

UDK: 630\*813.11:630\*174.7 *Picea Abies* K.Pregledni znanstveni članek (*Preview Scientific Paper*)

# Lignin smrekovega lesa

## *Lignin of Spruce Wood*

Vesna TIŠLER\*, Miha HUMAR\*\*

### Izvleček:

Smrekov lignin je zapleten naravni klobčičasti polimer, ki še do danes ni v celoti raziskan. Vzrok za to je velika heterogenost, ki je odvisna od starosti drevesa, rastnih pogojev, mesta odvzema vzorca, letnega časa, načina izoliranja itd. Smrekov lignin je z estrskimi, etrskimi in glikozidnimi vezmi vezan predvsem na lesne polioze, zato je popolna izolacija lignina iz lesa ovirana, oziroma praktično onemogočena. Ena izmed možnosti preučevanja lignina je tudi študij njegove biosinteze, ki omogoča dodatno razumevanje strukture lignina, kar je pri drugih destruktivnih metodah oteženo.

**Ključne besede:** smrekov lignin, lignin

### Abstract:

*Spruce lignin is complicated natural three-dimensional polymer and its structure is not known completely till today. The reason for this is its great heterogeneity, which is influenced by various factors: age of tree, growing conditions, place of sample, year season, way of isolation, etc. Spruce lignin is with ester, ether and glycosides bonds tied mainly on wood polyoses and for that reason the total isolation of lignin from wood is impediment respectively practically impossible. One way of researching lignin is researching its biosynthesis, which enables further knowing of lignin structure, what is more difficult with other destructive methods.*

**Keywords:** spruce lignin, lignin

## 1. UVOD

Lignin smreke je amorfen, aromatski biopolimer, ki predstavlja bistveno sestavino celične stene. Šele ko se lignin vgradi v celične stene, postanejo celice toge in trdne in omogočijo rastlinam, da lahko kljubujejo vetru in gravitaciji. Lignin je že od nekdaj zanimal raziskovalce, ki so hoteli odkriti njegovo kemijsko strukturo.

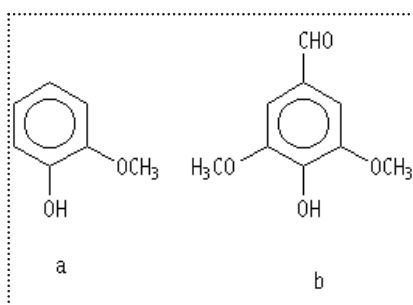
Prvi model lignina je leta 1968 predstavil Freudenberg. Domneval je, da obstajata dve vrsti lignina:

\* gvajacilni in

\* gvajacilni - siringilni.

Še danes delimo lignin na gvajacilni lignin, ki je značilen za iglavce, in gvajacilni - siringilni lignin, značilen

za listavce. Osnovni modelni spojini sta gvajakol z eno metoksilno skupino in siringaldehid z dvema metoksilnima skupinama, vezanima na benzenov obroč, kar je prikazano na sliki 1.



Slika 1. a) gvajakol in b) siringaldehid (Fengel, Wegener, 1989)

Smrekov lignin spada po Freudbergu (1968) med gvajacilne lignine, oziroma med lignine, ki jih sintetizirajo iglavci.

Lignin je obstojnejši kot celuloza, kar so dokazali s številnimi poskusi. Ko je les dolgo časa ležal v vodi, je nastopi-

la depolimerizacija celuloze in lesnih polioz, preostanek je bil lignin (Costas 1997). Večina celuloze se je namreč razgradila in izprala iz lesa. Tudi pri povišanih temperaturah, je lignin snov, ki se med zadnjimi začne razgrajevati (Derbyshire et al., 1995).

Delež lignina je v različnih rastlinah precej variabilen. Načeloma je v lesu iglavcev odstotek lignina večji kot v lesu listavcev. V olesenelih rastlinah je delež lignina med 20 do 40 %. Zelene rastline in alge so manj lignificirane. Razmerja med posameznimi komponentami lesa pri bukovem in smrekovem lesu so prikazana v preglednici 1.

Preglednica 1. Kemična sestava smrekovega in bukovega lesa (Fengel, Wegener, 1979)

Vzorec	Lignin [%]	Polioze [%]	Celuloza [%]	Pepel [%]
Smreka	28,0	31,1	40,4	0,5
Bukev	24,4	31,8	43,3	0,5

\* Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana

\*\* Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana

Smrekovega lignina ne moremo opisati s preprosto formulo, enega ali več monomerov, povezanih z nekaj vezmi. Zgradba lignina je bolj zapletena. Po podatkih iz literature makromolekule lignina niso nastale po natančno predpisanim vodenem mehanizmu, ampak z naključnim reagiranjem lignolov v nelinearnem polimer. Zgradbo ligninov lahko povežemo z njihovo reaktivnostjo in s posameznimi enotami pri polimerizaciji.

Glasserjev model lignina iglavcev je sestavljen iz 94 fenilpropanskih enot, z molsko maso, višjo od 17.000. Molska masa smrekovega lignina je med 2.000 in 40.000. Na ta podatek v največji meri vpliva način izoliranja lignina (Fengel, Wegener, 1989). Za Glasserjev model lignina je značilna inkorporacija monosaharidov, predvsem glukoze, kar še dodatno pojasnjuje osnovno definicijo lesa, po kateri je les interpenetrirajoči sistem monomerov ter nižjih in višjih polimerov.

Lignin najdemo tudi v iglicah in skorji. Koncentracija v skorji je lahko večja kot v lesu. Identifikacija lignina v skorji je težavna, zaradi enostavnih polifenolov, taninov, flobafenov in drugih sorodnih spojin, ki so v njej.

## 2. SESTAVA LIGNINA

Eden najpreprostejših načinov, s katerimi lahko opišemo lignin, je razmerje med:

- \* gvajacilnimi enotami (G),
- \* siringilnimi enotami (S),
- \* hidroksifenilnimi enotami (H).

Pri smreki (*Picea abies* Karst.) je razmerje G:S:H kot 94:1:5, kar pomeni, da prevladuje gvajacilni lignin (Fengel, Wegener, 1989).

Če primerjamo kemijsko sestavo ligninov listavcev in iglavcev med seboj, opazimo, da je vsebnost ogljika v iglavcih (60-65 %) večja kot v listavcih (56-60 %). Vzrok za to je večji delež siringilnega lignina v ligninu listavcev, ki ima več metoksilnih skupin. Preglednica 2 prikazuje elementno sestavo smrekovega in bukovega lignina in podatke o deležu metoksilnih skupin. Po pričakovanju je ta delež v bukovem ligninu bistveno večji.

Preglednica 2. Elementna sestava MWL (Milled-Wood-Lignin) lignina (Fengel et al., 1981)

Vrsta	C [%]	H [%]	O [%]	OCH <sub>3</sub> [%]
Smreka	62,3	5,7	32,0	15,6
Bukev	60,2	5,9	33,9	21,7

Elementno sestavo pa lahko predstavimo tudi drugače. V smrekovem ligninu je od 100 atomov, 47 vodikovih, 28 ogljikovih in 24 kisikovih (Marutzky, Roffael, 1977).

Kot je bilo že povedano, dajeta določeno predstavo o ligninu tudi število in vrsta vezi med posameznimi gradniki lignina - fenilpropanskimi enotami. Lignin smrekovine ima namreč zelo raznolike vezi. Razporeditev teh vezi ni predpisana, ampak je le posledica pogostosti posameznih radikalov v njem. V preglednici 3 so prikazane posamezne vezi v smrekovem ligninu po Glasserju.

Preglednica 3. Tipi in pogostost vezi v Glasserjevem modelu lignina smrekovega lesa (Fengel, Wegener, 1989)

Vrsta vezi	Število vezi
$\beta$ -O-4	} 55
$\alpha$ -O-4	
$\beta$ -5	16
$\beta$ -1	9
5-5	9
4-O-5	3
$\beta$ - $\beta$	2
$\alpha/\gamma$ -O- $\gamma$	1
$\alpha$ - $\beta$	11
$\beta$ -6, 6-5	2
1-O-4, 1-5	1-5
Skupno	117

Iz preglednice vidimo, da je najpogostejši tip vezi  $\beta$ -O-4, poleg nje pa še:  $\beta$ -5,  $\beta$ -1, 5-5 in 4-O-5. Tudi Leary (1986) je dokazal, da so  $\beta$ -O-4 vezi najpogostejše vezi, s katerimi so povezane fenilpropanske enote.

Sorvari (1986) je ugotovil da sta  $\beta$ -5 in  $\beta$ -O-4 vezi bolj pogosti v sekun-

darni celični steni.  $\beta$ -1 vez je približno enako zastopana v sekundarni steni in srednji lameli.  $\beta$ -O-5,  $\beta$ - $\beta$  in 5-5 pa so pogostejše vezi v srednji lameli.

## 3. BIOSINTEZA LIGNINA SMREKE

Destruktivni poskusi determinacije lignina spremenijo določene komponente biopolimera. Velike težave povzroča ugotavljanje prizadetosti posameznih struktur. Ni znano, kateri deli so se odcepili. Dejstvo je, da vse analitske metode dajejo nepopolne, včasih celo kontradiktorne rezultate. Pomembno je poznati glavne razvojne korake, ki so pripeljali do današnjih teorij o strukturi lignina. Ne smemo pa pozabiti na proces oksidacije fenolnih spojin. Razumevanje tega procesa je ključno za razumevanje teorij o biosintezi lignina.

### 3.1. Teorija polimerizacije

Četudi so že zgodnje analitične raziskave lesa pokazale, da so najpomembnejše komponente lignina sestavljene iz fenilpropanskih enot, je bil Erdtman (1933) prvi, ki je pomislil, da bi bila lahko oksidacija fenilpropanskih enot model biosinteze lignina. To bi pojasnilo nastanek vezi ogljik-ogljik ter nastanek vezi ogljik-kisik.

Freudenberg (1968) je preučeval oksidacijo koniferilnih alkoholov z encimi in anorganskimi oksidanti. Tako je pridobil dehidrogeniran polimer, ki je v mnogih pogledih zelo podoben Björkmanovemu ligninu smreke. Freudenberg je izoliral dimere in trimere koniferilnih alkoholov. Domneval je, da so vezi v dimerih oziroma trimerih enake kot v polimeru ligninu.

Na podlagi kasnejših destruktivskih študij je bilo dokazano, da se večina vezi v ligninih iglavcev formira tudi v dimerih in trimerih koniferilnih alkoholov. Treba pa je povedati, da je do popolnega razumevanja biosinteze ligninov *in vitro* še dolga pot. Za to bo potrebno narediti še veliko raziskav, da bo mogoče do potankosti razumeti potek lignifikacije celične stene.

Vemo, da je  $\beta$  položaj najbolj reaktivni položaj pri koniferilnih alkoholih, kar pomeni, da je prav ta ogljik največkrat udeležen pri sinteznih reakcijah. Vzrok povečane reaktivnosti  $\beta$  ogljika najdemo v fenilnem obroču (Armstrong et al., 1983). Wallis (1973) je ugotovil, da se pred nastankom končne oblike  $\beta$ - $\beta$  vezi, le-ta nekajkrat prostorsko preoblikuje. Pojavlja se stereoisomerija. Eden izmed faktorjev, ki vplivajo na končno porazdelitev vezi, so nekatere komponente, ki vplivajo na reakcijo. Na primer, nastanek  $\beta$ -O-4 vezi zahteva vodo. Nasprotno pa za nastanek  $\beta$ -5 in  $\beta$ - $\beta$  vezi voda ni potrebna. Kjer pa je voda v lesnih celicah  $\beta$ -O-4 vezi nastajajo na račun  $\beta$ -5 in  $\beta$ - $\beta$  vezi (Chioccaro, 1993).

Če opravljamo sintezo lignina, to je oksidacijo koniferil alkoholov *in vitro*, je pogostost  $\beta$ -O-4 vezi nižja kot pri

naravnih ligninih. Če koniferil alkohol dodajamo v oksidirajoči medij počasi, pogostost  $\beta$ -O-4 vezi narašča in se skoraj približa naravni. Zakaj prihaja do tega pojava, še ni dokončno pojasnjeno. Po tem poteče navzkrižno povezovanje radikalov koniferil alkohola in fenilnih radikalov, ki so že povezani v polimer lignin. To križno povezovanje imenujemo končna polimerizacija. Ta reakcija poteče po tem, ko koncentracija koniferil alkoholov pade in novi dimeri ne nastajajo več. Z navzkrižnim povezovanjem nastajajo naslednje vezi lignina:  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -5,  $\beta$ -1. Če pa pogoji za to niso izpolnjeni, nastajajo 5-5 in 5-O-4 vezi (Brunow et al., 1995).

Fenil radikali težijo k temu, da tvorijo dimere. Mehanizem nastanka dimerov je kontroliran s reaktivnostjo in koncentracijo fenil radikalov. Da pride do navzkrižne povezave med dvema ra-

dikaloma, morata biti koncentracija in reaktivnost v pravilnem razmerju. V zvezi s tem pa ne smemo pozabiti še enega pomembnega parametra, to je redoks potencialov fenolov. Njihove vrednosti za posamezne spojine so podane na sliki 2.

Najprej reagirajo fenoli z najnižjim redoks potencialom. Razlike v redoks potencialih med posameznimi monolignoli, oziroma med monolignoli in fenoli, že vezanimi v polimer, dopuščajo drevesu, da tako regulira zgradbo lignina v različnih predelih celice. Nastanek  $\beta$ -O-4 vezi, ki jih najdemo povsod v ligninu, so rezultat navzkrižnega povezovanja med koniferilnimi alkoholi in fenolnimi skupinami nastajajočega polimera. Voda in kislini katalizator sta nujna, ker v določeni fazi determinirata intermediat. Kako ta reakcija poteka v naravi, še ni popolnoma jasno (Brunow et al., 1995).

#### 4. FUNKCIONALNE SKUPINE LIGNINA

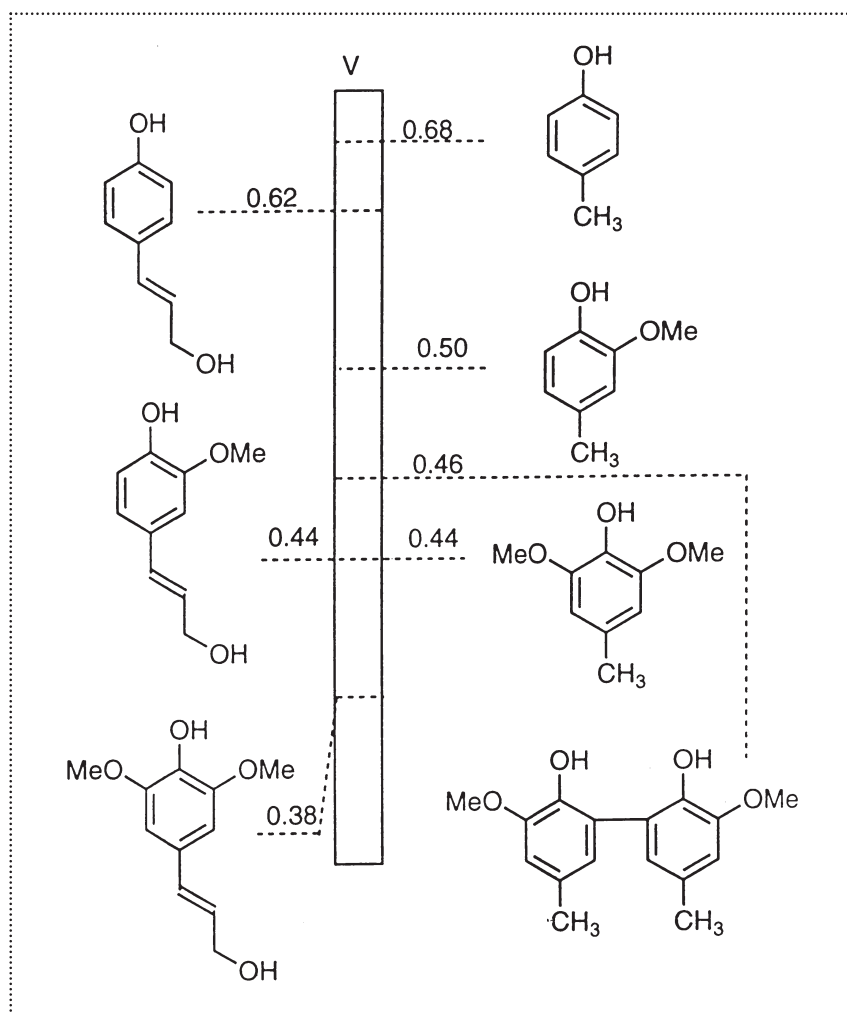
Podatki o količini metoksilnih skupin in njihovi razporeditvi v ligninu so prikazani v preglednici 4. Le nekoliko manjša koncentracija metoksilnih skupin je bila vidna v sekundarni celični steni.

Preglednica 4. Vsebnost metoksilnih skupin v smrekovem ligninu iz različnih delov celične stene (Sorvari et al., 1986)

Vzorec	Metoksilne skupine lignina [%]OCH <sub>3</sub> /100 C <sub>9</sub>	
lignin srednje lamele	15,7	94,7
lignin sekundarne celične stene	13,7	82,6

Vsebnost fenolnih in alifatskih hidroksilnih skupin po Sorvariju (1986), je nekoliko višja v srednji lameli in nižja v sekundarni celični steni. Na sto C<sub>9</sub> enot pride v sekundarni celični steni 12,1 fenolnih in alifatskih hidroksilnih skupin, v srednji lameli pa 11,9.

Velike razlike v vsebnosti karbonilnih skupin med srednjo lamelo in sekundarno celično steno ni bilo opaziti. Mogoče je vsebnost -CO skupin malo večja v srednji lameli.



Slika 2. Redoks potenciali fenolov (Brunow et al., 1995)

Preglednica 5. Razporeditev komponent lesa v celičnih slojih smrekovih traheid (Boutelje, 1972)

	Celuloza		Polioze		Lignin	
	cel. sloj [%]	delež cel. celuloze [%]	cel. sloj [%]	delež cel. polioz [%]	cel. sloj [%]	delež cel. lignina [%]
rani les						
zdrružena srednja lamela	13,9	4,1	27,1	20,6	59,0	26,8
zunanji sloj sek. - S1	36,4	8,9	36,4	23,2	27,2	10,4
srednji sloj sek. stene - S2	58,5	87,0	14,4	56,1	27,1	62,8
kasni les						
zdrružena srednja lamela	13,7	2,5	27,4	15,0	58,9	18,4
zunanji sloj sek. stene - S1	34,6	5,2	34,6	15,6	30,8	7,9
srednji sloj sek. stene - S2	58,4	92,3	14,5	69,4	27,1	73,7

Opaziti je bilo, da je v srednji lameli več hidroksifenilnih enot kot v sekundarni celični steni (Sorvari et al., 1986).

## 5. MOLSKA MASA

Podatki o molski masi smrekovega lignina zelo variirajo. Molska masa smrekovega lignina po Glasserju presega vrednost 17.000. Najvišja molekulska masa, ki jo zasledimo v literaturi, je okrog 40.000 (Fengel, Wegener, 1989). Natančno vrednost težko ugotovimo, ker je lignin praktično nemogoče izolirati. Drugi razlog pa je zelo velika heterogenost lignina. V ligninu so molekule polifenolov z nižjo stopnjo polimerizacije in zato nižjo molsko maso. Opaziti je bilo mogoče nekoliko višje molske mase v srednji lameli. Tudi zaradi tega so ti lignini nekoliko manj topni in povzročajo težave pri delignifikaciji (Sorvari, 1986).

## 6. RAZPOREDITEV LIGNINA

### 6.1. Razporeditev lignina v celični steni

Že Lange (1954) je ugotovil osnovne deleže lignina, celuloze in polioz v traheidah ranega in kasnega lesa. Fengel (1969, 1970 a), je razmerja med osnovnimi komponentami še dopolnil. Iz preglednice 5 vidimo, da je v združeni srednji lameli skoraj 60 % lignina, v srednjem sloju sekundarne stene (S2) pa le 27 %. Ker pa je prav ta sloj najdebelejši, je v njem kar 72 % vsega lignina, kar velja za rani les, oziroma 82 % za kasni les. V zunanjem sloju sekundarne stene S1 in notra-

njem sloju sekundarne stene S3 se nahaja višji delež lignina kot v srednjem sloju sekundarne stene S2 (Parameswaran, 1985). Lignin je najbolj koncentriran v celičnih kotih. Tukaj je celo do 84 % vsebnosti lignina. (Boutelje, 1972). Nekatere vrste smreke, kot na primer *Picea mariana*, imajo v celičnih kotih celo 100 % lignin.

Lignin v sekundarni celični steni SW, vsebuje 1,5-krat več hidroksilnih skupin kot lignin združene srednje lamele (Boutelje, 1972). Zanimivo je, da se tudi lignin v kotih celic (CC) razlikuje od lignina združene srednje lamele (CML). Lignin v CC vsebuje manj hidroksilnih skupin. (Francis et al., 1994) Lignin združene srednje lamele CML vsebuje manj polioz kot lignin v drugih delih celice. Mogoče se tudi v tem skriva vzrok, da je ravno ta lignin najtežje razgraditi med delignifikacijo (Parameswaran, 1982). Treba je omeniti, da je v združeni srednji lameli najmanjši delež celuloze in da tudi to prispeva k zahtevni delignifikaciji (Mauer et al., 1992). Z opazovanjem z X-žarki so ugotovili spremembe v razporeditvi lignina v srednjem sloju sekundarne celične stene. Uprichard (1971) je ugotovil, da vsebnost lignina z oddaljenostjo od pikenj pada.

### 6.2. Delež lignina v lesu glede na vrsto in stanje tkiva

V preglednici 6 so prikazani podatki o vsebnosti lignina v različnih vrstah tkiva lesa smreke. Podatki so pridobljeni z NMR (Leary, 1986).

Preglednica 6. Delež lignina v posameznih tkivih smreke (Leary, 1986)

Vzorec	Delež lignina [%]
celotni les	26
kompresijski les	35
parenhim	44
kambijeva cona	13

Kot vidimo iz preglednice 6, je delež lignina v kompresijskem lesu kar za četrtno večji kot v celotnem lesu. V kambijski coni je majhen delež lignina, ker se te celice še razvijajo in so še v zgodnjih fazah lignifikacije. To tudi potrjuje dejstvo, da je lignifikacija zadnja stopnja diferenciacije celice. Prav tako vidimo, da je v parenhimu povečana koncentracija lignina. Ti podatki so bili preverjeni z metodo določanja lignina po Klasonu. Pri primerjavi obeh rezultatov ni bilo opaziti večjih razlik.

Še posebej je treba opozoriti na povečano lignifikacijo kompresijskega lesa. To opazimo že s prostim očesom kot temnejšo barvo lesa. V ligninu kompresijskega lesa je tudi večji delež hidroksifenilnih in manjši delež metoksilnih enot v primerjavi z običajnim ligninom sekundarne celične stene. Koncentracija lignina v sekundarni celični steni kompresijskega lesa je enaka koncentraciji lignina v združeni srednji lameli. Celice kompresijskega lesa vsebujejo z ligninom zelo bogato sekundarno celično steno. Ta del stene imenujemo SL. Lignin tega sloja je zelo podoben ligninu združene srednje lamele (Westermarck, 1986).

## 7. LIGNINSKO POLISAHARIDNI KOMPLEKS

Lignin ima kompleksno tridimenzionalno strukturo in je fizikalno in kemijsko povezan z drugimi komponentami. Splošno sprejeto dejstvo je, da lignin ni le naložen med molekule polisaharidov, ampak je z njimi kemijsko povezan: ligninsko polisaharidni kompleks (LPC). Zaradi tega tudi z najnatančnejšimi kemijskimi metodami ni mogoče izolirati popolnoma čistih komponent lesa. Celovito

najfinejši celulozi vedno najdemo ostanke polisaharidov in ostanke lignina.

Polisaharidi so pogosto v ligninu. Njihov delež je močno odvisen od vrste lignina in načina izolacije. V MWL ligninu smreke je od 0,6 % do 4,1 % polisaharidov (Björkman, 1956; Brown et al., 1968; Fengel et al., 1981; Chang et al., 1981). Ti polisaharidi so sestavljeni iz: ramnoze (4,1 %), manoze (21,4 %), arabinoze (13,5 %), galaktoze (13,7 %), ksiloze (15,9 %), glukoze (30,1 %) in ostalo (1,6 %) (Wegener, Fengel, 1979). V ligninu listavcev je navadno večji delež polisaharidov (Fengel, Wegener, 1989).

Iversen (1985) navaja nekoliko drugačne vrednosti polisaharidov v ligninu smreke, kar je prikazano v preglednici 7. V tem primeru je bil preučevan z encimi obdelan MWL lignin. Poleg podatkov o vsebnosti polisa-

Preglednica 7. Polisaharidi LPC smreke (Fengel 1970, Iversen, 1985)

	monosaharidi [mol %]	stopnja polimerizacije	*polisaharidi [%]
manan	29,1	5-7	53,7
ksilan	20,3	4-38	22,1
arabinan	5,9	4-5	4,7
galaktan	20,9	6-12	11,1
glukoza	22,6	6-7	0
glukomanan	0	6-7	0
ostalo	1,2		8,3
skupaj	100		99,9

\*Opomba: Glukoza ni upoštevana !

haridov v ligninu so podane še stopnje polimerizacije posameznih lesnih polioz (Iversen, 1985) in njihov delež v celokupni sestavi (Fengel, 1970).

Iz preglednice 7 vidimo, da je v poliozah smreke izrazito večji delež manana, medtem ko je delež galaktana manjši. Prav tako so bile vidne nižje stopnje polimerizacije kot v poliozah lesa.

V ligninu srednje lamele najdemo tudi višje deleže naslednjih monosa-

haridov: ramnoze, arabinoze, ksiloze in galaktoze. V ligninu sekundarne celične stene je več glukoze in manoze.

Lignin ni povezan s poliozami le s fizikalnimi vezmi, ampak tudi s kemijskimi. Najpogostejše kemijske vezi med ligninom in polisaharidi so naslednje:  
\* etrska vez,  
\* etrska vez in  
\* glikozidna vez.

Še vedno pa ne vemo kakšna je videti izgleda struktura LPC. Možne so tri rešitve:

1. Ena ligninska molekula vezana na eno polisaharidno molekulo, ali nasprotno.
2. Več polisaharidnih molekul povezanih z eno samo ligninsko, ali nasprotno.
3. Mrežna povezava več ligninskih z več polisaharidnimi molekulami s kemičnimi in fizikalnimi vezmi.

Z opazovanjem LPC z elektronskim mikroskopom so prišli do dveh modelov:

- a) Fibrile polioz, s premerom 50-80 nm, so povezane z velikimi delci lignina na več mestih (Fengel, 1970).
- b) V drugem primeru so fibrile debelejše (100-200 nm) in so povezane z več manjšimi delci lignina, a so z vsakim povezane le na enem mestu (Košíkova, 1994).

V drugem primeru, bi utegnili biti število kemijskih vezi med ligninom in poliozami izredno majhno.

## SKLEP

Na podlagi pregledane literature smo ugotovili, da je lignin izredno heterogena snov in da bo potrebno še veliko dela, da bi v celoti razumeli njegov nastanek in zgradbo.

Opazili smo veliko nasprotujočih si podatkov, kar pa ni nenavadno, saj je lignin naravni material in njegova struktura zavisi od številnih dejavnikov. Poleg tega so pomembne metode, s katerimi so lignin preučevali. Starejše metode so dale mnogokrat nezanesljive in pregrobo podatke. Razvoj kemij-

skih in fizikalnih metod predvsem v organski kemiji je doprinesel tudi k globljenemu preučevanju lignina in omogočil izsledke o njegovi zgradbi, ki so bili v preteklosti nedosegljivi.

## LITERATURA

1. Argyropoulos, D.S.; Bolker, H.I.; Heitner, C.; Archipov, Y., P NMR Spectroscopy in wood chemistry Part V. Qualitative analysis of lignin functional groups, Journal of Wood chemistry and technology, 1993, p. 187 - 212
2. Armstrong, D.R., Cameron, C., Nonhebel, D.C., Perkins, P.G., Journal of Chemical Society Perkin Trans. II, 1983, s. 581-585
3. Björkman, A., Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents, Svensk Papperstid 59, 1956, p. 477-485
4. Boutelje, J.B., Lignin and Cellulose, Svensk Papperstid 72, 683 - 686
5. Brown, W.; Cowling, E.B.; Falkeg, S.I., The structure of softwood lignin, Svensk Papperstid 71, 1968, p. 811 - 821
6. Brunow, G., Kilpelainen, I., Sipila, J., Syrjanen, K., Pirkko, K., Setälä, H., Rummakko, P., Oxidative Coupling of Phenols and the Biosynthesis of Lignin, Lignin and Lignan Biosynthesis, ACS Symposium Series 697, 1995, s. 131-147.
7. Chioccaro, F., Poli, S., Rindone, B., Pilati, T., Acta Chemica Scand., 1993, 47, s. 610 - 616, citirano v Brunow, G., et al., Oxidative Coupling of Phenols and the Biosynthesis of Lignin
8. Costas, N.P., Physico-Chemical Characteristics of Waterlogged Archaeological Wood, Holzfohung, 1997, s. 111-113
9. Derbyshire, H., Miller, E.R., Sell, J., Turkulin, H., Assessment of

- Wood Photodegradation by Microtensile Testing, *Drvna industrija*, 1995, s. 123-132
10. Erdtman, H., *Annalen*, 1933, 503 s., citirano v Brunow, G., et all., Oxidative Coupling of Phenols and the Biosynthesis of Lignin,
  11. Fengel, D., *Wood science and technology, The Ultrastructure of cellulose from wood, Part 1.*, 1969, p. 203 - 217
  12. Fengel, D., *Wood science and technology, The Ultrastructure of cellulose from wood Part 2.*, 1970, p. 15-35
  13. Fengel, D.; Wegener, G.; Feckel, J., *Beitrag zur charakterisierung analytischer technischer lignine*, *Holzforschung*, 1981, p. 51-57
  14. Fengel, D.; Wegener, G., *Hydrolysis of Polysaccharides with trifluoroacetic Acid and its Application to Rapid Wood and Pulp Analysis, Hydrolysis of Cellulose*, *Svensk Papperstid*, 1984, p. 145-158
  15. Fengel, D.; Wegener, G., *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1989
  16. Francis, R.C.; Wilson, K.L.; Brown, A.F., *Concentrations of phenolic hydroxyl groups in secondary wall and middle lamella of spruce (Picea abies)*, *Journal of Wood chemistry and technology*, 1994, p. 351 - 367
  17. Freudenberg, K., Neish, A.C., *Constitution and Biosynthesis of Lignin Vol. 2*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1968
  18. Freudenberg, K.; Neish, A.C., *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer-Verlag, Berlin New York, p. 47-122
  19. Iversen, T., *Lignin-carbohydrate bonds in a lignin-carbohydrate complex isolated from spruce*, *Wood science and technology*, 1985, 243 - 251
  20. Košikova, B.; Ebringerova, A., *Lignin- carbohydrate bonds in a residual soda spruce pulp lignin*, *Wood science and technology*, 1994, p. 291 - 296
  21. Lange, P.W., *Chemical characterization of spruce wood*, *Svensk Papperstid* 57, 1954, p. 533-537
  22. Leary, G.J.; Morgan, K.R.; Newman, R.H., *A C CP/MAS NMR Comparison of Wood Fractions from Spruce*, *Holzforschung*, 1986, p. 221-224
  23. Marutzky, R.; Roffael, E., *Holz Zentralbl*, 1977, No. 28, p. 424, Citirano v Fengel, D.; Wegener, G., *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*
  24. Maurer, A.; Fengel, D., *On the Origin of Milled Wood Lignin I*, *Holzforschung*, 1992, p. 417-423
  25. Maurer, A.; Fengel, D., *On the Origin of Milled Wood Lignin II*, *Holzforschung*, 1992, p. 471-475
  26. Parameswaran, N.; Liese, W., *Ultrastructural Localisation of Wall Components in Wood Cells*, *Holz als Roh -und Werkstoff*, 1982, s. 145 - 155
  27. Rolando, C., *Thioacidolysis of Spruce Lignin: GC-MS Analysis of the Main Dimmers Recovered After Rainy Nickel Desulphuration*, *Holzforshung*, 1991, p. 61-68
  28. Sarkanen, K., Wallis, A.F.A., *Spruce wood depolymerization*, *Journal of Chemical Society Perkin Trans. I*, 1973, s. 1869 - 1878
  29. Shevchenko, S.M.; Leonid, G., *Comparative study on mild depolymerization of lignin model dehydrogenation polymera and milled wood lignin*, *Journal of Wood chemistry and technology*, 1995, p. 163-178
  30. Sorvari, J.; Sjöström, E.; Klemola, A.; Laine, J.A., *Chemical characterisation of wood constituents, especially lignin, in fraction separated from middle lamella and secondary wall of Norway spruce (Picea abies)*, *Wood science and technology*, 1986, p. 35-51
  31. Uprichard, J., *Holzforshung* 25, *Cellulose and Lignin Content in Pinus radiata D. Don. Within - Tree Variation in Chemical composition, Density and Tracheid Length*, 1971, p. 97-104
  32. Westermark, U., *The occurrence of p-hydroxyphenylpropane units in the middle - lamella lignin of spruce (Picea abies)*, *Wood science and technology*, 1985, p. 223-232
  33. Westermark, U.; Hardell, H.L.; Iversen, T., *The Content of Protein and Pectin in the Lignified Middle Lamella/ Primary Wall from Spruce Fibres*, *Holzforshung*, 1986, p. 65 - 68

### Popravek

V zadnji številki je pri članku dr. Mirka Tratnika z naslovom Razmeščanje delovnih naprav pri delavniškem proizvodnem načinu (layout planiranje) na strani 50 prišlo do pomote pri objavi podatkov v preglednici št. 2. Preglednico objavljamo ponovno in se avtorju in bralcem iskreno opravičujemo za napako.

Preglednica 2. Matrika transportiranih količin (v tonah)

od/do	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>5</sub>	N <sub>6</sub>
N <sub>1</sub>	0	85	20	18	6	13
N <sub>2</sub>	30	0	3	1	5	9
N <sub>3</sub>	32	0	0	0	0	2
N <sub>4</sub>	36	7	0	0	1	0
N <sub>5</sub>	9	11	0	4	0	1
N <sub>6</sub>	27	33	8	0	0	0