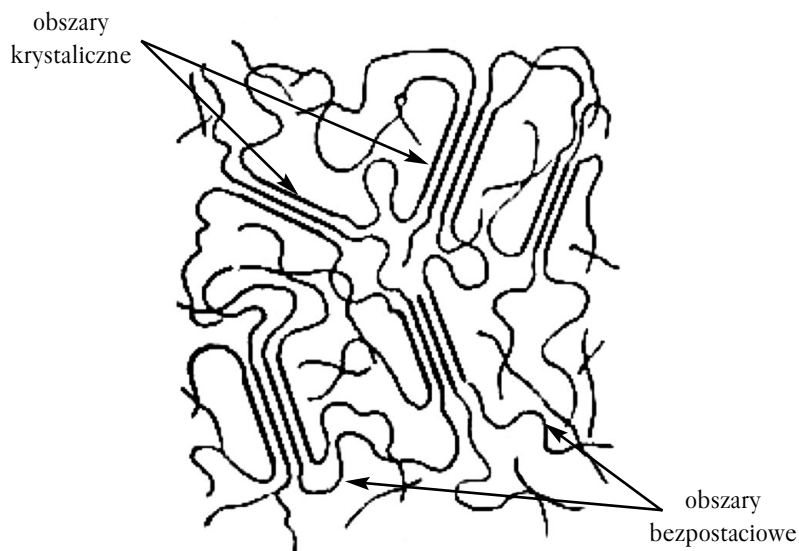
Wstęp

Wszelkie właściwości fizyczne i chemiczne materii warunkowane są jej składem i budową. Drewno jako materiał o złożonej strukturze jest rezultatem zachodzących w rosnącym drzewie procesów biologicznych. Pod względem chemicznym drewno stanowi więc kompozyt składający się z wielu substancji występujących w różnych ilościach w zależności od gatunku i części drzewa. Właściwości fizyczne i mechaniczne tkanki drzewnej warunkowane są przede wszystkim budową ścian komórkowych elementów anatomicznych. Ściana komórkowa stanowiąc połączenie wielu składników staje się materiałem o znakomitych właściwościach mechanicznych, będących czymś znacznie więcej niż sumą właściwości poszczególnych składników [Hejnowicz 2002]. Substancje te są ze sobą połączone wiązaniami chemicznymi i fizycznymi lub nie są związane ze sobą w żaden sposób [Surmiński 2006]. Według Kokocińskiego [2005]

* Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekty badawcze.

wyróżnia się podstawowe (90-97% masy drewna) i uboczne (3-10%) składniki drewna. Do tych drugich zaliczają się żywice, garbniki, barwniki, cukry proste, skrobia, tłuszcze i inne związki organiczne oraz mineralne. Do składników podstawowych należą składniki strukturalne, czyli celuloza (40-60%) i hemicelulozy (5-25%), oraz składniki wypełniające – lignina (20-40%). Hemicelulozy są niecelulozowymi polisacharydami utworzonymi z pentoz (arabinozy i ksylozy) oraz heksoz (glukozy, galaktozy, mannozy). Występują razem z celulozą w zewnętrznych, powierzchniowych częściach mikrofibrili. Lignina jest polimerem jednostek fenylopropanowych. Wypełnia przestrzenie międzykomórkowe oraz celulozowe ściany komórkowe nadając im sztywność. Udział ligniny w poszczególnych warstwach ściany komórkowej wynosi od 10 do 70%. Analiza rozmieszczenia głównych składników ścian komórkowych wskazuje, iż zawartość celulozy i hemiceluloz zwiększa się od błony pierwotnej do światła komórki od 5% do około 83%. Zawartość ligniny maleje w tym kierunku od 70% do około 17% [Kokociński 2005].

Celuloza jest głównym polimerem roślinnym pełniącym funkcje strukturalne. Jest jednym z najobficiej występujących związków organicznych w całej biosferze. Z produktów naturalnych najwięcej tego związku zawiera bawełna (około 92%), drewno (około 45%) i słoma (około 40%). W ciągu jednego roku na Ziemi produkowane i degradowane jest około 10^{12} ton celulozy [Stryer 2000]. Celuloza jest nierozgałęzionym polimerem reszt glukozy, połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Konfiguracja β pozwala celulozie na tworzenie bardzo długich łańcuchów. Każda reszta glukozy w łańcuchu obrócona jest w stosunku do sąsiedniej o 180° . Między atomem tlenu z pierścienia i grupą 3-OH następnej reszty występuje wiązanie wodorowe. Równoległe łańcuchy tworzą fibryle. Łańcuch utworzony przez wiązania β -glikozydowe jest najlepszy dla struktury włókien wykazujących dużą wytrzymałość na rozciąganie [Stryer 2000]. O właściwościach drewna decyduje zarówno długość łańcuchów celulozy (stopień polimeryzacji), jak i stan ich uporządkowania – stopień krystaliczności [Kokociński 2005]. Częsteczki celulozy mają budowę liniową i dzięki wewnątrz- i międzycząsteczkowym wiązaniom wodorowym łatwo łączą się ze sobą [Krajewski, Witomski 2003]. W teorii micelarnej zakładano, że łańcuchy celulozy są ułożone równoległe do siebie, tworząc obszary krystaliczne, tzw. micelle, silnie związane wzdłuż osi włókna. Teoria ta nie tłumaczyła zjawiska pęcznienia celulozy, warunkowanego występowaniem wiązań wodorowych i związanego z obecnością grup hydroksylowych w cząsteczce. Obecnie przypisuje się celulozie budowę krystaliczno-bezpostaciową. Włókno jest układem dwufazowym, składającym się z obszarów krystalicznych i bezpostaciowych. (ryc. 1). Krystalitami określa się miejsca, w których łańcuchy celulozy przebiegają równoległe do siebie i są powiązane wiązaniami wodorowymi w kierunku poprzecznym. Między obszarami o budowie krystalicznej występują strefy, gdzie łańcuchy celulozy ułożone są w sposób nieuporządkowany i bezkształtny. Iloraz udziału postaci krystalicznej do całej masy celulozy nosi nazwę stopnia krystaliczności, który odgrywa decydujące znaczenie w zakresie właściwości mechanicznych i reaktywności chemicznej celulozy [Kokociński 2005]. Badania rentgenograficzne wykazały, iż celuloza ma budowę mikrokryształiczną (około 65%), a elementy jej cząsteczki są we włóknie ułożone w sposób uporządkowany. Znanych jest kilka odmian krystalograficznych celulozy, różniących się głównie rodzajem sieci krystalicznej, układem wiązań wodorowych oraz orientacją łańcuchów celulozy w sieci. Obszary bezpostaciowe odznaczają się mniej doskonałym porządkiem w ułożeniu cząsteczek, przebiegają w większych odległościach od siebie, nie występują tutaj silne oddziaływania typu van der Waalsa oraz wiązania wodorowe. Wytrzymałość mechaniczna celulozy zależy oprócz krystaliczności również od stopnia polimeryzacji. Stopień polimeryzacji celulozy rodzimej drewna wynosi od 6000 do 14000 [Fengel, Wegener 1989], a ligniny około 300 [Kokociński 2005]. Częsteczki celulozy są powiązane



Ryc. 1.

Amorficzno-krystaliczna struktura celulozy [Kokociński 2005]

Amorphous-crystalline structure of cellulose [Kokociński 2005]

poprzecznie wiązaniami wodorowymi o przeciętnej energii około 23 kJ/mol (w strefach krystalicznych), natomiast w kierunku podłużnym – silnymi wiązaniami tlenowymi o przeciętnej energii około 358 kJ/mol [Kokociński 2005]. Różnica w energii wiązań stanowi jedną z przyczyn anizotropii drewna oraz wyższych wartości parametrów wytrzymałościowych drewna w kierunku podłużnym.

Celem pracy jest stwierdzenie czy wyznaczone wartości stopnia krystaliczności wykażą podobny trend jak zmiany udziału badanych typów drewna w przyrostach rocznych i zweryfikują dokładność metody graficznej wyznaczania stref drewna młodocianego i dojrzałego w pniach i strzałach drzew leśnych.

Materiał i metodyka badań

Analizie poddano pojedyncze drzewa dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) oraz modrzewia europejskiego (*Larix decidua* Mill.), reprezentujące drzewostan główny według klasyfikacji biologicznej Krafta. Drzewa obu gatunków rosły w warunkach siedliskowego typu lasu las świeży. Modrzew pochodził z Nadleśnictwa Nowogard (RDLP Szczecin, I Kraina Przyrodniczo-Leśna), zaś dąb z Nadleśnictwa Łopuchówko (RDLP Poznań, III Kraina Przyrodniczo-Leśna). W warunkach lasu świeżego dąb występuje jako gatunek główny, z kolei modrzew jako gatunek domieszkowy. Przeprowadzone badania miały charakter pilotażowy i będą kontynuowane na szerszym materiale badawczym.

Ze ściętych drzew pobrano z wysokości pierśnicy krążki do prac laboratoryjnych. Po wyszlifowaniu ich powierzchni zmierzono za pomocą przyrostomierza elektronicznego sprzężonego z komputerem osobistym i oprogramowania GrubeComm szerokość stref drewna wczesnego i późnego w kierunku północnym. Z tych samych krążków pozyskano materiał do badań rentgenograficznych. Stanowiły go płytki o wymiarach $35 \times 35 \times 3 \pm 1$ mm (wzdłuż włókien \times w kierunku stycznym \times grubość) pobrane z północnego promienia z odległości 1 cm od rdzenia, 1 cm od

obwodu oraz z trzech miejsc usytuowanych w równej odległości od siebie i od poprzednich próbek. Dla każdej próbki określono numer słoja odpowiadający środkowi grubości próbki w kierunku promieniowym (tab.).

Strukturę nadcząsteczkową próbek drewna analizowano techniką szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS) z wykorzystaniem lampy z anodą miedziową o długości promieniowania 1,5418 Å. Lampa rentgenowska zasilana była prądem o natężeniu 25 mA i różnicy potencjału 30 kV. Obrazy dyfrakcyjne były rejestrowane w zakresie kąta dyfrakcji 5-30° 2θ z krokiem zliczania 0,04/3 sek. Przykładowe dyfraktogramy dla próbek dębu i modrzewia zaprezentowano na rycinie 2. Rozdział maksimów dyfrakcyjnych odpowiadających strukturze krystalicznej oraz obszarów związanych z częścią amorficzną oraz linią tła został przeprowadzony w oparciu o metodę Hindeleha i Johnsona [1971] z wykorzystaniem oprogramowania komputerowego Rabeja [1991]. Stopień krystaliczności próbek wyznaczono jako stosunek pól powierzchni pochodzących od części krystalicznej do sumy pól powierzchni pochodzących od fazy krystalicznej i amorficznej.

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów szerokości stref drewna wczesnego i późnego w słojach rocznych wyznaczono graficznie przebieg zmian względnego udziału drewna późnego w słojach modrzewia oraz drewna wczesnego w słojach dębu na promieniu od rdzenia ku obwodowi. Przyjęty dla obu gatunków odmienny sposób wyznaczania trendu zmian wynika z różnic przyrostowych gatunków iglastych oraz liściastych pierścieniowo-naczyniowych. Iglaste przyrastają drewnem wczesnym, natomiast liściaste pierścieniowo-naczyniowe – drewnem późnym. Na podstawie uzyskanych grafik wyznaczono logarytmiczną linię trendu, posługując się arkuszem kalkulacyjnym MS Excel®.

Wyniki i dyskusja

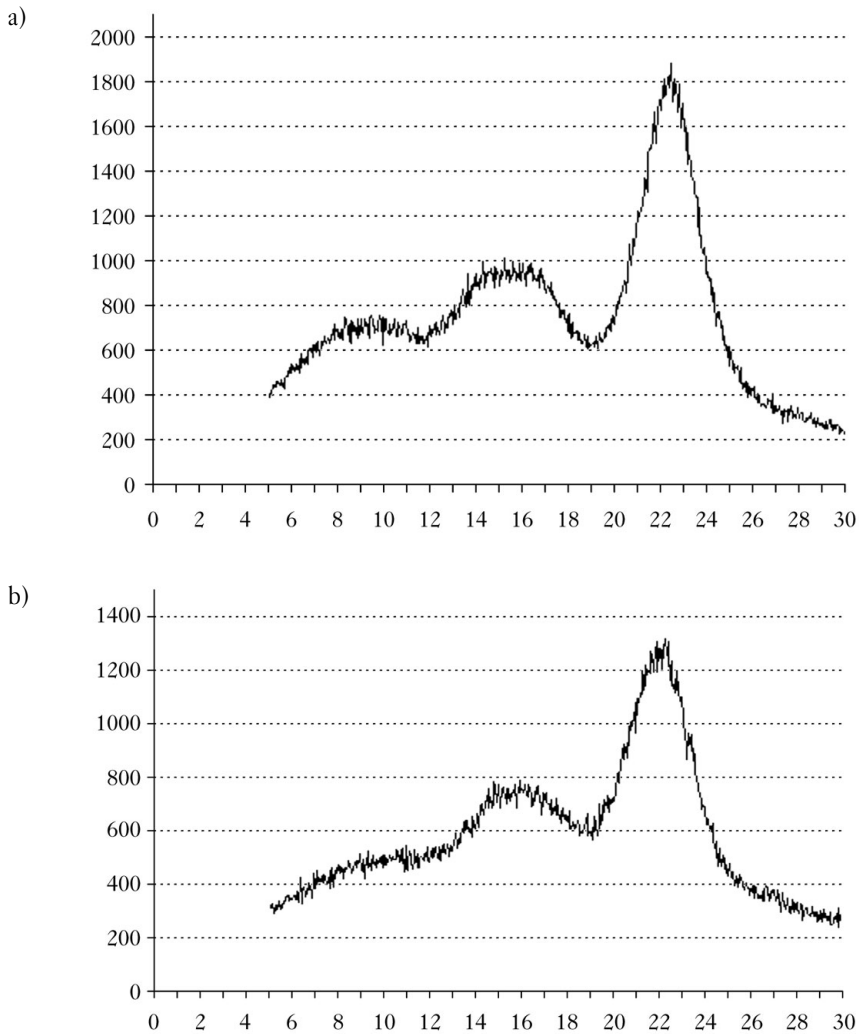
Drewno dębu i modrzewia ze względu na duży udział zabarwionej twardzieli należy do najtrwalszych spośród rodzimych gatunków drzew liściastych i iglastych. Naturalna trwałość zależy także od stopnia krystaliczności celulozy, gdyż jak podają Krajewski i Witomski [2003] krystaliczna celuloza ma wysoką odporność na mikrobiologiczny rozkład enzymatyczny, podczas gdy celuloza amorficzna dużo łatwiej ulega hydrolizie.

Wartości stopnia krystaliczności celulozy wzrastają z wiekiem kambialnym słoików rocznych u modrzewia, natomiast w przypadku dębu wzrost stopnia krystaliczności odbywa się do czwartej próbki, po czym pozostaje na zbliżonym poziomie (ryc. 3). Taki stan rzeczy może być spowodowany wiekiem drzewa i być wskaźnikiem rozpoczynających się procesów starzenia i degeracji tkanki twórczej, a zmiany następują w kambium pod wpływem potrzeb rośliny (na skutek sygnałów hormonalnych). Przyrost wtórny stanowi optymalne rozwiązanie problemu wzrastających zadań transportowych i mechanicznych łądygi. Na podstawie przeprowadzonych badań można również zauważyć większą rozpiętość w wartościach stopnia krystaliczności poszczególnych

Tabela.

Cechy biometryczne drzew oraz lokalizacja próbek do badań krystalograficznych
Biometric characteristics of trees and location of test samples crystallographic analyses

	Wiek drzew [lata]	Pierśnica w korze [cm]	Liczba słoików na pierśnicy	Wysokość [m]	Długość promienia bez kory [cm]	Próbka nr (od rdzenia)				
						1	2	3	4	5
Modrzew europejski	68	46	65	31,2	20,86	3	7	16	28	58
Dąb szypułkowy	113	30,6	109	23,9	10,97	8	28	50	70	99



Ryc. 2.

Przykładowe dyfraktogramy, na podstawie których określono stopień krystaliczności celulozy w drewnie modrzewia europejskiego (a) i dębu szypułkowego (b)

Examples of diffraction patterns on the basis of which the degree of cellulose crystallinity in the wood of European larch (a) and pedunculate oak (b) are determined

oś Y – intensywność [$\text{imp}/3\text{s}$]; oś X – kąt dyfrakcji 2θ [deg]

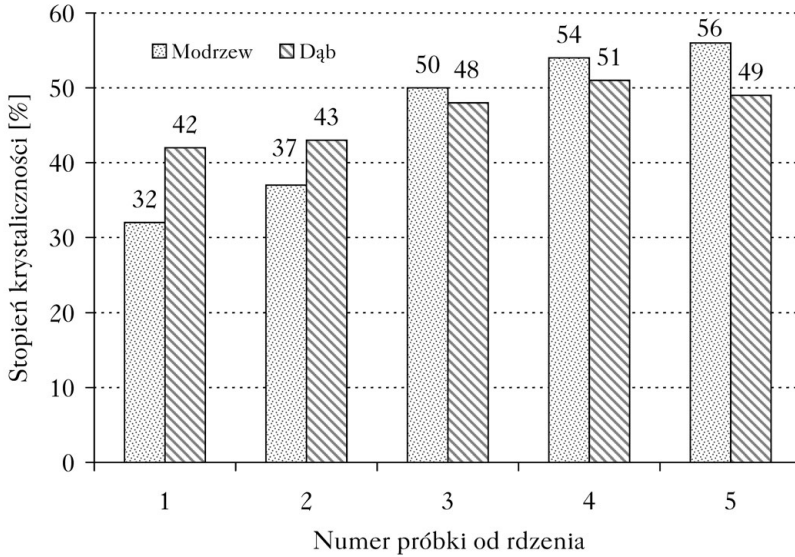
Y axis – intensity [$\text{imp}/3\text{s}$]; axis X – diffraction angle 2θ [deg]

próbek u modrzewia niż u dębu (ryc. 4). Ponadto w próbkach o zbliżonym wieku kambialnym stopień krystaliczności celulozy charakteryzuje się wyższymi wartościami u modrzewia niż u dębu. Wyjątkiem są próbki położone na 7 słoju modrzewia oraz na 8 słoju dębu, gdzie wyższymi wartościami stopnia krystaliczności celulozy charakteryzuje się drewno dębowe (ryc. 4).

Linie trendu zmian stopnia krystaliczności celulozy oraz udział drewna późnego u modrzewia i wczesnego u dębu układają się w bardzo zbliżony sposób, wskazując na podobny ich charakter (ryc. 5 i 6). Na rycinach zaznaczono granicę pomiędzy drewnem młodocianym a dojrzałym,

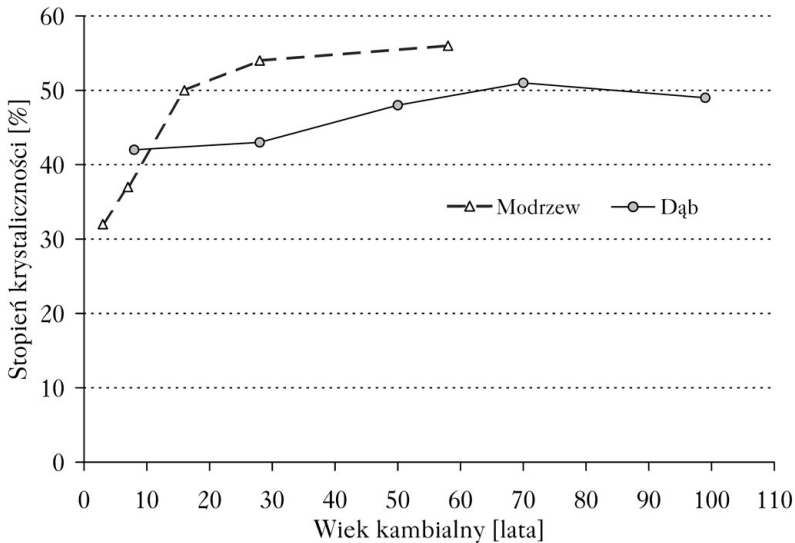
którą wskazał algorytm bazujący na następujących danych wyjściowych: udział drewna późnego (wczesnego u dębu), szerokość stoja oraz odległość stoja od rdzenia (położenie stoja na promieniu).

Znajomość budowy materii pozwala przewidywać jej właściwości. W tak złożonej tkance jak drewno wzrost stopnia krystaliczności celulozy (jak i zmiany innych cech submikroskopowych oraz makrostrukturalnych) w kierunku od rdzenia ku obwodowi będą odpowiadać za



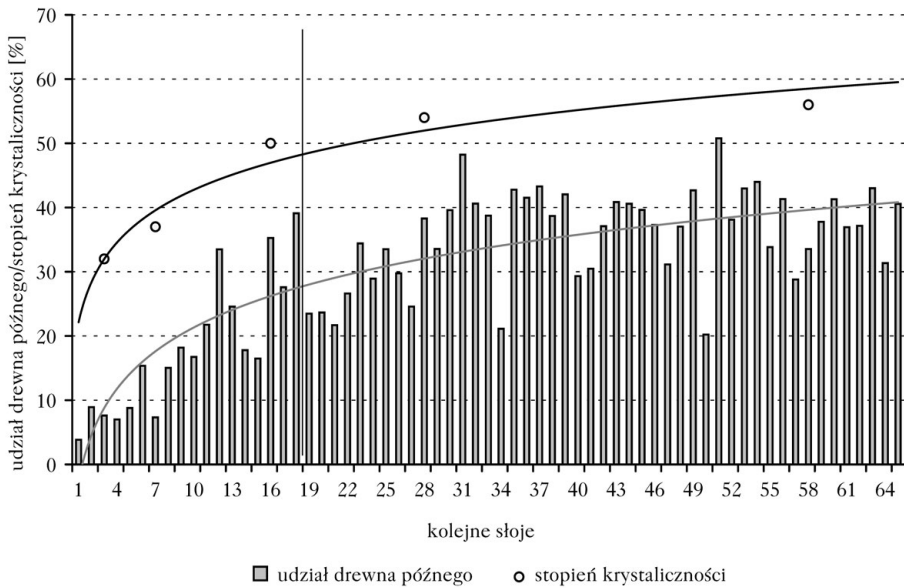
Ryc. 3.

Stopień krystaliczności celulozy na kolejnych próbkach drewna modrzewia i dębu
Cellulose crystallinity in the subsequent samples of larch and oak wood



Ryc. 4.

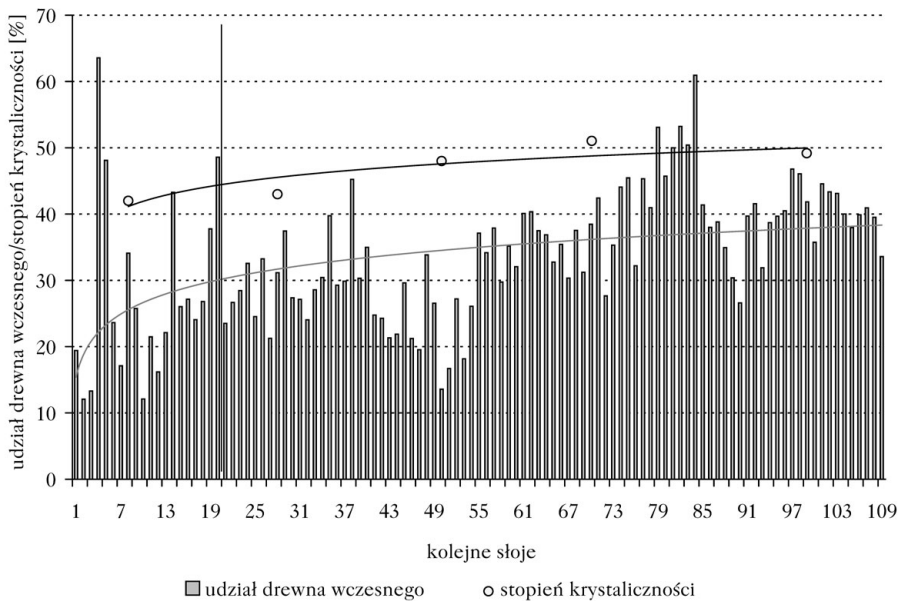
Stopień krystaliczności celulozy w odniesieniu do wieku kambialnego stojów rocznych modrzewia i dębu
Cellulose crystallinity in relation to the cambial age of annual rings of larch and oak



Ryc. 5.

Związek między stopniem krystaliczności a udziałem drewna późnego w słojach rocznych modrzewi przedstawionych w postaci logarytmicznych linii trendu

Relationship between the degree of crystallinity and the share of latewood in annual rings of larch trees presented in the form of logarithmic trend line



Ryc. 6.

Związek między stopniem krystaliczności a udziałem drewna wczesnego w słojach rocznych dębu przedstawionych w postaci logarytmicznych linii trendu

Relationship between the degree of crystallinity and the share of earlywood in annual rings of oak presented in the form of a logarithmic trend line

lepsze właściwości fizyczne i mechaniczne drewna położonego bliżej części obwodowej. Krach [1972 za Surmiński 2006] dowodzi, iż w miarę dojrzewania tkanki drzewnej udział obszarów krystalicznych w celulozie wzrasta, aż po przekroczeniu pewnego wieku następuje depolimeryzacja. Tak więc możliwe jest, że próbka o numerze 5 (z dębu) wykazała zahamowanie tendencji wzrostu stopnia krystaliczności celulozy, ponieważ w wieku blisko 100 lat może zaczynać się proces starzenia drewna, czego początkowym objawem jest depolimeryzacja celulozy. Być może zmiany stopnia krystaliczności celulozy są jednym z pierwszych objawów starzenia się tkanki twórczej zanim degradacji ulegną inne składniki drewna, a w konsekwencji jego struktura. Poznanie zmian stopnia krystaliczności celulozy w zależności od warunków siedliskowych, zajmowanej pozycji biosocjalnej drzew w zbiorowisku, zanieczyszczenia środowiska, itp. może mieć niebagatelne znaczenie dla ustalenia optymalnego wieku rębności dla danego gatunku z punktu widzenia jakości produkowanego surowca i optymalizacji jego wykorzystania.

Uzyskane wyniki są zbieżne z obserwacjami m.in. Krutul i in. [2009], którzy stwierdzili metodą wiskozymetryczną wzrastający stopień polimeryzacji celulozy u dęba bezszypułkowego od rdzenia ku obwodowi. Jednocześnie badając zmienność stopnia polimeryzacji i krystaliczności wzdłuż pnia na różnych wysokościach, stwierdzili ich nieregularny przebieg.

Zdaniem Fabisiak [2005] drewno młodociane dębu bezszypułkowego, wyznaczane na podstawie zmienności elementów anatomicznych, występuje do około 30 słoja przyrostu rocznego licząc od rdzenia ku obwodowi. W pracy wykazano granicę na 19 słoju posługując się metodą graficzną [Jakubowski 2004; Nawrot i in. 2007; Szymański i in. 2008]. Fabisiak [2005], badając modrzew europejski, określiła na podstawie zmienności długości cewek granicę pomiędzy drewnem młodocianym a dojrzałym u drzewa dominującego na 20 słoju rocznym, u drzewa średniego na 15, natomiast u opanowanego na 12 słoju. Uzyskane w pracy wyniki są zbliżone do wyników uzyskanych przez Anderssona i in. [2004], którzy stwierdzili mniejszy stopień krystaliczności w strefie drewna młodocianego aniżeli w strefie drewna dojrzałego. Według Panshina i de Zeeuwa [1980], Leary'ego i in. [1987] oraz Anderssona i in. [2003] wzrost stopnia krystaliczności celulozy w kierunku od rdzenia do obwodu drzewa wynika ze zmniejszania się udziału stref amorficznych celulozy, ligniny i hemiceluloz w tymże kierunku. Drewno młodociane obejmuje strefę przyrdzeniową przekroju poprzecznego pnia, dlatego charakteryzuje się niską krystalicznością. Ze względu na występowanie w tej strefie dużej dynamiki zmian chemicznych i strukturalnych tkanki drzewnej, stopień krystaliczności celulozy może być wykorzystywany do wyznaczania granicy pomiędzy strefą drewna młodocianego i dojrzałego.

Stopień krystaliczności celulozy jest obok gęstości drewna oraz kąta nachylenia fibryl celulozowych w stosunku do osi podłużnej komórki jednym z ważniejszych czynników decydujących o właściwościach mechanicznych drewna, wpływając na jakość techniczną drewna, która decyduje o jego ostatecznym przeznaczeniu.

Technika rentgenowska pozwala na oszacowanie zupełnie innych cech drewna w porównaniu z pomiarem jego cech makroskopowych. Istotą uzyskanych wyników jest znalezienie wyraźnych zależności między przedstawionymi parametrami makroskopowymi, takimi jak udział drewna późnego w przyrostach rocznych grubości modrzewia oraz udział drewna wczesnego w słojach dębu a strukturą nadcząsteczkową drewna. Z drugiej strony zastosowanie kilku metod jednocześnie zwiększa obiektywność oceny oraz pozwala na szersze poznanie relacji pomiędzy cechami makroskopowymi a budową wewnętrzną tkanki drzewnej.

Podsumowanie

Uzyskane trendy zmian stopnia krystaliczności celulozy na promieniu pni potwierdziły zasadność stosowania metod wyznaczania stref drewna młodocianego oraz dojrzałego opartych na

pomiarach elementów makroskopowych drewna, opierając się na analizowanych w niniejszej pracy danych. Oprócz użyteczności przy wyznaczaniu stref drewna młodocianego i dojrzałego, poznanie wartości stopni krystaliczności celulozy może być również przydatne przy ocenie jakości tkanki drzewnej w kontekście jej starzenia się i stanowić ważny czynnik przy określaniu optymalnego wieku rębności drzew leśnych.

Uważamy, że prace nad rozważanym tematem powinny być kontynuowane ze względu na duże znaczenie aplikacyjne podjętego zagadnienia oraz jego istotną rolę dla szeregu zagadnień związanych z praktyką leśno-drzewną mającą na celu określenie jakości surowca oraz racjonalizację i optymalizację jego wykorzystania.

Literatura

- Andersson S., Serimaa R., Paakkari T., Saranpää P., Pesonen E. 2003. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*). J. Wood Sci. 49: 531-537.
- Andersson S., Wikberg H., Pesonen E., Maunu S.L., Serimaa R. 2004. Studies of crystallinity of Scots pine and Norway spruce cellulose. Trees 18: 346-353.
- Fabisiak E. 2005. Zmienność podstawowych elementów anatomicznych i gęstości drewna wybranych gatunków drzew. Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu, Rozprawy Naukowe 369: 1-176.
- Fengel D., Wegener G. 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin.
- Hejnowicz Z. 2002. Anatomia i histogeneza roślin naczyniowych. Organy wegetatywne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Hindeleh A. M., Johnson D. J. 1971. The Resolution of Multipeak Data in Fiber Science. Journal of Phys. Appl. Phys. 4: 259-263.
- Jakubowski M. 2004. Udział bieli i twardej, drewna młodocianego i dojrzałego w strzałach sosen zwyczajnych (*Pinus sylvestris* L.) wyrosłych w różnych warunkach siedliskowych. Sylwan 148 (8): 16-24.
- Kokociński W. 2005. Anatomia drewna. Skrypt dla studentów. Wydawnictwo – Drukarnia PRODRUK Poznań.
- Krajewski A., Witomski P. 2003. Ochrona drewna. Wydawnictwo SGGW.
- Krutal D., Drożdżek M., Zielenkiewicz T., Radomski A., Zawadzki J., Antczak A. 2009. Distribution and some properties of cellulose in the stem of oak wood (*Quercus petraea* Liebl.). Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Forestry and Wood Technology 68: 436-443.
- Leary G. J., Morgan K. R., Newman R. H. 1987. Solid state carbon-13 nuclear magnetic resonance study of *Pinus radiata* wood. Appita 30: 181-184.
- Nawrot M., Pazdrowski W., Szymański M., Kupeczyk G., Lubieński K. 2007. Volume and share of juvenile, maturing and mature wood in stems of Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst) grown in mixed mountain forest sites. Acta Sci. Pol. Silv. Colendar. Rat. Ind. Lignar. 6 (3): 67-76.
- Panshin A. J., deZeeuw C. 1980. Textbook of wood technology, structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada, 4th ed. McGraw-Hill, New York.
- Rabiej S. 1991. A comparison of two X-ray diffraction procedures for crystallinity determination. Eur Polym J. 27, 947.
- Stryer L. 2000. Biochemia. Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Surmiński J. 2006. Zarys chemii drewna. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu.
- Szymański M., Pazdrowski W., Nawrot M., Jędraszak A., Mańka K. 2009. Radial variation of juvenile and mature wood in stems of common oaks (*Quercus robur* L.). Human and Nature Safety, proceedings of international scientific conference. Part 3: 67-70.

SUMMARY

The degree of cellulose crystallinity as an indicator of maturity of the wood tissue

Composition and structure condition all physical and chemical properties of matter. Chemically, wood is a composite consisting of a mixture of substances present in different amounts depending on the species and parts of the tree. Cellulose is a polymer plant holding the main structural features. The properties of wood determine both the length of cellulose chains (degree of polymerisation) and the state of their order, i.e. of the degree of crystallinity.

The aim of this study was to determine whether the designated value of crystallinity degree shows a similar trend as a change in the participation of wood types (early and late) in the annual rings and to verify the accuracy of the method of graphical determination of zones of juvenile and mature wood in forest trees.

We analysed single pedunculate oak (*Quercus robur* L.) and European larch (*Larix decidua* Mill.) trees representing the main stand according to the Kraft's biological classification. Trees of both species were growing in the conditions of the fresh broadleaved forest habitat. From the felled trees discs were taken from the breast height for laboratory work. After the grinding of disc surfaces, the widths of early and late wood zones were measured (using an electronic incrementmeter coupled with a personal computer and software GrubeComm) in a northerly direction. From the same discs the material was obtained for X-ray studies. It constituted 35×35×3 ±1 mm (along grains × in tangential direction × thickness) plates with dimensions taken from the northern radius from a distance of 1 cm from the core, 1 cm from the perimeter, and three places located at equal distances from each other and from previous samples. Supermolecular structure of wood samples were analysed with a wide-angle X-ray diffractometry technique using lamps with copper anode radiation length 1.5418 Å. The degree of crystallinity of the samples was determined as the ratio of surface areas derived from the crystalline part to the sum of surface areas derived from crystalline and amorphous phases.

The values of the degree of crystallinity of cellulose increases with the cambial age of annual rings for larch, while in the case of oak the increase in the degree of crystallinity is the fourth of the sample and then remains at a similar level. Trend-lines of cellulose crystallinity and of late-/earlywood were arranged in a very similar way, pointing to a similar trend of changes. The resulting trends of changes in the cellulose crystallinity on the radius of the stems have confirmed the validity of methods of determining the areas of juvenile and mature wood based on measurements of macroscopic elements of wood. In addition to utility in designating areas of juvenile and mature wood knowledge of the degree of cellulose crystallinity can also be useful in assessing the quality of wood tissue in the context of ageing and an important factor in determining the optimal rotation age of forest trees. The conducted studies are of a pilot nature and will be continued on a wider test material.