

Paweł Zarzyński¹

Identyfikacja i analiza ilościowa substancji o charakterze fenolowym naturalnie występujących w drewnie wybranych gatunków drzew europejskich i egzotycznych

Identification and quantitative analysis of phenolic compounds naturally occurring in wood of selected European and exotic tree species

Abstract. Wood samples of 25 different trees species both European and exotic were examined using chromatographic method. The species used in research were (in alphabetical order of Latin names): silver fir (*Abies alba* Mill.), Norway maple (*Acer platanoides* L.), black alder (*Alnus glutinosa* Gaertn.), okoumé (*Aucoumea klaineana* Pierre), silver birch (*Betula pendula* Roth.), European hornbeam (*Carpinus betulus* L.), iroko (*Chlorophora excelsa* Benth. & Hook), European beech (*Fagus sylvatica* L.), European ash (*Fraxinus excelsior* L.), yatoba (*Hymnaea* sp.), merbau (*Intsia bakeri* Prain), European larch (*Larix decidua* Mill.), wenge (*Millettia laurentii* De Wild.), badi (*Nauclea trillesii* Merrill), Norway spruce (*Picea abies* Karst.), Scots pine (*Pinus silvestris* L.), common aspen (*Populus tremula* L.), padouk (*Pterocarpus soyauxii* Taubert), common oak (*Quercus robur* L.), northern red oak (*Quercus rubra* L.), crack willow (*Salix fragilis* L.), ipe (*Tabebuja* sp.), small-leaved lime (*Tilia cordata* Mill.), samba (*Triplochiton scleroxylon* K. Schum.), and field elm (*Ulmus carpinifolia* Gleditsch). The main aim of this work was to find and identify chemical substances existing in the wood and to investigate quantities of them for every tree species.

During the analysis, 47 different organic substances existing in all kinds of wood were found and 38 of them was able to identify as phenolic compounds using scientifically known formula's patterns. The best known were for e.g.: furfural, furfuryl alcohol, furanon, cyclohexanone, eugenol, vanillin, vanilic acid, resorcinol, pyrogallol, etc. Moreover, 16 substances were identified existing only in wood of chosen tree species like Norway maple, iroko, European ash, yatoba, common aspen, crack willow, ipe, wenge and Scots pine. Then quantity analysis of all 47 'universal' (it means – existing in wood of every species) substances were made. As the result quantities of every phenolic compounds in wood of every tree species were determined. The research showed that wood of every tree species has its own, individual 'mixture' of organic substances existing in specific proportions. Total quantity of phenolic compounds was strongly correlated with wood's density. Similar connections were found for 22 organic substances existing in the wood including 17 identified phenolic compounds.

Some of these substances are suspected to be responsible for natural wood resistance against destroying fungi so they could be useful in future for practical protection of trees in forestry and industry.

Key words: phenolic substances, chromatographic methods, chemical wood analysis, natural protection of wood

1. Wstęp

Drewno, pod względem chemicznym, jest materiałem wyjątkowo złożonym i jeszcze stosunkowo mało poznany. Większość prowadzonych dotąd badań

dotyczyła bowiem substancji stanowiących jego główne składowe, takich jak celuloza, hemicelulozy i ligniny. Ich łączny udział w suchej masie drewna przekracza zwykle 95% (Krzysik 1978). Tymczasem na pozostałe kilka procent składają się dziesiątki, a może i setki

¹ Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Katedra Ochrony Lasu i Ekologii, Zakład Mikologii i Fitopatologii Leśnej, ul. Nowoursynowska 159/34, 02-766 Warszawa, Fax +48 22 59 38 154, e-mail: pawel.zarzyński@wp.pl

rozmaitych, w dużej mierze jeszcze niezidentyfikowanych i nieopisanych substancji chemicznych.

Do najliczniejszych i jednocześnie najbardziej zróżnicowanych należą związki o charakterze fenolowym. W organizmach roślinnych, w tym w drzewach, powstają one głównie w wyniku reakcji tzw. szlaku szikimowego lub kwasu malanowego. Są to związki organiczne mono-, di- i polihydroksylowe benzenu oraz alkilobenzenów, których cząsteczki zawierają grupy hydroksylowe, związane z atomem węgla pierścieniem benzenowym (np. fenol, metylohydroksybenzeny, dimetylohydroksybenzeny, wyższe alkilofenole, pirokatechina, rezorcynol, hydrochinon, floroglucyna, pirogalol). Fenole znacznie różnią się między sobą rozpuszczalnością w wodzie, rośnie ona wraz ze wzrostem liczby grup hydroksylowych w cząsteczce, a maleje ze wzrostem liczby i długości podstawników alkilowych. Dobrze rozpuszczają się w alkoholu etylowym, estrze dietylowym i węglowodorach aromatycznych, dają odczyn słabo kwaśny, mają właściwości dezynfekujące, grzybobójcze i toksyczne. Niektóre fenole i ich etery występują w znacznych ilościach w olejkach eterycznych, np. tymol w olejku macierzanki, tymianku, mięty (Charlwood et al. 1990, Davin et al. 1992, Kermasha et al. 1995, Theander et al. 1989, Wallace et al. 1994).

Do prostych związków fenolowych należą kwasy: cynamonowy, kawowy, salicyłowy, galusowy. Kwas cynamonowy i związki wywodzące się od niego noszą nazwę fenylopropanoidów. Polimerami fenylopropanoidów są lignina i suberyna. Pochodnymi fenoli są taniny, flawonoidy i izoflawonoidy. Wiele z tych związków ma przypuszczalnie duże znaczenie dla obronności tkanek roślin przed chorobami powodowanymi przez grzyby oraz inne czynniki patogeniczne (Rayner et al. 1988, Evensen et al. 2000). Lepsze poznanie substancji fenolowych zawartych w drewnie oraz oznaczenie ich udziału ilościowego mogłoby więc doprowadzić do opracowania nowych metod jego ochrony przed patogenami, będącymi przyczyną olbrzymich strat gospodarczych zarówno wśród żywych drzew, jak i w przypadku pozyskanego z nich surowca oraz drewna użytkowego.

Podstawowymi założeniami pracy były:

a) identyfikacja oraz oznaczenie ilościowe związków o charakterze fenolowym w drewnie wybranych gatunków drzew zarówno krajowych, jak i egzotycznych w celu późniejszego wyizolowania spośród nich substancji o charakterze fungicydowym i fungistatycznym,

b) doświadczalne potwierdzenie skuteczności działania wyizolowanych substancji,

c) opracowanie składu mieszaniny substancji czynnych mogących stanowić składnik nowych środków grzybobójczych do ochrony drewna żywych drzew oraz drewna użytkowego.

Niniejsze opracowanie dotyczy pierwszego z powyższych założeń i prezentuje uzyskane wyniki badań.

2. Materiały i metodyka

Do badań wybrano próbki drewna 25 gatunków drzew pochodzenia krajowego, introdukowanych oraz egzotycznych. Dokonując wyboru sugerowano się takimi czynnikami, jak powszechność ich występowania, znaczenie gospodarcze oraz odporność drewna na rozkład przez grzyby w kontekście domniemanej zawartości dużej ilości związków o charakterze fenolowym. Ten ostatni argument dotyczył zwłaszcza drewna gatunków egzotycznych, obcego pochodzenia – wybrano takie, które uchodzą za wysoce odporne na rozkład i znajdują wykorzystanie m.in. w budownictwie wodnym oraz do wznoszenia budowli na otwartym powietrzu w warunkach silnego zagrożenia rozkładem. Spis gatunków drzew, których drewno zostało wykorzystane w badaniach, prezentuje się następująco (w przypadku gatunków egzotycznych podano podstawowe informacje na temat ich pochodzenia oraz cech makroskopowych i walorów użytkowych drewna):

a) gatunki krajowe

1. *Abies alba* Mill. – jodła pospolita
2. *Acer pseudoplatanus* L. – klon jawor
3. *Alnus glutinosa* Gaertn. – olsza czarna
4. *Betula pendula* Roth. – brzoza brodawkowata
5. *Carpinus betulus* L. – grab zwyczajny
6. *Fagus sylvatica* L. – buk zwyczajny
7. *Fraxinus excelsior* L. – jesion wyniosły
8. *Larix decidua* Mill. – modrzew europejski
9. *Picea abies* Karst. – świerk pospolity
10. *Pinus sylvestris* L. – sosna zwyczajna
11. *Populus tremula* L. – topola osika
12. *Quercus robur* L. – dąb szypułkowy
13. *Salix fragilis* L. – wierzba krucha
14. *Tilia cordata* Mill. – lipa drobnolistna
15. *Ulmus carpiniifolia* Gleditsch – wiąz szypułkowy

b) gatunki egzotyczne i introdukowane

1. *Aucoumea klaineana* Pierre – „okume”^{*} – pochodzenie: środkowa Afryka – drewno barwy łososiowej lub ciemnoróżowej, ciemniejące wystawione na działanie czynników zewnętrznych, o drobnym, ledwo widocznym usłojeniu. Zastosowanie: stolarka budowlana, produkcja sklejek, elementów meblowych,

* polskie nazwy zwyczajowe stosowane w przemyśle drzewnym

pudełek, elementów wyposażenia wnętrz (Koumba Zaou et al. 1998).

2. *Chlorophora excelsa* Benth. & Hook syn. *Milicia excelsa* Welw. – „iroko”^{*} – pochodzenie: zachodnie Wybrzeże Afryki – drewno bladomiodowe do brązowego, niepłowięjące, twarde, tłustawe w dotyku, odporne na wodę, grzyby i szkodniki. Zastosowanie: szklenictwo, stolarka wewnętrzna i zewnętrzna, podłogi, balustrady, okna, drzwi, intarsje, wyroby artystyczne, lampy, części instrumentów muzycznych, meble (Onuorah 2000).

3. *Hymnaea* sp. – „jatoba”^{*} – pochodzenie: Ameryka Środkowa i Południowa, rejon Karaibów – drewno od różowobrazowego do czerwobrazowego, z ozdobnymi prążkami, włókna proste, w związku z naturalną wysoką twardością wymagane są specjalne narzędzia do odróbki. Zastosowanie: podłogi, schody, stolarka budowlana, wyroby galanterii drzewnej, mosty i podkłady kolejowe, wyroby ciesielskie (Lorenzi 1992).

4. *Intsia bakeri* Prain – „merbau”^{*} – pochodzenie: południowa, południowo-zachodnia i zachodnia Azja oraz Australia – drewno brązowe lub ciemnobrązowe, włókna proste, o naturalnej bardzo wysokiej odporności. Zastosowanie: podłogi, schody, balustrady, stolarka budowlana, budowle portowe, podkłady, opakowania na chemikalia, doskonale do produkcji elementów mających kontakt z wodą (Berglind et al. 2003).

5. *Millettia laurentii* De Wild. – „wenge”^{*} – pochodzenie: centralna Afryka – drewno o wysokiej twardości i ciemnym kolorze, z charakterystycznym usłojeniem. Zastosowanie: do produkcji podłóg, wysokiej klasy mebli, a także drobnych przedmiotów codziennego użytku, np. uchwytów do sztućców (Mazimbo et al. 1985).

6. *Nauclea trillesii* Merrill – „badi”^{*} – pochodzenie: zachodnie Wybrzeże Afryki – drewno w kolorze miodu, złoto-pomarańczowe. Twarde, ale dość łatwe w obróbkę, odporne na warunki atmosferyczne. Zastosowanie: prace hydrograficzne, kolejnictwo, stolarka zewnętrzna, forniry, elementy toczone, meble artystyczne, podłogi (Burkill 1985b).

7. *Pterocarpus soyauxii* Taubert – „padouk”^{*} – pochodzenie: zachodnia Afryka (Kongo, Zair) – szlachetne drewno w kolorze czerwonym, łatwe w obróbkę. Zastosowanie: wyroby artystyczne, intarsje, forniry (Burkill 1985a).

8. *Quercus rubra* L. – dąb czerwony – gatunek introdukowany (kraj pochodzenia: Ameryka Północna – USA, Kanada) – drewno brudnoczerwone lub szarawe z odcieniem czerwonym. Zastosowanie: drewno budowlane, do wykańczania wnętrz, w meblarstwie (Kubiak et al. 1994).

9. *Tabebuja* spp. – „ipe”^{*} – pochodzenie: Ameryka Środkowa i Południowa – drewno oliwkobrazowe o pofalowanych włóknach, bardzo twarde. Zastosowanie:

podłogi, schody, budowle portowe, mosty, meble, uchwyty narzędzi, stolarka budowlana (Reich 1982).

10. *Triplochiton scleroxylon* K. Schum. – „samba”^{*} – pochodzenie: zachodnie wybrzeże Afryki (Kamerun, Ekwador, Gwinea) – drewno jasnożółte, miękkie, łatwe w obróbkę, nie skręcające się. Zastosowanie: ortopedia, wykonywanie modeli, listew, lekka stolarka, sauny (Ejehi et al. 1997).

Przed rozpoczęciem analiz określono gęstość drewna w stanie powietrznie suchym. Próbkę drewna tego samego pochodzenia co próbki zastosowane w późniejszych badaniach (próbki użyte do analizy nie były poddawane suszeniu) pomierzono za pomocą suwmiarki z dokładnością 0,1 mm i obliczono objętość każdej z nich. Następnie próbki wysuszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 105°C (wstępne podsuszenie w temp. 60°C) do stanu suchej masy. Czas suszenia wynosił co najmniej 72 godziny. Próbkę, bezpośrednio po wyjęciu ich z suszarki, zostały zważone na wadze laboratoryjnej z dokładnością 0,001 g. Następnie obliczono gęstość każdej próbki. Gęstość drewna poszczególnych gatunków drzew przedstawiono na rycinie 1.

Do przeprowadzenia analizy ilościowo-jakościowej składu chemicznego próbek drewna zastosowano metody chromatograficzne mające na celu określenie procentowej zawartości w suchej masie drewna poszczególnych substancji chemicznych z grupy związków fenolowych występujących w drewnie. Analiza ta została wykonana w laboratorium Zakładu Chemii Środowiska Narodowej Fundacji Ochrony Środowiska w Warszawie. Wykorzystano w niej następującą aparaturę:

- kapilarny chromatograf gazowy/spektrometr masowy QP 5000 Shimadzu z biblioteką widm masowych NIST 62,

- kapilarny chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) Shimadzu GC17 i systemem do zbierania i obrabiania danych chromatograficznych,

- kolumnę kapilarną ZB-5 ms o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm – Phenomenex,

- aparaty Soxhleta do ekstrakcji periodycznej,

- układy do zateżniania ekstraktów za pomocą strumienia azotu,

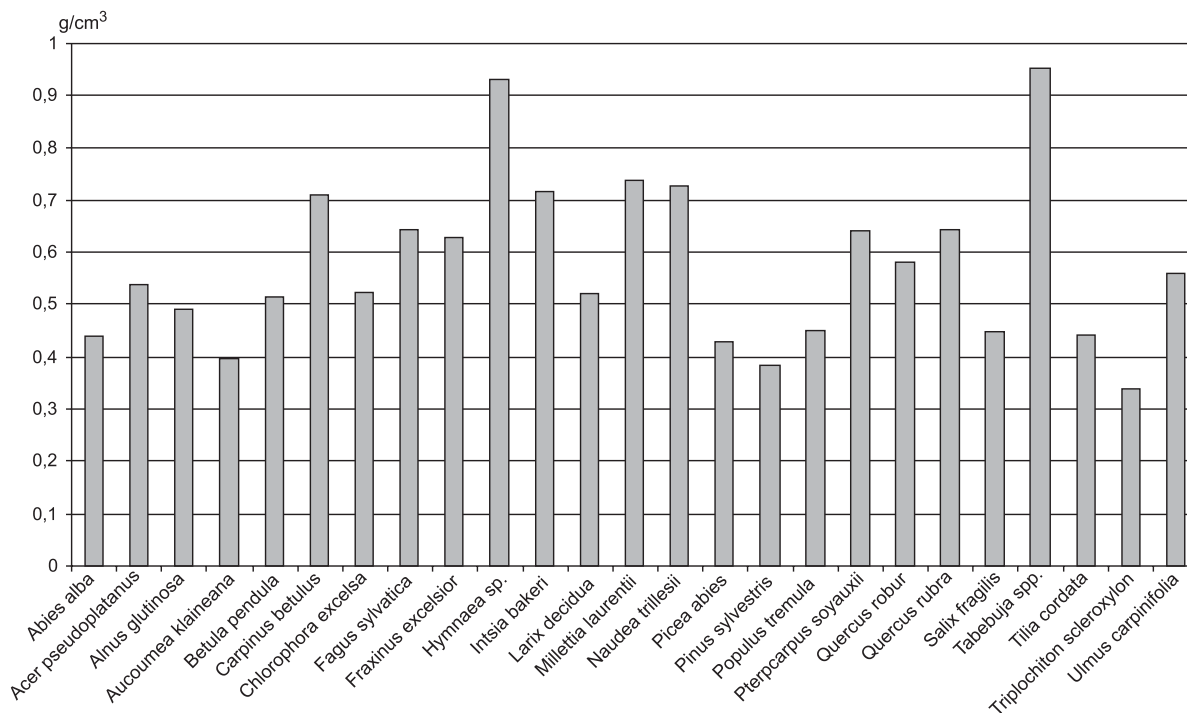
- podstawowy sprzęt i wyposażenie do wykonywania analiz chromatograficznych.

Podczas analizy zastosowano następujące materiały i odczynniki:

- gilzy filtracyjne o wymiarach 19×90 mm Whatman. Nr Kat 2814199, oczyszczane za pomocą ekstrakcji dichlorometanem w aparacie Soxhleta,

- dichlorometan Ultra resi Witko (Baker),

- wzorce fenolu, krezoli i ksylenu do kalibracji – Restek,



Rycina 1. Średnia gęstość próbek drewna poszczególnych gatunków drzew wykorzystanych do badań (g/cm³)

Figure 1. Medium density of wood samples from every tree species used for research (g/cm³)

- mieszanina węglowodorów C9–C30 do kalibracji
- Restek,
- hel do GC/MS – Multax,
- azot do zateżnienia próbek – Multax.

Analiza chemiczna próbek drewna odbywała się w kilku etapach:

1. Ekstrakcja próbek – próbki drewna poszczególnych gatunków drzew rozdrobniono w Katedrze Ochrony Lasu i Ekologii SGGW przy użyciu specjalistycznego młynka do drewna do postaci drobno zmielonego proszku i w możliwie krótkim czasie dostarczono do laboratorium analitycznego. Probki od momentu dostarczenia do wykonania ekstraktu przechowywano w lodówce w temperaturze ok. 4°C, w naczyniach do SPME o poj. 12 ml Supelco, zamknięte szczelnie nakrętkami z podkładką teflonową.

Próbkę o masie od 1,5 g do 5 g pyłu badanego gatunku drewna umieszczano w gilzie szklanej i poddawano ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Ekstrakcję prowadzono za pomocą 300 ml dichlorometanu przez 24 h z prędkością 4 przelewów na godzinę. Po zakończeniu ekstrakcji pobierano równoważnik próbki w ilości 7 ml i zateżniano na zimno za pomocą strumienia oczyszczonego azotu do objętości 1 ml. Uzyskane ekstrakty do czasu analizy przechowywano w lodówce w temperaturze ok. 4°C.

2. Analizy w celu identyfikacji – uzyskane zateżnione ekstrakty analizowano metodą GC/MS.

Podstawowe warunki analizy chromatograficznej:

- kolumna kapilarna ZB-5 ms o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm,
 - program temperatury kolumny:
 - temperatura początkowa – 40°C,
 - czas trwania temperatury początkowej – 3 minuty,
 - przyrost temperatury – 10°C/min, do 300°C,
 - czas trwania temperatury końcowej – 10 minut,
 - gaz nośny – hel,
 - program ciśnienia gazu nośnego:
 - ciśnienie początkowe – 20 kPa,
 - czas trwania ciśnienia początkowego – 3 minuty,
 - przyrost ciśnienia – 1,5 kPa/min, do 59 kPa,
 - czas trwania ciśnienia końcowego – 10 minut,
 - temperatura dozownika – 240°C,
 - temperatura interfejsu do spektrometru – 240°C,
 - objętość dozowanej próbki – 1 μl,
 - sposób dozowania – splitless, z dzielnikiem zamkniętym przez 1,0 min.
- Podstawowe warunki detektora mas:
- jonizacja elektronami – 70 eV,
 - napięcie detektora – 2,0 kV,
 - zakres analizowanych mas – 34–500 j.m.a.

Identyfikację przeprowadzano poprzez porównanie widma masowego pików chromatograficznych uzyskanych z badanych próbek z widmami masowymi z bibliotek elektronicznych.

3. Analizy ilościowe metodą kapilarną chromatografii gazowej z detektorem FID.

Analizy metodą GC/FID wykonywano w identycznych warunkach rozdziału jak stosowane w analizie metodą GC/MS. Kalibrację do celów ilościowych wykonywano za pomocą roztworów wzorcowych fenolu, m krezolu, p-krezolu oraz 2,5-ksylenolu, 2,6-ksylenolu i 3,4-ksylenolu. Do celów obliczeniowych wyznaczano średnią wartość współczynnika odpowiedzi detektora FID dla tych związków i takiej wartości używano do obliczania zawartości związków w badanych próbkach drewna. Ponieważ zidentyfikowane związki różniły się w sposób istotny lotnością, kontrolnie analizowano mieszaninę węglowodorów alifatycznych C9-C30 w celu bieżącego sprawdzania, czy nie występuje zjawisko dyskryminacji, czyli nadmiernego zmniejszania się pików niezwiązanego ze spadkiem stężenia.

Uzyskane wyniki zostały poddane analizie statystycznej przy zastosowaniu programu STATISTICA. Zbadano siłę związku pomiędzy gęstością badanego drewna poszczególnych gatunków drzew a ogólną ilością stwierdzonych w nim substancji organicznych, ogólną ilością zidentyfikowanych związków fenolowych oraz ilością każdego z nich. Obliczono dla tych zależności współczynnik korelacji liniowej Pearsona oraz zbadano istotność korelacji przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

3. Wyniki

Identyfikacja związków fenolowych w drewnie

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek drewna 25 gatunków drzew testowych stwierdzono 47 różnych substancji chemicznych występujących w drewnie każdego z nich. Spośród nich udało się zidentyfikować mniej lub bardziej precyzyjnie 38 związków chemicznych, co stanowi 81%. Ponadto stwierdzono obecność 24 innych substancji chemicznych, występujących wybiórczo w drewnie niektórych gatunków drzew testowych. Udało się jednoznacznie zidentyfikować 18 z nich, co stanowi 75%. Pełna lista tych związków prezentuje się następująco:

Związki** zidentyfikowane w próbkach drewna wszystkich gatunków drzew:

- 1) furfural (furoaldehyd, fural, 2-formylofuran, 2 furaldehyd, aldehyd 2-furylowy, aldehyd α furfurylowy),
- 2) furfurool (alkohol furfurylowy),
- 3) furanon (2-furanon),
- 4) cykloheksanon,
- 5) 2-propenamida, N-(aminokarbonyl),
- 6) 1,4-butanodiamina-2,3-dimetoksy N,N,N',N' tetrametyl,
- 7) 2-cyklopenten-1-on-2-hydroksy-3-metylo,
- 8) 1,4-dioksyna-2,3-dihydro-5,6-dimetylo,
- 9) 2,5-furandion-3-metylo,
- 10) aldehyd 2-furanokarboksy-5-(hydroksymetylo),
- 11) rezorcynol (rezorcyna, 1,3-dihydroksybenzen),
- 12) 2-metoksy-6-winylofenol,
- 13) 2,6-dimetoksy fenol (Syringol),
- 14) 2-metoksy-4-(2-propenyl) fenol (eugenol),
- 15) 1,2,3-benzenotriol (pirogalol),
- 16) metoksybenzenodiol,
- 17) wanilina,
- 18) kwas 4-metoksybenzoowy (kwas anyżowy),
- 19) 2-metoksy-4-propenyl fenol (izoeugenol),
- 20) 1,6-anhydro-beta-D-glucopyranose (levoglukosan),
- 21) gwajacylo aceton,
- 22) kwas wanilinowy,
- 23) 3',5'-dimetoksyacetofenon,
- 24) kwas acetylobenzoowy-2,5-dimetoksy,
- 25) 2,6-dimetoksy-4-(propenyl)fenol,
- 26) kwas 3,4-dimetoksybenzoowy,
- 27) kwas 4-hydroksy-3-metoksy acetylobenzoowy,
- 28) 4-hydroksy-3,5-dimetoksy benzaldehyd (syringaldehyd),
- 29) koniferol,
- 30) 2,6-dimetoksy-4-(2-propenyl) fenol,
- 31) acetosyringone + ester 4-hydroksy-3-metoksy-metylo kwasu acetylosalicylowego,
- 32) kwas 3-metoksy cynamonowy + koniferol,
- 33) 1-(2,4,6-trihydroksyfenyl)-2-pentanon,
- 34) kwas heksadekanowy (kwas palmitynowy),
- 35) 2-hydroksy-3-(3-metylo-1-butenyl)-1,4-naftalendion (isolapachol),
- 36) 10-H-phenoxasilin-10,10-dimetyl,
- 37) kwas 9,12-oktadekanowy Z,Z,
- 38) alfa lapachone.

Związki zidentyfikowane w próbkach drewna niektórych gatunków drzew:

1. *Tabebuja* sp.
 - fenol
 - gwajakol
 - 1,3-izobenzofuranodione
 - 1,4-ftalenodione—hydroksyl

** Nazwy związków podano w oparciu o terminologię biblioteki widm masowych National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov)

2. *Hymnaea* sp.
 - beta rezorcyloaldehyd
3. *Pinus sylvestris*
 - benzaldehyd
 - alkohol benzyłowy
 - benzyloaceton
4. *Chlorophora excelsa*
 - 6-metylo-5-hepten-2-on
 - 2,3-dihydrobenzofuran (coumaran)
 - 4-hydroksybenzaldehyd
5. *Fraxinus excelsior*
 - gwajakol
 - 4-hydroksybenzenoetanol
6. *Populus tremula*
 - kwas C6 lub podobny
7. *Acer pseudoplatanus*
 - gwajakol
8. *Salix fragilis*
 - 4-hydroksybenzaldehyd
 - kwas 4-hydroksy propanobenzoesowy
9. *Millettia laurentii*
 - alkohol 2,5-dimetoksybenzyłowy
 - fenol-4-(3-hydroksy-1-propenyl)
 - 1-propanon-3-hydroksy-1-(4-hydroksy-3-metoksyfenylo).

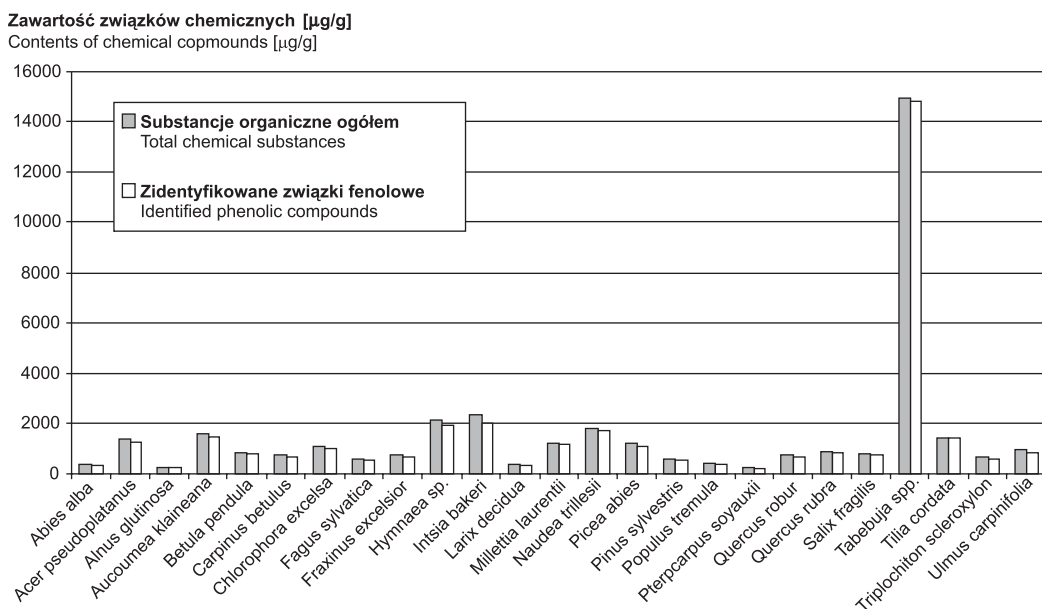
Oprócz wymienionych substancji na chromatogramach występuje szereg związków, do których trudno jest dopasować widmo masowe z biblioteki widm. Lista zawiera związki, których widmo masowe zgadza się co najmniej w 70% z jednym z widm bibliotecznych i

których piki na większości chromatogramów mają istotną intensywność.

Analiza jakościowo-ilościowa

Analizą jakościowo-ilościową objętych zostało 48 substancji chemicznych (stwierdzonych w drewnie wszystkich badanych gatunków drzew), zarówno tych zidentyfikowanych jak i nieoznaczonych. Ogólna ilość badanych substancji organicznych oraz zidentyfikowanych związków fenolowych w drewnie poszczególnych gatunków drzew przedstawiona została na rycinie 2. Przeciętnie w jednym gramie drewna każdego z testowanych gatunków drzew stwierdzono obecność łącznie 1533,04 μg substancji organicznych, w tym 1449,16 μg zidentyfikowanych związków o charakterze fenolowym, co stanowi 94,53%. Procentowy udział zidentyfikowanych związków fenolowych w stosunku do ogólnej ilości związków organicznych w drewnie poszczególnych gatunków drzew wyniósł przeciętnie 91,00% (mediana 92,43%).

Wyniki analizy jakościowo-ilościowej 38 substancji zidentyfikowanych w drewnie wszystkich gatunków badanych drzew zostały przedstawione w tabeli 1 (stężenia poniżej 1 $\mu\text{g}/\text{g}$ są zbliżone do granicy oznaczalności i należy traktować je jako orientacyjne).



Rycina 2. Ogólna ilość objętych badaniami substancji organicznych oraz zidentyfikowanych związków fenolowych w drewnie poszczególnych gatunków drzew

Figure 2. Total quantity of investigated organic substances and identified phenolic compounds in the wood of different tree species

Tabela 1. Zawartość wybranych substancji fenolowych w drewnie poszczególnych gatunków drzew
 Table 1. Quantity of selected phenolic compounds in the wood of different tree species

Gatunek drzewa Species of tree	Zawartość w drewnie wybranych substancji fenolowych (µg/kg) Contents in the wood of selected phenolic compounds (µg/kg)												
	Furfural Furfural	Furfural Furfuryl alcohol	Furanon Furanone	Cykloheksanon Cyclohexanone	2-Propenamida, N-(aminokarbonyl)	1,4-butanodiamina-2,3-dimetylo N,N,N',N'-tetrametylo 1,4-buthanodiamine-2,3-dimethoxy	2-Cyklopenten-1-on-2-hydroksy-3-metylo 2-Cyclopentene-1-on-2-hydroxy-3-methyl	1,4-dioksyna-2,3-dihydro-5,6-dimetylo 1,4-dioxine-2,3-dihydro-5,6-dimethyl	2,5-Furanodion-3-metylo 2,5-Furanodion-3-methyl	Aldehyd 2-furanokarboksy- 5-(hydroksymetylo) 2-furanocarboxy-5-(hydroxymethyl)	Rezorcynol Resorcinol	2-Metoksy-6-winylofenol 2-Methoxy-6-vinylophenol	2,6-Dimetyloksy fenol Syringol
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>Abies alba</i>	2,5	1,1	2,3	1,1	1,1	3,0	1,0	1,2	1,3	1,1	1,1	1,1	0,9
<i>Acer pseudoplatanus</i>	8,6	3,5	6,5	3,2	9,4	17,2	1,6	3,0	16,1	33,4	0,9	0,9	6,3
<i>Alnus glutinosa</i>	5,1	1,3	2,1	1,1	2,7	1,7	1,0	1,1	1,4	4,8	1,1	1,1	1,1
<i>Aucoumea klaineana</i>	8,8	1,9	8,9	2,5	16,7	23,3	4,2	4,0	18,9	19,5	2,3	0,8	6,9
<i>Betula pendula</i>	0,7	0,5	10,2	4,4	1,3	11,0	0,5	0,7	1,9	2,2	14,4	6,9	0,4
<i>Carpinus betulus</i>	21,8	3,2	9,7	2,6	14,6	14,2	1,2	2,1	20,7	32,4	0,9	1,2	12,3
<i>Chlorophora excelsa</i>	7,1	2,3	5,7	3,5	5,7	1,8	3,0	0,8	10,1	8,9	161,9	0,8	3,1
<i>Fagus sylvatica</i>	8,9	2,1	6,3	2,2	7,8	5,7	1,6	0,7	15,1	8,7	0,8	3,2	8,8
<i>Fraxinus excelsior</i>	8,9	2,4	7,1	2,2	2,1	2,4	1,0	0,7	13,3	7,4	0,2	0,6	11,0
<i>Hymnaea sp.</i>	27,6	9,5	19,6	9,6	31,8	88,6	5,3	9,7	47,2	16,7	105,4	0,3	22,1
<i>Intsia bakeri</i>	7,2	1,9	6,8	3,1	38,6	72,0	2,9	4,6	19,5	31,7	229,2	2,7	6,3
<i>Larix decidua</i>	2,3	0,7	1,5	0,8	2,6	2,2	1,1	1,4	3,9	6,6	6,5	4,2	0,8
<i>Millettia laurentii</i>	7,5	3,8	8,8	2,1	7,6	58,3	3,3	2,9	25,2	9,7	20,1	0,4	3,9
<i>Nauclea trillesii</i>	4,8	1,0	8,9	1,2	1,5	6,2	2,1	0,3	7,8	4,4	0,6	2,3	6,0
<i>Picea abies</i>	5,7	2,9	8,2	2,9	10,7	13,0	3,1	1,4	11,7	25,6	1,3	0,6	2,6
<i>Pinus sylvestris</i>	2,7	0,9	2,5	0,9	3,4	1,9	1,4	10,2	6,4	5,6	18,9	155,8	1,2
<i>Populus tremula</i>	3,5	2,0	3,9	1,5	6,1	1,0	0,8	0,9	10,6	5,1	0,6	0,6	2,0
<i>Pterocarpus soyauxii</i>	4,8	1,0	4,2	0,5	2,1	4,3	0,7	1,1	9,9	19,2	0,7	9,3	2,4
<i>Quercus robur</i>	18,2	0,6	2,9	0,8	26,3	8,3	1,0	0,8	16,1	18,7	0,4	4,6	1,7
<i>Quercus rubra</i>	11	2,0	4,2	1,7	29,5	11,8	1,7	2,6	19,9	16,6	0,7	1,7	2,4
<i>Salix fragilis</i>	5,8	3,4	6,0	0,8	4,9	2,1	0,9	1,0	1,4	7,7	1,0	1,8	2,0
<i>Tabebuja sp.</i>	6,1	2,0	7,4	0,9	8,5	18,0	0,5	0,5	12,8	5,6	11,4	185,7	2,4
<i>Tilia cordata</i>	5,4	1,8	4,4	1,1	3,5	11,7	1,0	0,8	9,6	11,4	12,7	1,0	3,9
<i>Triplochiton scleroxylon</i>	4,0	1,5	4,3	0,9	3,6	1,4	1,6	0,7	6,5	4,4	2,6	0,7	2,2
<i>Ulmus carpiniifolia</i>	5,6	4,1	11,2	4,3	2,6	7,6	2,4	2,4	17,7	5,6	1,5	3,5	1,4

Zawartość w drewnie wybranych substancji fenolowych (µg/kg)
 Contents in the wood of chosen phenolic compounds (µg/kg)

Gatunek drzewa Species of tree	Eugenol	Pyrogallol	Metoksybenzenodiol	Wanilina	Kwas anyżowy	Izo Eugenol	1,6-Anhydro-beta-D-glucopyranose	Gwajacylo aceton	Kwas wanilinowy	3',5'-Dimetoksyacetofenon	Kwas acetylobenzoesowy-2,5-dimetoksy	2,6-Dimetoksy-4-(propenyl)fenol	Kwas 3,4-dimetoksybenzoesowy
	Eugenol	Pyrogallol	Metoksybenzenodiol	Vanillin	Anisic acid	Isoeugenol	(Levoglukosan)	Guaiacylo acetone	Vanillic acid	3',5'-Dimethoxyacetophenone	Acethylbenzoic-2,5-dimethoxy acid	2,6-Dimethoxy-4(propenyl)phenol	3,4-dimethoxybenzoic acid
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
<i>Abies alba</i>	1,1	1,1	1,1	45,4	1,1	1,6	1,1	1,6	1,3	6,8	1,5	2,3	1,1
<i>Acer pseudoplatanus</i>	3,9	1,0	3,1	97,0	1,0	5,1	13,3	1,0	12,3	19,6	2,4	4,4	0,4
<i>Alnus glutinosa</i>	1,1	1,1	1,4	13,9	1,1	1,1	1,1	1,1	5,5	5,4	1,1	1,3	1,1
<i>Aucoumea klaineana</i>	2,5	3,3	4,8	84,7	0,7	9,7	3,8	2,1	13,7	22,9	10,6	139,3	0,6
<i>Betula pendula</i>	2,4	0,6	0,7	0,5	46,7	4,9	5,6	0,5	3,2	9,1	0,5	0,5	1,6
<i>Carpinus betulus</i>	4,3	0,9	6,7	37,7	0,9	3,5	1,5	1,2	7,4	15,0	1,8	5,7	0,9
<i>Chlorophora excelsa</i>	26,3	4,0	2,9	31,2	0,6	8,7	0,6	10,7	1,5	6,9	15,2	20,0	0,6
<i>Fagus sylvatica</i>	1,3	1,3	3,2	39,2	0,8	2,7	0,8	1,3	4,3	16,3	1,5	6,8	0,8
<i>Fraxinus excelsior</i>	1,4	1,1	1,8	74,5	0,9	2,2	2,7	2,5	3,2	21,9	0,8	4,2	0,9
<i>Hymnaea sp.</i>	2,8	6,7	2,3	72,3	0,9	33,0	18,6	5,5	21,1	35,3	91,5	479,2	0,7
<i>Intsia bakeri</i>	3,4	14,5	7,0	31,7	10,7	42,6	50,7	10,6	15,6	31,4	58,5	108,7	20,5
<i>Larix decidua</i>	0,8	0,8	1,1	39,6	0,8	3,1	1,7	1,3	6,7	0,8	0,8	0,8	0,8
<i>Millettia laurentii</i>	0,9	1,9	0,9	38,0	0,5	36,7	7,1	2,6	9,7	18,5	10,1	6,3	0,2
<i>Nauclea trillesii</i>	0,4	0,4	0,5	57,1	0,4	11,0	26,9	1,3	23,7	13,8	2,1	4,8	0,4
<i>Picea abies</i>	4,6	1,4	5,2	82,1	1,0	16,6	1,8	3,8	9,9	8,6	4,1	2,7	1,9
<i>Pinus sylvestris</i>	1,4	0,9	2,6	42,8	0,9	2,7	2,4	0,9	0,9	4,9	0,9	58,7	0,9
<i>Populus tremula</i>	4,9	2,2	1,3	40,3	0,7	0,7	0,7	0,9	0,7	11,2	0,7	0,7	5,5
<i>Pterocarpus soyauxii</i>	3,6	1,9	0,7	0,7	0,7	0,7	14,1	0,7	0,7	26,7	1,4	15,7	0,7
<i>Quercus robur</i>	0,8	1,1	1,1	48,1	0,8	5,2	0,8	0,8	17,2	20,8	1,1	7,6	0,8
<i>Quercus rubra</i>	0,4	9,8	2,1	34,5	0,6	6,5	0,4	1,4	9,8	13,9	1,6	13,9	0,6
<i>Salix fragilis</i>	98,6	7,8	1,6	63,5	1,0	1,2	2,6	92,1	1,0	12,9	8,3	1,0	1,0
<i>Tabebuja sp.</i>	1,3	7,9	14,3	63,7	211,2	19,5	20,7	5,4	138,7	13,4	9,4	6,5	135,7
<i>Tilia cordata</i>	8,9	26,5	3,0	35,8	1,1	5,5	1,1	1,9	7,2	13,5	1,7	4,4	19,5
<i>Triplochiton scleroxylon</i>	5,8	1,9	2,7	108,7	0,1	2,2	1,9	1,7	3,9	21,9	1,3	2,2	1,4
<i>Ulmus carpiniifolia</i>	5,6	0,3	0,5	0,2	0,6	0,6	0,1	2,8	3,7	10,9	2,3	11,8	0,6

Tabela 1 c.d.
Table 1 cont.Zawartość w drewnie wybranych substancji fenolowych (µg/kg)
Contents in the wood of chosen phenolic compounds (µg/kg)

Kwas 4-hydroksy-3-metoksy acetylobenzoesowy 4-hydroxy-3-methoxy acetylbenzoic acid	4-Hydroksy-3,5-dimetoksy benzaldehid Syringe aldehyde	Koniferol Koniferol	2,6-Dimetoksy-4-(2-propenyl) fenol 2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol	Acetyryngol + ester 4-hydroksy-3- metoksymetylo kwasu acetylosalicylowego Acetyryngolin+ ester of 4-hydroxy-3- methoxymethyl acetylosalicylic acid	Kwas 3-metoksy cynamonowy + Koniferol 3-methoxy cinnamic acid + Koniferol	1-(2,4,6-trihydroksyfenyl)-2-pentanon 1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)-2-pentanone	Kwas palmitynowy Palmitic acid	2-Hydroksy-3-(3-metylo-1-butenylo)- 1,4-naftalenodion Isolapachol	10-H-fenoxasilin-10,10-dimetyl	Kwas 9,12-oktadekanowy Z,Z 9,12-octadecanoic Z,Z acid	alfa Lapachone	Gatunek drzewa Species of tree
27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	
4,4	10,4	1,2	1,8	14,3	61,0	1,9	7,3	89,1	27,5	13,3	1,1	<i>Abies alba</i>
2,7	279,6	22,2	112,8	46,8	438,0	17,6	29,4	3,9	8,6	16,8	19,8	<i>Acer pseudoplatanus</i>
1,1	52,1	2,8	18,2	6,9	67,9	3,4	7,8	1,1	2,5	14,4	1,9	<i>Alnus glutinosa</i>
0,6	353,7	42,2	106,5	35,5	438,9	12,6	30,4	1,2	8,2	20,4	14,6	<i>Aucoumea klaineana</i>
0,5	11,0	237,0	6,4	0,5	33,5	320,2	18,5	14,5	11,2	2,6	0,5	<i>Betula pendula</i>
0,8	203,2	3,7	67,5	17,5	103,0	16,3	6,3	0,9	4,0	3,4	6,9	<i>Carpinus betulus</i>
0,6	71,9	28,2	19,6	15,6	415,1	4,1	53,9	13,1	4,8	38,2	3,4	<i>Chlorophora excelsa</i>
1,1	148,9	7,2	58,1	20,8	117,2	8,2	6,9	0,8	6,6	1,3	7,4	<i>Fagus sylvatica</i>
0,9	199,2	11,5	84,9	42,0	134,7	11,5	19,4	0,7	6,7	5,8	5,8	<i>Fraxinus excelsior</i>
3,9	175,3	89,2	80,5	42,3	264,7	33,3	44,6	0,7	3,2	37,0	6,3	<i>Hymnaea sp.</i>
11,2	85,9	19,7	98,5	25,0	126,9	18,6	102,1	395,5	74,1	146,6	83,0	<i>Intsia bakeri</i>
3,9	15,0	0,8	4,0	15,2	61,8	1,9	16,0	1,9	6,9	94,2	0,8	<i>Larix decidua</i>
1,8	31,8	43,3	23,1	10,4	607,9	9,8	83,9	3,3	2,0	49,6	0,7	<i>Millettia laurentii</i>
9,8	104,7	44,8	18,1	18,8	655,3	4,8	271,8	12,3	4,3	412,2	5,6	<i>Nauclea trillesii</i>
39,3	39,0	33,4	7,3	19,1	426,6	6,5	37,4	2,7	3,4	231,2	21,5	<i>Picea abies</i>
2,8	17,7	0,9	3,7	9,7	61,7	1,3	23,8	1,6	6,0	52,1	0,9	<i>Pinus sylvestris</i>
0,7	84,5	0,7	38,6	14,9	68,4	4,7	26,2	2,8	3,4	28,6	8,0	<i>Populus tremula</i>
5,8	17,2	1,0	3,9	1,1	21,2	2,8	0,7	4,0	5,6	0,4	4,3	<i>Pterocarpus soyauxii</i>
4,3	166,9	6,4	64,6	26,3	137,5	16,0	14,5	0,8	6,1	18,9	5,0	<i>Quercus robur</i>
20,5	145,8	21,0	83,6	20,5	263,7	12,5	16,4	1,4	4,3	36,6	5,1	<i>Quercus rubra</i>
1,6	183,4	1,9	33,8	21,8	92,6	6,9	1,0	14,6	21,7	21,3	6,1	<i>Salix fragilis</i>
0,6	113,0	33,1	18,9	25,7	601,9	4,6	345,7	8882,7	1516,8	153,6	2181,3	<i>Tabebuja sp.</i>
1,0	92,5	11,6	22,6	10,0	261,0	8,1	329,7	3,0	0,8	438,6	14,7	<i>Tilia cordata</i>
0,1	80,9	0,8	41,2	62,9	159,2	7,2	16,1	3,0	4,8	9,5	5,4	<i>Triplochiton scleroxylon</i>
7,9	121,2	22,9	34,1	23,3	463,6	10,3	21,0	0,6	1,8	0,6	4,3	<i>Ulmus carpiniifolia</i>

Tabela 2. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla zależności pomiędzy gęstością badanego drewna poszczególnych gatunków drzew a ogólną ilością stwierdzonych w nim substancji organicznych, ogólną ilością zidentyfikowanych związków fenolowych oraz ilością każdego z nich

Table 2. Pearson's linear correlation index for relation between medium density of wood from different tree species and total quantity of organic substances existing in wood, total quantity of identified phenolic compounds and their detail quantity

Zawartość substancji Substance's quantity	Współczynnik korelacji Correlation index	Zawartość substancji Substance's quantity	Współczynnik korelacji Correlation index
Ogółem Total	0,56	Izo Eugenol Isoeugenol	0,59
Zidentyfikowane Identified	0,56	1,6-Anhydro-beta-D-glucopyranose (Levoglukosan)	0,55
Furfural Furfural	0,54	Gwajacylo aceton Guaiacylo acetone	- 0,12
Furfurol Furfuryl alcohol	0,47	Kwas wanilinowy Vanillic acid	0,60
Furanon Furanone	0,56	3',5'-Dimetoksyacetofenon 3',5'-Dimethoxyacetophenone	0,46
Cykloheksanon Cyclohexanone	0,40	Kwas acetylobenzoesowy-2,5-dimetoksy Acetylobenzoic-2,5-dimethoxy acid	0,52
2-Propenamida,N-(aminokarbonyl)	0,42	2,6-Dimetoksy-4-(propenyl)fenol 2,6-Dimethoxy-4(propenyl)phenol	0,41
1,4-butanodiamina-2,3-dimetoksy N,N,N',N'tetrametyl 1,4-buthanodiamine-2,3-dimethoxy N,N,N',N'tetramethyl	0,59	Kwas 3,4-dimetoksybenzoesowy 3,4-dimethoxybenzoic acid	0,48
2-Cyklopenten-1-on-2-hydroksy-3-metylo 2-Cyclopentene-1-on-2-hydroxy-3-methyl	0,23	Kwas 4-hydroksy-3-metoksy acetylobenzoesowy 4-hydroxy-3-methoxy acetylobenzoic acid	- 0,03
1,4-dioksyna-2,3-dihydro-5,6-dimetylo 1,4-dioxine-2,3-dihydro-5,6-dimethyl	0,15	4-Hydroksy-3,5-dimetoksy benzaldehyd Syringe aldehyde	0,11
2,5-Furanodion-3-metylo 2,5-Furanodion-3-methyl	0,63	Koniferol Koniferol	0,17
Aldehyd 2-furanokarboksy-5-(hydroksymetylo) 2-furanocarboxy-5-(hydroxymethyl) aldeehyde	0,20	2,6-Dimetoksy-4-(2-propenyl) fenol 2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol	0,21
Rezorcynol Resorcinol	0,28	Acetosyringol + ester 4-hydroksy-3-metoksymetylo kwasu acetylosalicylowego Acetosyringolne+ ester of 4-hydroxy-3-methoxymetylo acetylosalicylic acid	0,04
2-Metoksy-6-winylofenol 2-Metoksy-6-winylophenol	0,22	Kwas 3-metoksy cynamonowy + Koniferol 3-methxy cinnamic acid + Koniferol	0,36
2,6-Dimetoksy fenol Syringol	0,56	1-(2,4,6-trihydroksyfenilo)-2-pentanon 1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)-2-pentanone	- 0,02
Eugenol Eugenol	- 0,21	Kwas palmitynowy Palmitic acid	0,38
Pirogalol Pyrogallol	0,09	2-Hydroksy-3-(3-metylo-1-butenylo)-1,4-naftalenodion Isolapachol	0,50
Metoksybenzenodiol Metoksybenzenodiol	0,41	10-H-phenoxasilin-10,10-dimethyl	0,50
Wanilina Vanillin	- 0,10	Kwas 9,12-oktadekanowy Z,Z 9,12-octadecanoic Z,Z acid	0,09
Kwas anyżowy Anisic acid	0,48	alfa Lapachone	0,50

BOLD – korelacja istotna / valid correlation

Statystyka

Wyliczone współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla zależności pomiędzy gęstością badanego drewna poszczególnych gatunków drzew a ogólną ilością stwierdzonych w nim substancji organicznych, ogólną ilością zidentyfikowanych związków fenolowych oraz ilością każdego z nich przedstawiono w tabeli 2.

4. Podsumowanie

Rezultatem badań zaprezentowanych w niniejszej pracy było wykrycie i zidentyfikowanie kilkudziesięciu substancji o charakterze fenolowym naturalnie występujących w drewnie wszystkich badanych gatunków drzew oraz określenie ich udziału ilościowego. Poza tym oznaczono również mniejszą liczbę substancji występujących w drewnie niektórych, wybranych gatunków drzew. Badania te pozwoliły poszerzyć wiedzę na temat chemicznego składu drewna oraz obecnych w nim substancji, które, ze względu na znikomy udział w suchej masie drewna, można określić jako śladowe. W przypadku typowych europejskich drzew leśnych oraz wybranych do badań drzew egzotycznych jest to tematyka stosunkowo nowa. Ze względu na dość znaczne nakłady finansowe konieczne do prowadzenia podobnych badań były one dotychczas wykonywane głównie dla potrzeb gałęzi przemysłu innych niż leśnictwo. W literaturze spotyka się stosunkowo dużo prac opisujących podobne badania w przypadku gatunków drzew użytkowych, których drewno, kora lub ich pochodne znajdują zastosowanie w branży farmaceutycznej oraz spożywczej, głównie do produkcji markowych, luksusowych dóbr konsumpcyjnych. Badane było np. drewno dębowe używane do produkcji beczek do leżakowania win (Tsfaye et al. 2002) oraz brandy (Puech 2006). Wykryto w nim m.in. wanilinę, kwas wanilinowy, aldehyd koniferolowy, 4-hydrokso-3,5-dimetoksy benzaldehyd i inne substancje analogiczne lub zbliżone do stwierdzonych w niniejszej pracy. W podobnym celu, i z podobnym rezultatem, analizowano również zawartość związków fenolowych w korku stosowanym w przemyśle winiarskim (Mazzoleni et al. 1998)

W odniesieniu do innych gatunków drzew, w literaturze spotyka się prace na temat zawartości fenoli w drewnie m.in. eukaliptusa (*Eucalyptus* sp.) (Yokoi et al. 2001) (wykryto w nim liczne kwasy fenolowe oraz substancje organiczne zawierające grupy metoksyłowe), wierzby iwy (*Salix caprea* L.) (Pohjamo et al. 2003) (stwierdzono obecność kwasu wanilinowego, alkoholu kumarynowego, alkoholu koniferylowego i in.), szarańczynu strąkowego (*Cerantonia siliqua* L.) (Balaban 2004), kakaowca (*Theobroma cacao* L.) (Alemanno et

al. 2003) i czeremchy amerykańskiej (*Prunus serotina* Borkh) (Mayer et al. 2006). Wyniki powyższych badań były zbliżone do rezultatów przedstawionych w niniejszej pracy. Niestety, w literaturze udało się znaleźć tylko bardzo nieliczne pozycje dotyczące analizy ilościowej związków o charakterze fenolowym w drewnie gatunków drzew badanych w niniejszej pracy, co podkreśla jej pionierski charakter w rozwoju wiedzy na temat chemicznego składu drewna. W dotychczas opublikowanych pracach przedstawiono wyniki analizy drewna brzozy brodawkowatej (Hiltunen et al. 2006) oraz topoli osiki (Eager et al. 1982). W przypadku brzozy autorzy publikacji stwierdzili obecność 18 związków o charakterze fenolowym w ogólnej ilości 1,2 do 1,9 mg/g, a w przypadku osiki łącznie 10 substancji organicznych w ogólnej ilości 3%. Wyniki dotyczące brzozy są zbliżone do uzyskanych w niniejszej pracy (stwierdzono 38 zidentyfikowanych substancji w ogólnej ilości 0,8 mg/g) natomiast w przypadku osiki różnią się bardzo znacznie, przypuszczalnie głównie za sprawą odmiennej metody zastosowanej do ekstrakcji i identyfikacji związków chemicznych.

Nie udało się, niestety, zidentyfikować wszystkich spośród wykrytych w drewnie substancji organicznych. Powodem tego był brak w bardzo bogatej kartotece widm masowych pików chromatograficznych zgodnych z widmami uzyskanymi z badanych próbek. Należy jednak zaznaczyć, że niezidentyfikowane substancje, choć stanowiły aż 19% wszystkich wykrytych w drewnie związków chemicznych (9 na 47 sztuk), pod względem ilościowym stanowiły przeciętnie zaledwie 9% dla drewna każdego z badanych gatunków drzew. Jedynie w przypadku drewna *Pterocarpus soyauxii* wartość ta była zdecydowanie wyższa i wyniosła ok. 73%. Tak więc skuteczność identyfikacji poszczególnych substancji w przypadku tak trudnego i złożonego materiału, jakim jest drewno, była wysoce zadowalająca.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, iż zdecydowana większość spośród wykrytych związków organicznych (niemal 75% wszystkich oraz ponad 70% zidentyfikowanych) występuje powszechnie w drewnie wszystkich analizowanych gatunków drzew, różniąc się znacząco jedynie udziałem ilościowym. Pozwala to zaryzykować stwierdzenie, iż pod względem składu chemicznego jest ono surowcem o wiele bardziej jednolitym, niż mogłoby się to wydawać na podstawie widocznych cech makroskopowych i organoleptycznych (kolor, zapach, itp.).

Ogólna ilość substancji organicznych obecnych w drewnie poszczególnych gatunków drzew jest dodatnio skorelowana z jego gęstością. Gatunki o drewnie „ciężkim”, takie jak *Tabebuja* sp., *Hymnaea* sp. czy *Milletia laurentii*, są wyraźnie bogatsze w te składniki

niż gatunki o drewnie lekkim, takie jak *Triplochiton scleroxylon*, *Pinus sylvestris* czy *Aucoumea klaineana*. Podobna zależność występuje również w przypadku ogólnej ilości zidentyfikowanych w drewnie substancji o charakterze fenolowym. Stwierdzono ją także indywidualnie dla 22 różnych znalezionych w drewnie związków, w tym 19 zidentyfikowanych związków fenolowych. Wyraźnie zaznacza się też różnica między drewnem gatunków europejskich i drewnem gatunków egzotycznych, które jest znacznie bogatsze w związki fenolowe niż drewno gatunków europejskich, choć może wynikać to z większej średniej gęstości tego drewna.

Wyniki badań zaprezentowane w niniejszej pracy nie wyczerpują tematyki, stanowią jedynie istotny przyczynek do poznania pełnego wachlarza związków organicznych i kompletnego składu chemicznego drewna. Zastosowana metoda chromatograficzna pozwoliła bowiem na zidentyfikowanie większości, ale nie wszystkich zawartych w nim substancji organicznych. Pozostałe związki chemiczne, których obecność stwierdzono, ale których nie udało się oznaczyć, oraz inne, nie wykryte, ale najprawdopodobniej w nim występujące, również mogą mieć istotne znaczenie dla fizjologii i naturalnych procesów ochronnych roślin drzewiastych. Najprawdopodobniej, wraz z postępem techniki w niedalekiej przyszłości uda się je wyizolować i oznaczyć, poszerzając tym samym naszą wiedzę o chemicznej budowie tak złożonego i skomplikowanego surowca, jakim jest drewno.

Na podstawie aktualnego stanu wiedzy (Charlwood et al. 1990, Davin et al. 1992, Kermasha et al. 1995, Theander et al. 1989, Wallace et al. 1994) należy przypuszczać, że zawartość wielu spośród wykrytych w drewnie i zidentyfikowanych związków fenolowych może mieć bezpośredni związek ze stopniem jego odporności na rozkład przez grzyby patogeniczne i saprotroficzne, które z punktu widzenia gospodarczego są jednymi z najpoważniejszych przyczyn deprecjacji tego materiału, zarówno na pniu, jak i w postaci surowca oraz w wyrobach użytkowych.

5. Wnioski

1) W drewnie każdego z badanych gatunków drzew występuje w ilościach śladowych co najmniej kilkadziesiąt substancji organicznych, z których większość można zidentyfikować jako związki o charakterze fenolowym.

2) Liczna grupa związków fenolowych jest obecna w drewnie każdego z testowanych gatunków drzew, a mniejszą grupę stanowią związki właściwe tylko dla drewna niektórych z nich.

4) Ogólna ilość związków fenolowych w drewnie jest bardzo zmienna, zależy od gatunku drzewa, a ponadto jest dodatnio skorelowana z gęstością drewna.

5) Poszczególne związki fenolowe występują w drewnie badanych gatunków drzew w różnych ilościach i proporcjach, tworząc unikalne sekwencje chemiczne.

6) Zawartość niektórych ze zidentyfikowanych związków fenolowych w drewnie poszczególnych gatunków drzew bywa znacząco niższa lub znacząco wyższa w stosunku do wartości średniej – można przypuszczać, że zależność ta pozostaje w bezpośrednim związku z odpornością drewna danego gatunku na uszkodzenia powodowane przez grzyby rozkładające drewno (poszczególne związki fenolowe mogą być naturalnymi inhibitorami lub katalizatorami ich wzrostu). Dla udowodnienia tej tezy konieczne są jednak dalsze badania zarówno potencjalnej fungitoksyczności związków fenolowych, jak i zakresu preferencji troficznych grzybów względem drewna poszczególnych gatunków drzew oraz zestawienie i analiza statystyczna uzyskanych tą drogą wyników.

Literatura

- Alemanno L., Ramos T., Gargadene A., Andary C., Ferriere N. 2003. Localization and Identification of Phenolic Compounds in *Theobroma cacao* L. Somatic Embryogenesis. *Annals of Botany*, 92: 613–623.
- Balaban M. 2004. Identification of the main phenolic compounds in wood of *Ceratonia siliqua* by GC-MS. *Phytochemical Analysis*, 6: 385–388.
- Berglund H., Dillenz A. 2003. Detection of glue deficiency in laminated wood with pulse thermography. *Journal of Wood Science*, 49: 216–220.
- Burkill H.M. 1985a. The useful plants of west tropical Africa. Vol 3. Kew, Royal Botanic Gardens.
- Burkill H.M. 1985b. The useful plants of west tropical Africa. Vol 4. Kew, Royal Botanic Gardens.
- Charlwood B. V., Rhodes M. J. C. 1990. Secondary products from plant tissue culture. Oxford. Clarendon Press.
- Davin L. B., Lewis N. G., Umezawa T. 1992. Phenylpropanoid metabolism: biosynthesis of monolignols, lignans and neolignans, lignins and suberins. [W:] Stafford A. A. and Ibrahim R. K. (eds), Recent Advances in Phytochemistry, Vol. 27. New York. Plenum Press, pp. 325–376.
- Eager R. L., Pepper J. M., Roy J. C., Mathews J. F. 1982. Chemical studies on oil derived from aspen poplar wood, cellulose, and an isolated poplar lignin. *Canadian Journal of Chemistry*, 61: 2010–2015.
- Ejечи B. O., Obuekwe C. O. 1997. Biodegradation of obeche (*Triplochiton scleroxylon*) wood by *Gleophyllum* spp. for sugar production. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 39: 27–31.
- Evensen P. C., Solheim H., Hřiland K., Stenersen J. 2000. Induced resistance of Norway spruce, variation of phenolic

- compounds and their effects of fungal pathogens. *Forest Pathology*, 30: 97–108.
- Hiltunen E., Pakkanen T. T., Alvila L. 2006. Phenolic compounds in silver birch (*Betula pendula* Roth) wood. *Holzforschung*, 60: 519–527.
- Kermasha S., Goetghebeur M., Dumont J. 1995. Determination of phenolic compound profiles in maple products by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43: 708–716.
- Koumba Zauou P., Mapaga D., Verkaar H. J. 1998. Effect of shade on young *Aucoumea klaineana* Pierre trees of various provenance under field conditions. *Forest Ecology and Management*, 106: 107–114.
- Krzysik F. 1978. Nauka o drewnie. Państwowe Wydawnictwo Naukowe. Warszawa.
- Kubiak M., Laurow Z. 1994. Surowiec drzewny. Fundacja „Rozwój SGGW”. Warszawa.
- Lorenzi H. 1992. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Brasil.
- Mayer I., Koch G., Puls J. 2006. Topochemical investigations of wood extractives and their influence on colour changes in American black cherry (*Prunus serotina* Borkh). *Holzforschung*, 60: 589–594.
- Mazimbo T., Tata A. 1985. Kernel oils of seven plant species of Zaire. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 62: 910–911.
- Mazzoleni V., Caldenty P., Silva A. 1998. Phenolic Compounds in Cork Used for Production of Wine Stoppers as Affected by Storage and Boiling of Cork Slabs. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49: 1: 6–10.
- Onuorah E. O. 2000. The wood preservative potentials of heartwood extracts of *Millicia excelsa* and *Erythrophleum suaveolens*. *Bioresource Technology*, 75: 171–173.
- Pohanish, R. P. (ed.) 2002. Cyclohexanone. [w:] Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, Fourth Ed., Vol. 1. Norwich, NY: Noyes Publications, William Andrew Publishing, pp. 719–721.
- Pohjamo S. P., Hemming J. E., Willför S. M., Reunanen M. H. T., Holmbom B. R. 2003. Phenolic extractives in *Salix caprea* wood and knots. *Phytochemistry*, 63: 165–169.
- Puech J. L., 2006. Phenolic compounds in oak wood extracts used in the ageing of brandies. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 42: 165–172.
- Rayner A. D. M., Boddy L. 1988. Fungal decomposition of wood – its biology and ecology. John Wiley and Sons. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1–428.
- Reich P. B., Borchert R. 1982. Phenology and Ecophysiology of the Tropical Tree, *Tabebuia neochrysantha* (Bignoniaceae). *Ecology*, 63: 294–299.
- Tesfaye W., Lourdes Morales M., García-Parrilla M. C., Troncoso A. M. 2002. Evolution of Phenolic Compounds during an Experimental Aging in Wood of Sherry Vinegar. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50: 7053–7061.
- Theander O., Lundgren L. N. 1989. Monoaryl natural products. [w:] Rowe J. W. (ed.) Natural Products of Woody Plants I. Berlin: Springer-Verlag, pp. 369–399.
- Wallace G., Fry S. C. 1994. Phenolic components of the plant cell wall. *International Review of Cytology*, 151: 229–267.
- Yokoi H., Goto K., Ishida Y., Otani H., Tsuge S., Sonoda T., Ona T. 2001. Characterization of phenolic wood extractives by reactive thermal desorption-gas chromatography. *Proceedings of the Lignin Symposium*, 46: 21–24.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2004–2006 jako projekt badawczy nr 2 P06L 044 27.