

ANATOMSKE, KEMIJSKE IN SORPCIJSKE LASTNOSTI BELJAVE IN JEDROVINE RDEČEGA BORA

ANATOMICAL, CHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES OF SAPWOOD AND HEARTWOOD OF SCOTS PINE

Maks MERELA¹, Vanja TURIČNIK², Viljem VEK³, Primož OVEN⁴

(1) Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, maks.merela@bf.uni-lj.si

(2) Kompetenzzentrum Holz GmbH, Avstrija, v.turicnik@wood-kplus.at

(3) Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, viljem.vek@bf.uni-lj.si

(4) Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, primoz.oven@bf.uni-lj.si

IZVLEČEK

V pričujoči študiji smo preučevali anatomske, kemijske in izbrane fizikalne lastnosti beljave in jedrovine rdečega bora (*Pinus sylvestris* L.) in tudi morebitni vpliv ekstraktivov na sorpcijske lastnosti borovine. Študija je bil opravljena na 6 testnih drevesih. Anatomske preiskave so bile narejene s klasično svetlo-poljsko mikroskopijo. Preiskovanje vzorcev za določanje dimenzijske stabilnosti in sorpcijskih lastnosti je potekalo po uravnovešanju v steklenih klima komorah. Vzorce za kemijsko analizo smo ekstrahirali s cikloheksanom ter z zmesjo acetona in vode, delež celokupnih fenolov pa smo kolorimetrično določili z UV-Vis spektrofotometrijo. Razlike med beljavo in jedrovino so se pokazale v smolnih kanalih, v lumnih aksialnih traheid ob trakovih ter v trakovnih parenhimskih celicah in v obokanih piknjah. Delež ekstraktivnih snovi v jedrovini je bil večji kot v beljavi. Preiskave beljave in jedrovine niso pokazale statistično značilnih razlik v gostoti v absolutno suhem stanju, pri točki nasičenja celičnih sten, diferencialnem nabrekanju v radialni smeri in ne pri koeficientu nabrekanja v tangencialni smeri. Izkazalo se je, da se prečna krčivna anizotropija, diferencialni nabrek v tangencialni smeri, koeficient nabrekanja v radialni smeri ter sorpcijski kvocient razlikujejo pri beljavi in jedrovini rdečega bora. Omenjene razlike lahko pripišemo vzajemnemu učinku anatomskih in kemičnih značilnosti obeh kategorij lesa, vsekakor pa pri interpretaciji kazalnikov dimenzijske stabilnosti ne smemo zane-mariti tudi učinka geometrije prirastnih plasti.

Ključne besede: rdeči bor, *Pinus sylvestris* L., sorpcijske lastnosti, beljava, jedrovina, ekstraktivi, anatomija lesa

ABSTRACT

In the case of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), anatomical differences between the sapwood and heartwood were researched, the content of extractives in the sapwood and heartwood defined, hygroscopicity of sapwood and heartwood studied, so as the relationship between the content of extractives and sorption properties. Research was carried out on 6 test trees. Anatomical investigations were performed using the classic light-field microscopy. Investigation of samples for determination of dimensional stability and sorption properties was held by conditioning in the glass-air condition chambers. Samples for chemical analysis were extracted with cyclohexane and a mixture of acetone and water, and the proportion of total phenols was determined by UV-Vis spectrophotometry. The differences between the sapwood and heartwood were in the resin canals, in the lumens of axial tracheids along the rays as well as differences in parenchymal cells and bordered pits. The content of extractives in the heartwood was higher than in the sapwood. Investigations of the sapwood and heartwood did not show statistically significant differences in the density in the absolutely dry state, at the point of saturation of cell walls, in the volume shrinkage, and not in the coefficient of swelling in the radial direction. We found differences between the sapwood and heartwood transverse anisotropy, differential swell in the tangential direction, in the coefficient of swelling in the radial direction and the sorption quotient. These differences can be attributed to mutual effect of the anatomical and chemical characteristics of both types of wood and when interpreting indicators of dimensional stability, the effect of the geometry of incremental layers should be taken into account.

Key words: Scots pine, *Pinus sylvestris* L., sorption properties, sapwood, heartwood, extractives, wood anatomy

GDK 811.51:176.1*Pinus sylvestris* L.(045)=163.6
DOI 10.20315/ASetL.119.4

Prispelo / Received: 24. 6. 2019
Sprejeto / Accepted: 20. 8. 2019

1 UVOD

1 INTRODUCTION

Rdeči bor (*Pinus sylvestris* L.) spada v družino *Pinaceae*, rod *Pinus* L. Je pionirska drevesna vrsta, ki zaradi svoje široke ekološke amplitude pogosto prva naseli osiromašena področja, kjer druge drevesne vrste ne

uspevajo. Najdemo ga v severni in srednji Evropi, na posameznih otokih na Škotskem, v Pirenejih, v francoskem Centralnem masivu, v Krpatih in v balkanskih gorovjih. Na vzhodu se razprostira čez Sibirijo do Mandžurije in Ohotskega morja (Kotar in Brus, 1999).

V gozdovih Slovenije rdeči bori sestavljajo približno 4,9 % lesne zaloge (Brus, 2005), ki pa žal ni ustrezno izkoriščena, saj lastnosti lesa niso dovolj dobro raziskane. Preliminarna opazovanja kažejo, da med rastišči obstajajo velike razlike predvsem v pojavnosti jedrovine, ki je včasih značilno rdečkasto obarvana, pogosto pa barvne razlike niso tako očitne (Pipa, 1997).

Rdeči bor ima obarvano jedrovino, ki je v svežem stanju rdečkastorumenne barve, kasneje pa potemni do rjavkaste oziroma rdečerjave barve in se ostro loči od beljave. Ta je večinoma široka in rumenkasto do rdečkasto bela. Borovina ima izrazite branike, njihova širina pa je odvisna od rastišnih razmer ter niha med 1 mm in 1 cm. Prehod iz svetlega ranega v temnejši rdečkastorjav kasni les je oster. Les ima številne smolne kanale. Aksialni smolni kanali se na prečnem prerezu vidijo s prostim očesom. Svež les ima prijeten aromatičen vonj. Rdeči bor je zmerno trd in srednje gost z gostoto v absolutno suhem stanju okoli 490 kg/m³ (Čufar, 2006).

Znano je, da ima jedrovina številnih lesnih vrst drugačne lastnosti kot beljava. Literatura pogosto navaja, da je jedrovina bolj naravno obstojna, ima boljše mehanske lastnosti, višjo gostoto, ugodnejše sorpcijske lastnosti, krčenje, dimenzijsko stabilnost in številne druge tehnološke lastnosti (Tsoumis, 1991; Gorišek, 2009). Te lastnosti se pripisujejo učinku jedrovinskih snovi, ki jih v beljavi sicer ni. Jedrovinske snovi so v kemijskem smislu spojine, ki jih iz lesa lahko ekstrahiramo z različnimi topili in jih navadno imenujemo ekstraktivi, sekundarni metaboliti ali naravni produkti rastlin (Oven in sod., 2011). Ekstraktivi imajo širok spekter snovi, ki v lesu praviloma ležijo zunaj ligno-celulozne celične stene in jih je mogoče iz lesa odstraniti z nevtralnimi organskimi topili in vodo (Fengel in Wegener, 1984; Hon in Shiraishi, 1991; Sjöström in Alen, 1999; Vek in Oven, 2010). Ekstraktivi lesa in skorje izkazujejo pestro biološko aktivnost in farmakološke lastnosti; mnogi so antioksidanti, delujejo kot lovilci prostih radikalov in kovinskih ionov (so naravni keltorji), cvetni pigmenti, ščitijo rastline pred poškodbami zaradi ultravijoličnega sevanja, nastanejo kot odziv na različne stresne dejavnike (napad mikroorganizmov, fizične poškodbe), delujejo insekticidno in sodijo med spojine, ki nastajajo med ojedritvijo (Oven in sod., 2011). Ekstraktive lahko na osnovi topnosti razdelimo na dve skupini, hidrofilne in lipofilne. Hidrofilni ekstraktivi so topni v vodi in drugih polarnih topilih, lipofilni pa so topni v nepolarnih organskih topilih (Oven in sod., 2011; Vek in Oven, 2011). Lipofilni ekstraktivi, ki se v lesu najpogosteje pojavljajo kot alifatske spojine, so npr. voski, maščobe, maščobni alkoholi, maščobne kisline ali terpeni in pigmenti. Fenolni ekstraktivi, ki

so pridobljeni iz rastlinskih tkiv, so raznolika mešanica fenolnih spojin, topnih v izbranem topilu. Najpogosteje se za ekstrakcijo fenolov iz rastlinskih tkiv, torej tudi iz lesa, uporabljajo aceton, metanol, propanol, etanol, etil acetat ter različne zmesi topil (Vek in Oven, 2011).

Čeprav imajo ekstraktivi velik vpliv na obarvanost lesa in trajnost, so nekatere študije pokazale, da njihovo pojavljanje v lesu vpliva tudi na sorpcijske lastnosti (Kilic in Niemz, 2012). Choong in Achmadi (1991) sta dokazala, da odstranitev ekstraktivov z vročo vodo in organskimi topili povzroči prekomerno krčenje pri določenih tropskih lesovih. Pri vrsti *Tsuga canadensis* se je pokazalo, da ekstraktivi zmanjšujejo polimolekularno sorpcijo, ker zapolnijo prostore v celični steni (Ziegler in Beall, 1974). Velik vpliv na gostoto, trdnost, elastičnost, permeabilnost in higroskopskost lesa imajo ekstraktivi, ki so v mikroprostorih v celični steni in v celičnih lumnih (Vek in Oven, 2010). V procesu ojedritve jedrovinske snovi inkrustrirajo v celično steno in tako »zasedejo«^o prostor vezani vodi, zaradi česar ima jedrovina praviloma nižje ravnovesne vlažnosti kot beljava (Gorišek, 2009). Higroskopski potencial posameznih komponent lesa je pri nižjih vlažnostih odvisen od razpoložljivih sorpcijskih mest, ki jih predstavljajo predvsem hidroksilne skupine. Teh je največ pri razvejenih molekulah hemiceluloz, medtem ko so pri celulozi dostopne le skupine na površini kristalitov in skupine v amorfnih področjih mikro- in makrofibril. Zaradi največjega deleža prispeva k celotni sorpciji še vedno največ celuloza (pribl. 47 %), nato sicer najbolj higroskopske hemiceluloze (37 %) in najmanj lignin (16 %) (Gorišek, 2009). Same lastnosti lesa pa je seveda mogoče tudi izboljšati s pomočjo sodobnih postopkov obdelave lesa. Sem v prvi vrsti spada termična obdelava lesa, ki z različnimi parametri lahko izboljša določene lastnosti lesa. Termična obdelava zmanjša higroskopskost lesa (Borrega in Kärenlampi, 2010; Hill in sod., 2012) in posledično izboljša dimenzijsko stabilnost (Korkut in Bektas, 2008; Kocaefe in sod., 2008). Barva termično modificiranega lesa je temnejša (Esteves in sod., 2011; Poncsak in sod., 2011; Akgül in Korkut, 2012), mehanske lastnosti pa se navadno nekoliko poslabšajo (Kocaefe in sod., 2010; Pfriem in sod., 2010).

Kljub navedbam o vlogi ekstraktivov in njihovem vplivu na izbrane tehnološke lastnosti lesa je le malo raziskav, ki ta vpliv tudi dokazujejo. Tovrstni podatki manjkajo tudi za rdeči bor, zato smo v pričujoči raziskavi zasnovali obsežnejšo študijo, v kateri smo preiskovali morebitno zvezo med zgradbo lesa, vsebnostjo fenolnih ekstraktivov in izbranimi lastnostmi lesa.

Glavni cilji raziskave so bili: preučiti anatomske razlike med beljavo in jedrovino, določiti vsebnost ek-

straktivov v beljavi in jedrovini rdečega bora, preučiti higroskopnost beljave in jedrovine ter poiskati povezo med vsebnostjo ekstraktivov in sorpcijskimi lastnostmi rdečega bora.

2 MATERIAL IN METODE

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Izbira dreves

2.1 Tree selection

Raziskave so bile opravljene na izbranih šestih drevesih rdečega bora, višine med 25,2 m in 31,5 m (*Pinus sylvestris*), ki so rasla na Navrškem vrhu v bližini Raven na Koroškem. Iz 6 testnih dreves približno enake starosti smo na višini 80 in 130 cm nad tlemi izrezali kolote dolžine 50 cm ter jih ustrezno označili. Premer kolotov je bil med 30 in 40 cm. Iz spodnjih kolotov smo izdelali preizkušance za preiskave dimenzijske stabilnosti, sorpcijskih lastnosti in anatomske preiskave, iz zgornjih kolotov pa smo odvzeli vzoredne preizkušance za kemijsko analizo.

2.2 Priprava vzorcev

2.2 Sample preparation

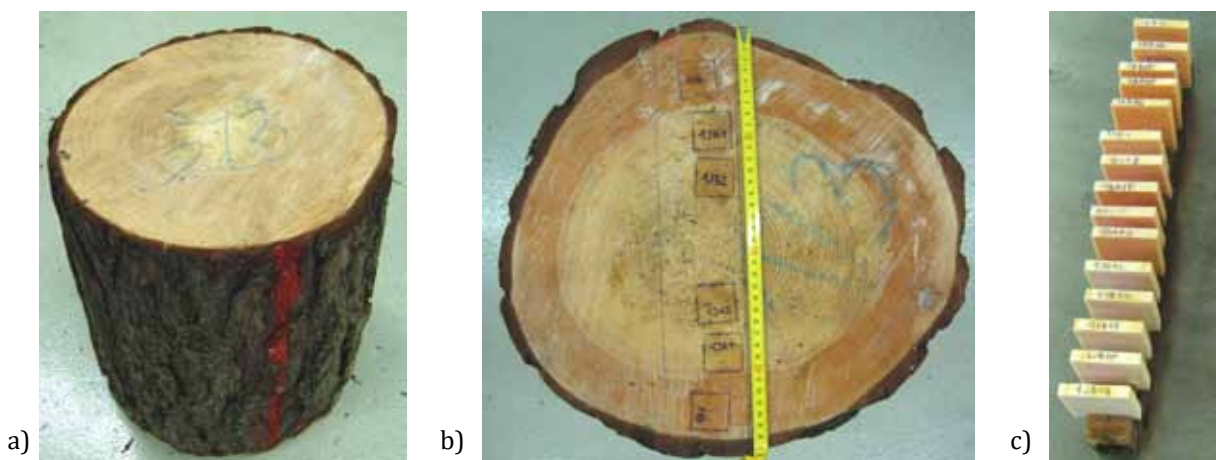
Na prečnih prerezih kolotov smo v radialni smeri določili lokacije preizkušancev v obliki kvadratov s stranico dolžine približno 3,3 cm ter označili mesta in oznake preizkušancev (slika 1) jedrovine in beljave. Iz jedrovine smo na radiju odvzeli po dva vzorca (v bližini stržena in bližini beljave), iz beljave pa po en vzorec na radij debla. Določeni vzorci jedrovine so bili, zaradi bližine stržena, geometrijsko nepopolno orientirani (slika 12). Vzorca lesa za anatomske preiskave so bili odvzeti vzporedno iz preizkušancev, pripravljenih za preiskave dimenzijske stabilnosti in sorpcijskih lastnosti. Vzorce

smo najprej dali v fiksacijsko sredstvo FAA (500 ml FAA vsebuje 25 ml 37 % formalina, 450 ml 50 % etanola in 25 ml 100 % očetne kisline). Po enem tednu fiksacije smo jih začeli dehidrirati v etanolni vrsti (30 %, 50 % in 70 %) z zamikom sedmih dni. Po končani dehidraciji smo z drsnim mikrotomom Leica SM 2000R odrezali 18 µm debele histološke rezine lesa v vseh treh ksilotomskih ravninah, jih obarvali s kombinacijo barvil safranin rdeče in astra modro po recepturi, ki jo predlagajo van der Werf in sod. (2007), in jih vklopili v vklopni medij Euparal. Rezine lesa smo pokrili s krovnim steklom in jih obtežili z 200-gramskimi kovinskimi utežmi. Zgradbo lesa smo preiskovali s svetlo-poljsko mikroskopijo z znanstvenim mikroskopom Nikon Eclipse E800, opremljenim z digitalno kamero Nikon DS-Fi1 in programsko opremo NIS Elements 3.2 BR.

2.3 Spektrofotometrična analiza vsebnosti fenolnih ekstraktivov

2.3 Spectrophotometric analysis of the content of phenolic extractives

Iz vzporednih vzorcev smo izdelali tudi vzorce za spektrofotometrično analizo vsebnosti celokupnih fenolov (Vek in sod., 2013). Na namiznem krožnem žagalnem stroju smo vzorce razrezali na manjše dimenzije, da je velikost ustrezala nadaljnji obdelavi. Vzorce smo zmleli z laboratorijskim rezalnim mlinom Retsch SM 2000 na 1 mm lesno frakcijo, lesni prah smo shranili v polipropilenske prahovke. Vzorcem smo določili delež suhe snovi tako, da smo 1 g zmlatega vzorca sušili v sušilniku pri 105 °C do konstantne teže. Ekstrakcija dezintegriranih vzorcev beljave in jedrovine rdečega bora je potekala v 150 mL aparatih Soxhlet. Za ekstrakcijo smo natehtali 2,5 g vzorca v celulozne tulce,



Slika 1: Rdeči bor (*Pinus sylvestris* L.): a) kolot pred obdelavo, b) oznake vzorcev beljave in jedrovine na prečnem prerezu pred razrezom in c) izžagani in označeni preizkušanci pred uravnovešanjem

Fig. 1: Scots pine (*Pinus sylvestris* L.): a) a disc before processing, b) markings of sapwood and heartwood samples on cross-section before cutting, and c) cut and marked samples before moisture equilibration process

ki smo jih zaprli z vato. Vzorce lesa smo ekstrahirali v dveh fazah, prvo s cikloheksanom, nato pa še z zmesjo acetona in vode. Delež celokupnih fenolov v acetonskih ekstraktih smo določili z UV-Vis- spektrofotometrijo. Pred tem smo vsem vzorcem dodali vodno raztopino Folin-Ciocalteu reagenta (1:9, v/v) in vodno raztopino natrijevega karbonata (Na_2CO_3 , 75g/L). Za kalibracijo smo uporabili različno koncentrirane raztopine monohidrata galne kisline. Reakcijske zmesi vzorcev in raztopin galne kisline smo inkubirali 2 uri pri sobni temperaturi. Absorbanco smo merili z UV-Vis-spektrofotometrom Lambda (Perkin Elmer) pri valovni dolžini 765 nm. Iz dobljenih rezultatov UV-Vis-analize smo prvo definirali umeritveno krivuljo oziroma enačbo premice linearnega regresijskega modela (slika 2). Spektrofotometrična metoda je bila linearna v koncentracijskem območju od 12,5 mg/L do 500 mg/l ($R^2 > 0,99$). Na podlagi enačbe premice regresijskega modela za galno kislino smo izračunali masno koncentracijo celokupnih fenolov (γ) v acetonskih ekstraktih. Končne rezultate spektrofotometrične analize smo izrazili v masnih ekvivalentih galne kisline na gram posušenega lesa (mg GAE/ g dw).

2.4 Obdelava in uravnotežanje vzorcev za sorpcijski eksperiment

2.4 Processing and moisture equilibration of samples for sorption experiment

Preizkušance smo na tračnem žagalnem stroju izrezali ter poravnali na skobeljnem stroju. S prečnimi rezi na namiznem krožnem žagalnem stroju smo izdelali po 5 orientiranih preizkušancev (rad. \times tang. \times

aks. = 30 \times 30 \times 5 mm), ki smo jih potem uporabili za izračun sorpcijskih lastnosti ter kazalnike dimenzijske stabilnosti. Preizkušance smo ustrezno označili: s prvo številko smo označili številko drevesa, s črko B (beljava) in J (jedrovino), s črko A oziroma B stran koluta, nato pa številko zaporednega preizkušanca. Vse preizkušance smo takoj po razreзу stehali in jim izmerili prečne, radialne in tangencialne dimenzije.

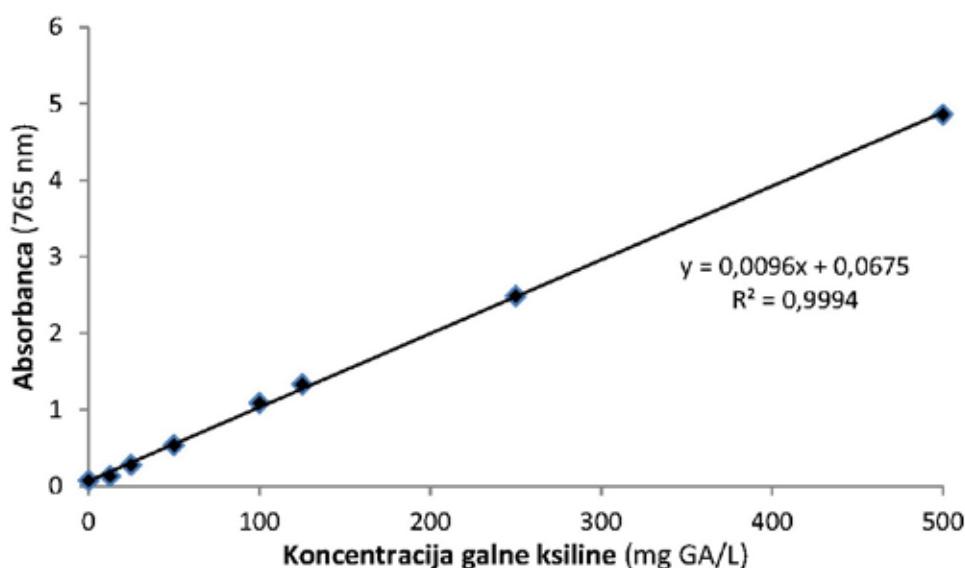
Preizkušance smo nato postopoma uravnotežali v 6 komorah z različnimi nasičenimi raztopinami soli pri temperaturi 20 °C, in sicer z relativnimi vlažnostmi (RH) 87 %, 75 %, 65 %, 44 %, 33 % do 20 %. Na vsaki točki uravnotežanja (ravnovesna vlažnost lesa: 20 %, 14 %, 12 %, 8 %, 6 % in 4 %) smo preizkušance stehali in jim natančno izmerili vse dimenzije. Po zaključenem uravnotežanju smo preizkušance posušili do absolutno suhega stanja. Da bi se izognili izhlapevanju ekstraktivnih snovi, smo namesto sušenja pri 103 \pm 2 °C uporabili vakuumsko sušenje. Preizkušance smo 3 dni sušili v vakuumskem sušilniku pri temperaturi 50 °C in podtlaku 30 mbar.

2.5 Izračun sorpcijskih lastnosti in kazalnikov dimenzijske stabilnosti

2.5 Calculation of sorption properties and dimensional stability indicators

Iz pridobljenih podatkov mase (m_0) in prostornine (V_0) smo najprej izračunali gostoto v absolutno suhem stanju:

$$\rho_0 = \frac{m_0}{V_0} [\text{kg} / \text{m}^3].$$



Slika 2: Umeritvena krivulja za semi-kvantitativno vrednotenje vsebnosti fenolnih ekstraktivov v beljavi in jedrovini rdečega bora (*Pinus sylvestris* L.)

Fig. 2: Calibration curve for semi-quantitative evaluation of the content of phenolic extractives in sapwood and heartwood in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.)

Celotni oz. prostorninski skrček (β_V) smo izračunali kot odstotek spremembe volumna od svežega (V_{vl}) do absolutno suhega stanja (V_0) glede na dimenzije pred krčenjem. Na enak način smo določili tudi linearne skrčke v vzdolžni, radialni in tangencialni ($\beta_{L,R,T}$) smeri (Gorišek, 2009):

$$\beta_V = \frac{V_{vl} - V_0}{V_{vl}} \cdot 100 [\%], \quad \beta_{L,R,T} = \frac{l_{vl} - l_0}{l_{vl}} \cdot 100 [\%].$$

Iz radialnih in tangencialnih prostorninskih skrčkov smo nato določili prečno krčitveno anizotropijo:

$$A_n = \beta_T / \beta_R.$$

Iz tehtanj vzorcev na točkah uravnovešanja smo lahko natančno izračunali ravnovesne vlažnosti vzorcev po uravnovešanju, kjer je: $u_r(\varphi)$ - ravnovesna vlažnost lesa v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti; m_φ - masa preizkušanca, ki je uravnovešen na določeno relativno zračno vlažnost in m_0 - masa absolutno suhega preizkušanca:

$$u_r(\varphi) = \frac{m_\varphi - m_0}{m_0} \cdot 100 [\%].$$

Za vsak vzorec smo nato izračunali diferencialni nabrek q , ki podaja spremembo dimenzij ($\Delta\alpha$) lesa v radialni (q_R) in tangencialni (q_T) smeri, če se lesna vlažnost (u) spremeni za 1 % (Torelli in Čufar, 1983; Gorišek, 2009):

$$q_T = \frac{\Delta\alpha_T}{\Delta u}, \quad q_R = \frac{\Delta\alpha_R}{\Delta u}.$$

Naslednji pomemben kazalec dimenzijske stabilnosti je koeficient nabrekanja (h) v radialni (h_R) in tangencialni (h_T) smeri, ki kaže spremembo dimenzije, če se relativna zračna vlažnost (φ) spremeni za 1 % (Torelli in Čufar, 1983; Gorišek, 2009):

$$h_T = \frac{\Delta\alpha_T}{\Delta\varphi}, \quad h_R = \frac{\Delta\alpha_R}{\Delta\varphi}.$$

Neposredna mera lesne higroskopnosti je sorpcijski kvocient (s), ki pove, za koliko se spremeni lesna vlažnost, če se relativna zračna vlažnost spremeni za 1 % (Torelli in Čufar, 1983; Gorišek, 2009):

$$s = \frac{h}{g} = \frac{\Delta u}{\Delta\varphi}.$$

Vsi pridobljeni podatki so omogočili tudi izračun točke nasičenja celičnih sten z računanjem razmerja med prostorninskim skrčkom (β_V) in osnovno gostoto (R) ob korekciji gostote adsorbirane vode ($\rho_{vv} = 1130 \text{ kg/m}^3$) oziroma nabrekom (α_V) in gostoto v absolutno suhem stanju (ρ_0) (Gorišek, 2009):

$$u_{TNCs} = \frac{\beta_V \cdot \rho_{vv}}{R} = \frac{\alpha_V \cdot \rho_{vv}}{\rho_0}.$$

Vsi rezultati so bili statistično obdelani s programsko opremo Microsoft Excel. Prikazani so podatki o standardnem odklonu (st.dev.) in koeficientu variacije (koef.var.) Primerjave lastnosti beljave in jedrovine so bile opravljene s t -testom za neodvisne vzorce, kjer ugotavljamo, ali obstajajo statistično pomembne razlike med dvema neodvisnima skupinama. Če je p -vrednost (statistična značilnost) manjša ali enaka 0,05 ($p \leq 0,05$), potem lahko z veliko gotovostjo (95 %) trdimo, da med dvema skupinama obstajajo razlike.

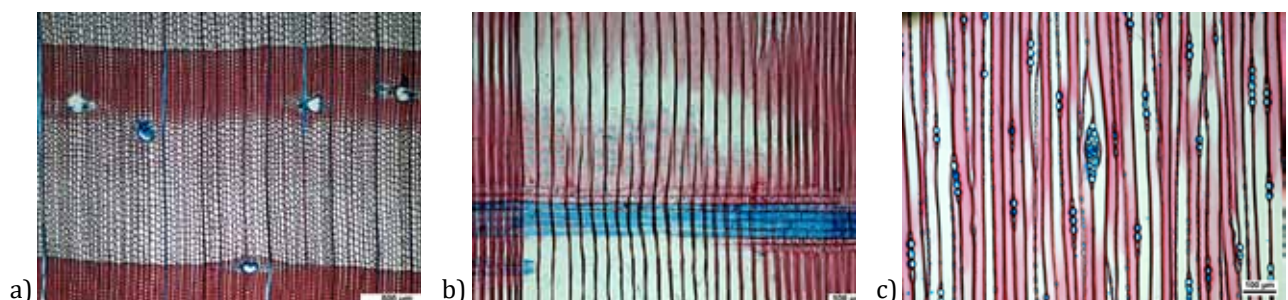
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Anatomske razlike med beljavo in jedrovino

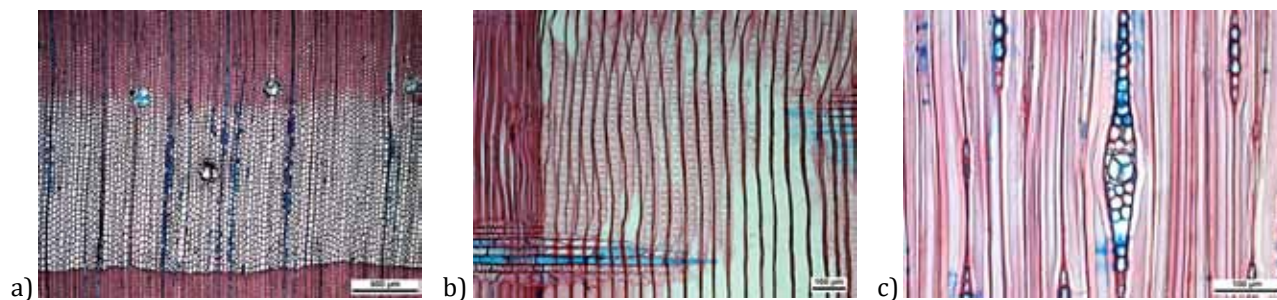
3.1 Anatomical differences between sapwood and heartwood

Anatomske preiskave lesa rdečega bora (*Pinus sylvestris*) so pokazale določene razlike med beljavo in jedrovino, in sicer v smolnih kanalih, v lumnih aksialnih traheid ob trakovih, v obokanih piknjah ter razlike v trakovnih parenhimskih celicah (slike od 3 do 5). Na prečnem prerezu so jasno razločni kompleksni aksialnih smolnih kanalov, ki izkazujejo nekoliko drugačno morfologijo parenhimskih in epitelnih celic smolnih kanalov v beljavi in v jedrovini (slika 5). V beljavi imajo epitelne in parenhimske celice odebeljeno modro obarvano steno, kanal pa je dokaj jasno definiran. V jedrovini so celične stene epitelnih celic in parenhimske celice



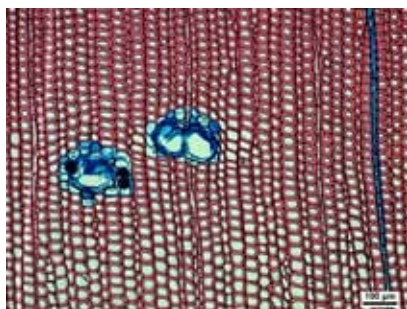
Slika 3: Rdeči bor (*Pinus sylvestris* L.); beljava: a) prečni, b) radialni in c) tangencialni prerez

Fig. 3: Scots pine (*Pinus sylvestris* L.); sapwood: a) transverse, b) radial and c) tangential section



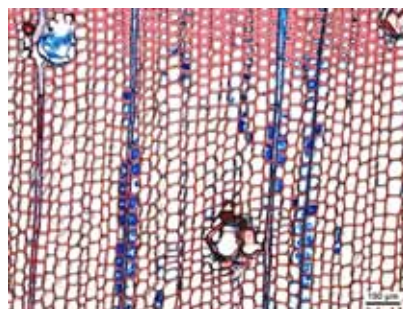
Slika 4: Rdeči bor (*Pinus sylvestris* L.); jedrovina: a) prečni, b) radialni in c) tangencialni prerez

Fig. 4: Scots pine (*Pinus sylvestris* L.); heartwood: a) transverse, b) radial and c) tangential section



a)

Slika 5: Rdeči bor (*Pinus sylvestris* L.), prečni prerez: a) beljava in b) jedrovina



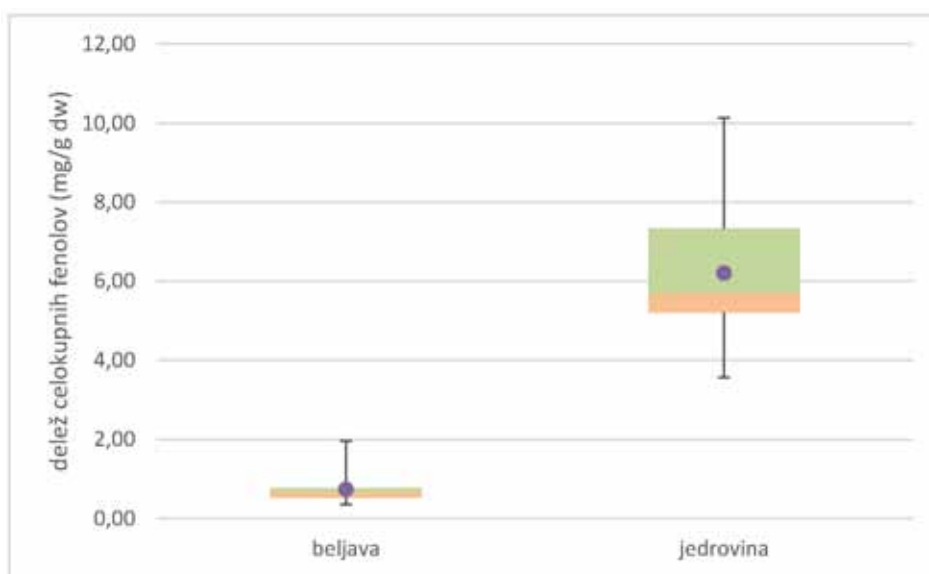
b)

Fig. 5: Scots pine (*Pinus sylvestris* L.); transverse section: a) sapwood and b) heartwood

obarvane temneje, rdeče obarvanje pa se pojavlja tudi v lumnih teh celic. Menimo, da barvne razlike kažejo na spremembe v strukturi celične stene, ki nakazujejo na morebitno lignifikacijo celičnih sten in/ali odlaganje spojin, ki jih obarva safraninsko barvilo, najverjetneje gre za polifenolne spojine (slika 5b).

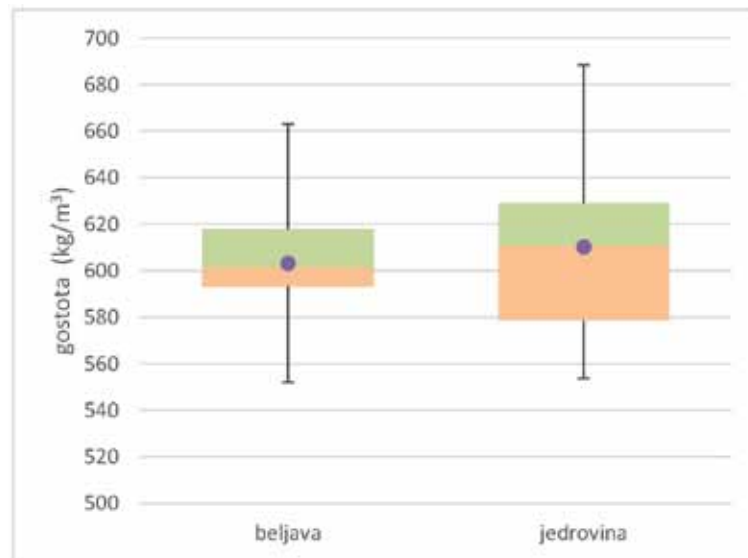
Na prečnem prerezu jedrovine, občasno v traheidah v neposredni bližini trakov (slika 5b), zasledimo modro obarvana tkiva. Ta tkiva so bodisi izločki paren-

himskih celic trakov ali pa izrastki sten parenhimskih celic v lumne sosednjih traheid. Ta opažanja se skladajo s podatki, o katerih poročajo tudi Oven in sod. (2000). Avtorji menijo, da opazovane strukture, glede na izražanje posameznih plasti parenhimskih celic in citoplazme skozi piknje v križnih poljih v sosednje traheide, anatomsko ustrezajo tilam, ki so sicer značilen znak lesov številnih listavcev (Oven in sod., 2000).



Slika 6: Delež celokupnih fenolov v preizkušancih beljave in jedrovine

Fig. 6: Proportion of total phenols in sapwood and heartwood samples



Slika 7: Primerjava povprečnih vrednosti gostot beljave in jedrovine v absolutno suhem stanju

Fig. 7: Comparison of average values of the densities of the sapwood and heartwood in the absolutely dry state

3.2 Vsebnost celokupnih fenolov v beljavi in jedrovini

3.2 Content of total phenols in sapwood and heartwood

Kemijska analiza pripravljenih vzorcev je omogočila primerjavo vsebnosti celokupnih fenolov med beljavo in jedrovino. Skupno smo analizirali 15 vzorcev beljave in 21 vzorcev jedrovine. Pri izračunu vsebnosti celokupnih fenolov smo upoštevali masno koncentracijo ekstraktov in maso suhega vzorca. To smo določili za vsak preizkušaneec posebej s pomočjo umeritvene krivulje.

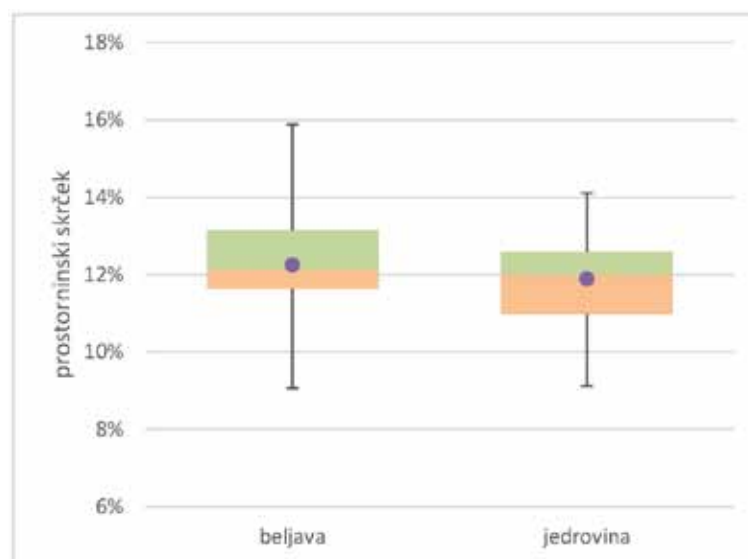
Iz slike 6 je razvidno, da so imeli vzorci jedrovine bistveno večjo povprečno vsebnost fenolnih ekstraktov kot preizkušanci beljave. Razlike smo statistično

potrdili s *t*-testom ($p = 0,00000015$). Največjo vsebnost fenolnih ekstraktov smo izmerili v vzorcu jedrovine, in sicer 10,13 mg/g, najmanjšo vsebnost fenolov pa v beljavi, kjer smo ekstrahirali 0,29 mg/g fenolnih ekstraktov. Znano je, da se v jedrovini rdečega bora pojavljajo predvsem stilbeni, med katerimi velja posebej omeniti pinosilvin in pinosilvin monometilni eter (Poljanšek in sod., 2019; Vek in sod., 2019).

3.3 Gostota ter kazalniki dimenzijske stabilnosti beljave in jedrovine

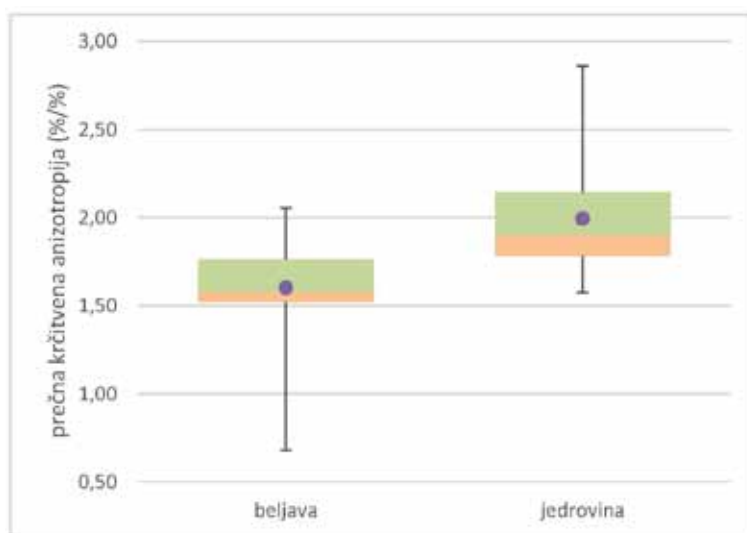
3.3 Density and dimensional stability indicators of sapwood and heartwood

Na podlagi meritev, pridobljenih med postopnim uravnovešanjem vzorcev beljave in jedrovine rdečega



Slika 8: Primerjava celotnega prostorninskega skrčeka beljave in jedrovine rdečega bora

Fig. 8: Comparison of total volume shrinkage of Scots pine sapwood and heartwood



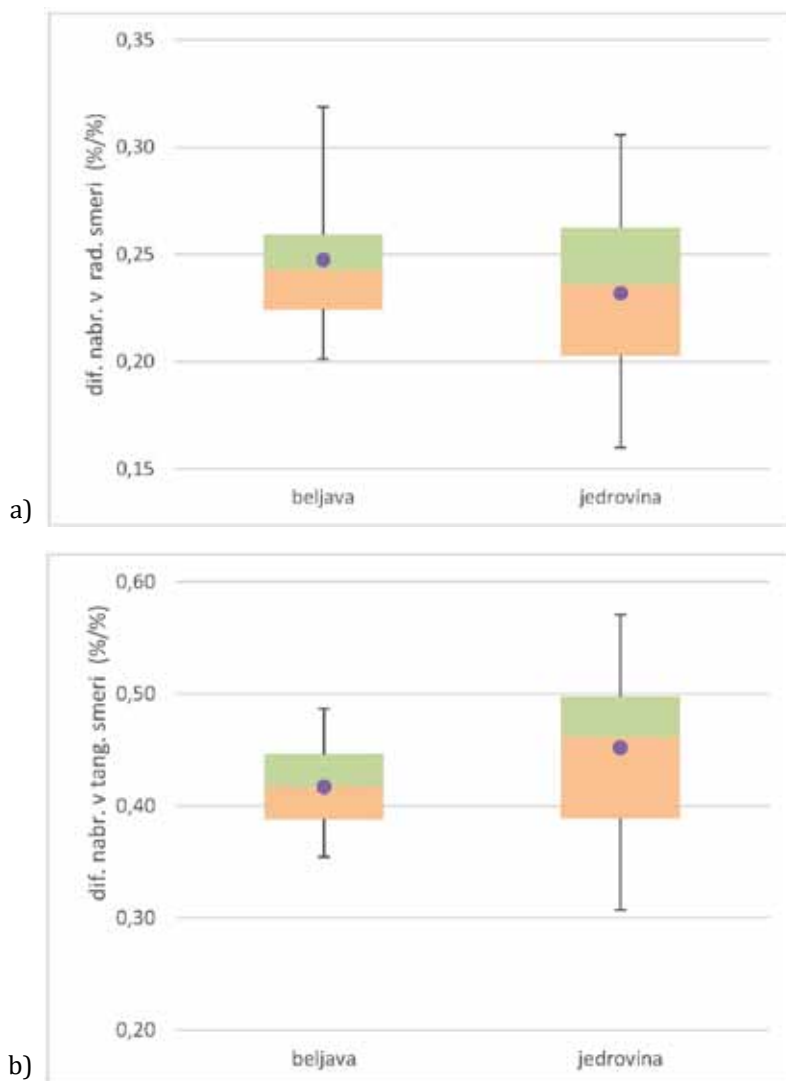
Slika 9: Grafična primerjava prečne krčitvene anizotropije beljave in jedrovine rdečega bora

Fig. 9: Graphic comparison of transverse shrinkage anisotropy of sapwood and heartwood

bora, smo lahko določili gostoto, prostorninski skrček, prečno krčitveno anizotropijo, diferencialni nabrek,

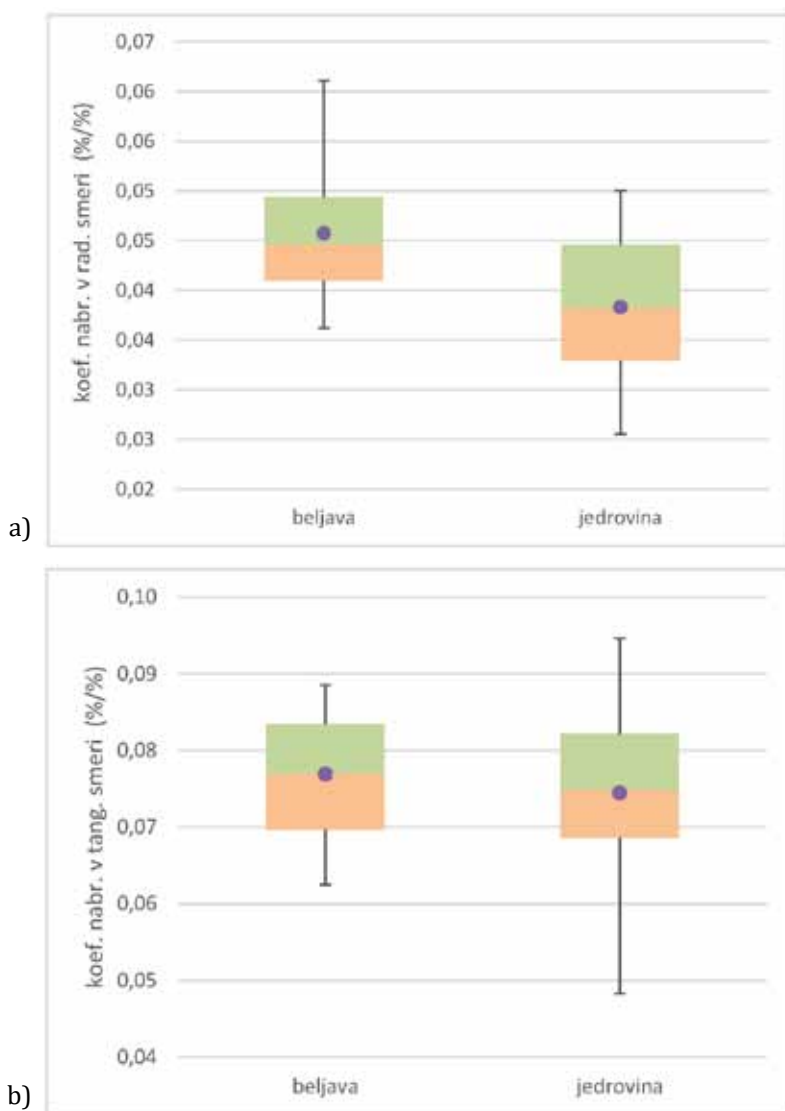
koeficient nabrekanja in sorpcijski kvocient.

Gostota vzorcev beljave in jedrovine je bila dolo-



Slika 10: Primerjava diferencialnega nabreka beljave in jedrovine rdečega bora v radialni (a) in tangencialni (b) smeri

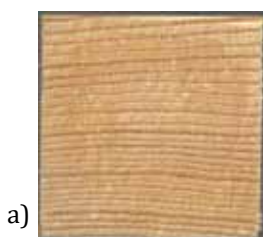
Fig. 10: Comparison of differential swellings of Scots pine sapwood and heartwood in radial (a) and tangential (b) directions



Slika 11: Primerjava koeficientov nabrekanja beljave in jedrovine v radialni (a) in tangencialni (b) smeri

čena v absolutno suhem stanju in je pri beljavi v povprečju znašala 603 kg/m^3 , pri jedrovini pa 610 kg/m^3 . Primerjava gostot je prikazana na sliki 7.

Rezultati meritev gostot v absolutno suhem stanju kažejo, da je variabilnost gostote lesa znotraj beljave (koef.var. 4,6 %) in jedrovine (koef.var. 5,6 %) zelo velika. Menimo, da velika variabilnost zakrije morebitni vpliv nizkomolekularnih jedrovinskih snovi na gostoto. Statistična obdelava podatkov (t -test) je pokazala,



a)

Slika 12: Prečni prerez: a) beljava (preizkušane 3BA1) in b) jedrovina (preizkušane 5JA1)

Fig. 11: Comparison of the coefficient of swelling of the sapwood and heartwood in the radial (a) and tangential (b) directions

da v gostoti beljave in jedrovine rdečega bora ni značilnih razlik (t -test; $p = 0,33$).

Pridobljeni podatki so nadalje omogočili analizo kazalnikov krčenja in nabrekanja oz. dimenzijske stabilnosti. Najprej smo izračunali celotne prostorninske skrčke vzorcev beljave (povprečje 12,3 %) in jedrovine (povprečje 11,9 %) (slika 8).

Grafična primerjava prostorninskih skrčkov kaže na to, da bi utegnilo biti prostorninsko krčenje jedro-



b)

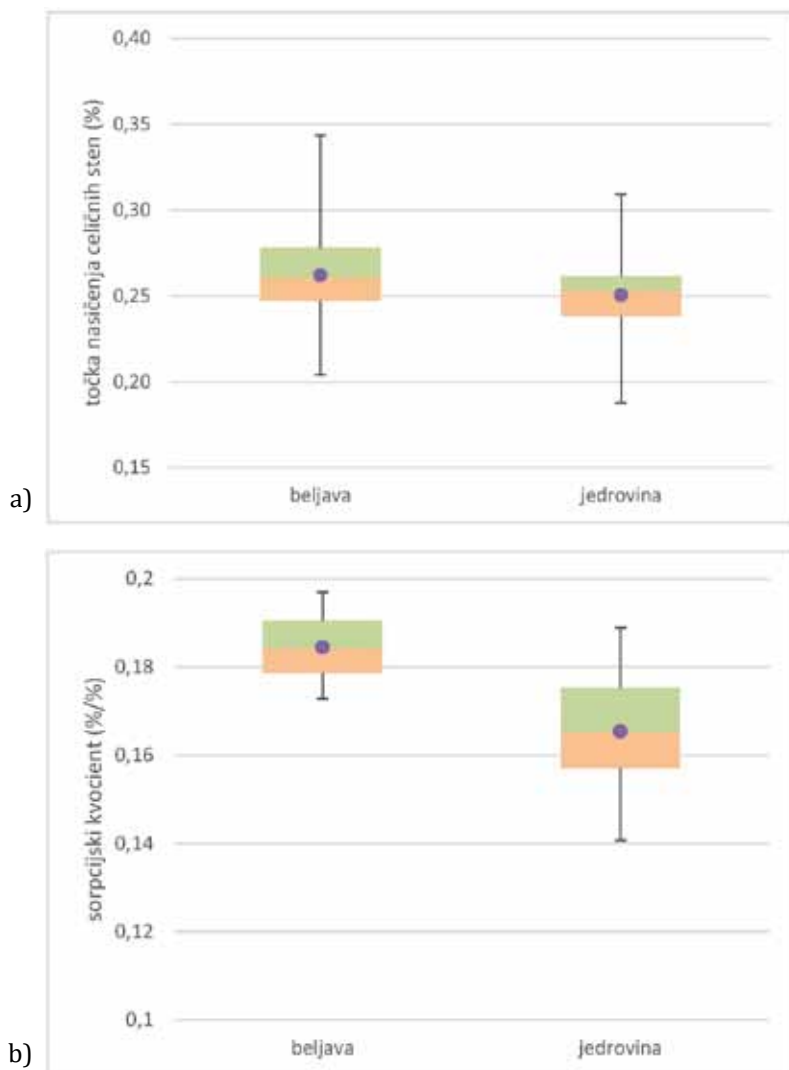
Fig. 12: Cross-section: a) sapwood (sample 3BA1) and b) heartwood (sample 5JA1)

vine nekoliko manjše kot krčenje beljave. Znotraj obeh raziskovanih kategorij lesa smo zabeležili dokaj veliko variabilnost (koef.var. beljave je 10,8 % in jedrovine 10,1 %). Razlik v prostorninskih skrčkah med beljavo in jedrovino rdečega bora statistično nismo potrdili (t -test; $p = 0,92$).

Prečna krčitvena anizotropija beljave (1,60; koef. var. = 17,1 %) in jedrovine (1,99; koef.var. = 14,3 %) rdečega bora je prikazana na sliki 9. Rezultati raziskave so pokazali, da je prečna krčitvena anizotropija jedrovine večja kot beljave (t -test; $p = 0,0006$). Z vrednostjo skoraj 2 pa jedrovina rdečega bora že meji na vrednost, ki les karakterizira kot neugoden z vidika dimenzijske stabilnosti (Noack in sod., 1973; Torelli in Čufar, 1983). Znano je, da je prečna krčitvena anizotropija pri dimenzijsko stabilnejših vrstah manjša od 2, pri nestabilnih pa je večja (Torelli in Čufar, 1983; Gorišek, 2009). Na prečno krčitveno anizotropijo vplivajo predvsem anatomske in kemične razlike med radial-

nimi in tangencialnimi stenami vlaknastih celic, kar je zaradi oblike celic bolj izrazito pri traheidah iglavcev. Na prečno krčitveno anizotropijo listavcev pa vplivajo anatomske, fizikalne in kemične razlike med posameznimi tkivi ali deli tkiv (Gorišek, 2009).

Spremembo dimenzij lesa pri spremembi lesne vlažnosti za 1 % nam poda diferencialni nabrek (Gorišek, 2009). Diferencialni nabrek v radialni in tangencialni smeri smo določali v kvazilinearnem območju relativne zračne vlažnosti med 20 in 87 %. Primerjava diferencialnih nabrekov beljave in jedrovine v radialni in tangencialni smeri je prikazana na sliki 10. Povprečni diferencialni nabrek beljave v radialni smeri je bil 0,25 %/% (koef.var. = 13,3 %), jedrovine pa 0,23 %/% (koef.var. = 15,7%). Povprečni diferencialni nabrek beljave v tangencialni smeri je bil 0,42 %/% (koef.var. = 9,8 %), jedrovine pa 0,45 %/% (koef.var. = 15,7%). Statistična analiza je pokazala značilne razlike med diferencialnim nabrekom beljave in jedrovine v tangen-



Slika 13: Grafična primerjava beljave in jedrovine rdečega bora: a) točke nasičenja celičnih sten in b) sorpcijski kvocient

Fig. 13: Graphical comparison of the Scots pine sapwood and heartwood: a) the fibre saturation point, and b) sorption quotient

cialni smeri (t -test; $p = 0,00015$) in obratno v radialni smeri (t -test; $p = 0,63$).

Koeficient nabrekanja v radialni smeri pri preizkušancih beljave je bil 0,05 %/%, pri jedrovini pa nekoliko nižji, 0,04 %/%. Koeficient nabrekanja v tangencialni smeri je bil pri preizkušancih beljave 0,08 %/%, pri preizkušancih jedrovine pa je bila ta vrednost 0,07 %/%. Koeficienti nabrekanja beljave in jedrovine se v radialni smeri značilno razlikujejo (t -test, $p = 0,022$), medtem ko se koeficient nabrekanja v tangencialni smeri statistično značilno ne razlikujejo (t -test; $p = 0,29$) (slika 11). Slednje deloma pojasnjujemo tudi z vplivom geometrije branik vzorcev, ki se med perifernimi vzorci beljave in notranjimi vzorci jedrovine razlikuje (slika 12). Pri vzorcih beljave smo imeli vedno pravilno orientirane vzorce, medtem ko pri vzorcih jedrovine zaradi bližine stržena to ni bilo vedno mogoče.

Svežim vzorcem smo določili tudi vlažnost, ki je bila pri beljavi 91 % in 24 % pri jedrovini. Točka nasičenja celičnih sten (TNCS) beljave je znašala 26 %, jedrovine pa 25 % (slika 13a). Analiza je pokazala, da ni statistično značilnih razlik v TNCS beljave in jedrovine (t -test; $p = 0,56$).

Iz podatkov smo nato izračunali sorpcijski koeficient, ki razkrije, za koliko se spremeni lesna vlažnost, če se relativna zračna vlažnost spremeni za 1%. Primerjava (slika 13b) je pokazala, da je sorpcijski kvocient beljave malenkost višji (0,18 %/%) kot je sorpcijski kvocient jedrovine (0,17 %/%). Analiza je potrdila značilne razlike med sorpcijskim kvocientom beljave in jedrovine (t -test; $p = 0,000006$).

4 ZAKLJUČKI

4 CONCLUSIONS

Primerjava zgradbe beljave in jedrovine je pokazala razlike predvsem v morfologiji epitelnih in parenhimskih celic smolnih kanalov. Barvne razlike kažejo na spremembe v strukturi celične stene, ki nakazujejo na morebitno lignifikacijo in/ali obstoj polifenolnih spojin. Gostota lesa je odvisna od drevesne vrste in se razlikuje glede na rastiščne razmere in anatomsko zgradbo (širina branik, delež kasnega lesa, delež različnih anatomskih tkiv ter vrsta in količina ekstraktivov). Pri preučevanju je nezamisljiva tudi gostotna razlika med ranim in kasnim lesom znotraj branike, pri borovini npr. to razmerje znaša tudi do 1:4 (Gorišek, 2006). Povprečna vrednost gostote lesa rdečega bora v absolutno suhem stanju pri preizkušancih beljave je bila 603 kg/m³, pri preizkušancih jedrovine pa 610 kg/m³. Rezultatov kemijske analize kažejo, da je imela jedrovina večji delež ekstraktibilnih snovi kot beljava.

Celotni prostorninski skrček beljave je znašal 12,3

%, jedrovine pa 11,9 %. Bolj izrazite so bile razlike v prečni krčitveni anizotropiji, ki je pri beljavi znašala 1,60, pri jedrovini pa 1,99. Povprečni diferencialni nabrek beljave v radialni smeri je bil 0,25 %/%, jedrovine pa 0,23 %/%. Povprečni diferencialni nabrek beljave v tangencialni smeri je znašal 0,42 %/%, jedrovine pa 0,45 %/%. Koeficient nabrekanja v radialni smeri pri beljavi je bil 0,05 %/%; pri jedrovini pa nekoliko nižji, 0,04 %/%. Povprečni sorpcijski kvocient beljave je bil 0,18 %/%, jedrovine pa 0,17 %/.

Preiskave beljave in jedrovine ter statistične analize niso pokazale razlik v gostoti, v prostorninskih skrčkih in nabrekih, pri točki nasičenja celičnih sten in tudi ne pri koeficientu nabrekanja v tangencialni smeri. Rezultati pa so pokazali, da se prečna krčitvena anizotropija, diferencialni nabrek v tangencialni smeri, koeficient nabrekanja v radialni smeri ter sorpcijski kvocient razlikujejo pri beljavi in jedrovini rdečega bora. Omenjene razlike lahko pripišemo vzajemnemu učinku anatomskih in kemičnih značilnosti obeh kategorij lesa, vsekakor pa pri interpretaciji kazalnikov dimenzijske stabilnosti ne smemo zanemariti tudi učinka geometrije prirastnih plasti.

5 SUMMARY

5 POVZETEK

In the case of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), anatomical differences between the sapwood and heartwood were researched, the content of extractives in the sapwood and heartwood defined, hygroscopicity of sapwood and heartwood studied, so as the relationship between the content of extractives and sorption properties. Research was carried out on 6 test trees. Anatomical investigations were performed using the classic light-field microscopy. Investigation of samples for determination of dimensional stability and sorption properties was held by balancing in the glass-air condition chambers. Samples were extracted for chemical analysis using cyclohexane, and the mixture of acetone and water, and the proportion of total phenols determined by UV/VIS spectrophotometry. The differences between the sapwood and heartwood were in the resin canals, in the lumens of axial tracheids along the rays as well as differences in parenchymal cells and bordered pits. The part of extractives in the heartwood was higher than in the sapwood, and indicated on phenomenon of compound with phenolic character, either lignin or other phenolic compounds. Investigations of the sapwood and heartwood did not show statistically significant differences in the density in the absolutely dry state, at the point of saturation of cell walls, in the volume shrinkage, and not in the coefficient of swell-

ling in the tangential direction. We found differences between the sapwood and heartwood transverse anisotropy, differential swell in the tangential direction, in the coefficient of swelling in the radial direction and the sorption quotient. These differences can be attributed to mutual effect of the anatomical and chemical characteristics of both types of wood and when interpreting indicators of dimensional stability, the effect of the geometry of incremental layers should be taken into account.

6 ZAHVALA

6 ACKNOWLEDGEMENT

Delo je nastalo v okviru raziskovalnega projekta Pinobio - Pinosylvins as novel bioactive agents for food applications, ki je v obdobju 2011-2014 potekal v Delovni skupini za kemijo lesa v okviru programa WoodWisdom Era-Net in okviru programske skupine Les in lignocelulozni kompoziti (P4-0015). Avtorji se posebej zahvaljujemo Luki Kržetu, dipl. inž. les. in Marku Željku, dipl. inž. les. za tehnično pomoč pri pripravi vzorcev.

7 VIRI

7 REFERENCES

- Akgül M., Korkut S. 2012. The effect of heat treatment on some chemical properties and colour in Scots pine and Uludağ fir wood. *International Journal of Physical Sciences*, 7, 21: 2854–2859.
- Borrega M., Kärenlampi P.P. 2010. Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68, 2: 233–235.
- Brus R. 2005. Dendrologija za gozdarje. Univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire: 408 str.
- Choong E., Achmadi S.S. 1991. Effect of extractives on moisture sorption and shrinkage in tropical woods. *Wood and Fiber Science*, 23, 2: 185–196.
- Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- Esteves B., Videira R., Pereira H. 2011: Chemistry and ecotoxicity of head treated pine wood extractives. *Wood Science Technology*, 45, 6: 661–676.
- Fengel D., Wegener G. 1984. *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Waster in Grugter, New York: 613 str.
- Gorišek Ž. 2006. Gostota lesa. Korak: strokovna revija o talnih oblogah, 7, 5: 29–31.
- Gorišek Ž. 2009. Les - Zgradba in lastnosti. Njegova variabilnost in heterogenost. Univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 178 str.
- Hill C.A.S., Keating B.A., Jalaludin Z., Mahrđt E. 2012. Archeological description of the water vapour sorption kinetics behaviour of wood invoking a model using a canonical assembly of Kelvin-Voigt elements and a possible link with sorption hysteresis. *Holzfor-schung*, 66: 35–47.
- Hon D.N.-S., Shiraishi N. 1991. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker, New York, VIII: 1020 str.
- Kilic A., Niemz P. 2012. Extractives in some tropical woods. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70: 79–83.
- Kocaefe D., Poncsak S., Boluk Y. 2008. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. *Bioresources*, 3, 2: 517–537.
- Kocaefe D., Poncsak S., Tank J.J., Bouazara M. 2010. Effect of heat treatment on the mechanical properties of North American jack pine: Thermogravimetric study. *Journal of Materials Science*, 45, 3: 681–687.
- Korkut S., Bektas I. 2008. The effects of heat treatment on physical properties of Uludağ fir (*Abies bornmuelleriana* Mattf.) and Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. *Forest Products Journal*, 58, 3: 95–99.
- Kotar M., Brus R. 1999. Naše drevesne vrste. Ljubljana, Slovenska matica v Ljubljani: 320 str.
- Noack D., Schwab E., Bartz A. 1973. Characteristics for a judgment of the sorption and swelling behavior of wood. *Wood Science and Technology*, 7, 3: 218–236.
- Oven P., Schmit U., Stobbe H. 2000 Wundreaktionen im Splintholz der Gemeinen Kiefer (*Pinus sylvestris* L.). *Jahrbuch der Baumpflege: das aktuelle Nachschlagewerk für die Baumpflege*, 4: 208–211.
- Oven P., Vek V., Poljanšek I. 2011. Flavonoidi lesa in drevesne skorje. *Les*, 63: 412–417.
- Pfriem A., Zauer M., Wagenführ A. 2010. Alteration of the unsteady sorption behaviour of maple (*Acer pseudoplatanus* L.) and spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) due to thermal modification. *Holzfor-schung*, 64: 235–241.
- Pipa R. 1997. Anatomija in tehnologija lesa. Ljubljana, Lesarska založba: 136 str.
- Poljanšek I., Oven P., Vek V., Raitanen J.E., Hemming J., Willför S. 2019. Isolation of pure pinosylvins from industrial knotwood residue with non-chlorinated solvents. *Holzfor-schung*, 73, 5: 475–484.
- Poncsak S., Kocaefe D., Younsi R. 2011. Improvement of the heat treatment of Jack pine (*Pinus banksiana*) using ThermoWood technology. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 69, 2: 281–286.
- Sjöström E., Alen R. 1999. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. Springer Series in Wood Science. Springer, Berlin, Heidelberg: 304 str.
- Torelli N., Čufar K. 1983. Sorpcija in stabilnost lesa. *Les*, 35, 5–6: 101–106, 114.
- Tsoumis G. 1991. *Science and Technology of Wood. Structure, Properties, Utilization*. VNR Van Nostrand Reinhold. New York: 498 str.
- van der Werf G.W., Sass-Klaassen U.G.W., Mohren G.M.J. 2007. The impact of the 2003 summer drought on the intra-annual growth pattern of beech (*Fagus sylvatica* L.) and oak (*Quercus robur* L.) on a dry site in the Netherlands. *Dendrochronologia*, 25, 2: 103–112.
- Vek V., Oven P. 2010. Variability in Content of Phenols in Beech Steam. V: First Serbian Forestry Congress: Future With Forest. 2010. Ristić R. (ur.), Medarović M. (ur.), Popović Z. (ur.). Belgrade, University of Belgrade, Faculty of Forestry and Institute for Nature Conservation of Serbia: 9 str.
- Vek V., Oven P. 2011. Vpliv različnih polarnih topil na delež celokupnih fenolov v ekstraktih lesa. *Les*, 63, 3: 249–252.
- Vek V., Oven P., Poljanšek I. 2013. Content of total phenols in red heart and wound associated wood in Beech (*Fagus sylvatica* L.). *Drvna Industrija*, 64: 25–32.
- Vek V., Poljanšek I., Humar M., Willför S., Oven P. 2019. Fungicidal effect of crude hydrophilic knotwood extractives and pure pinosylvins of Scots (*Pinus sylvestris*) and black pine (*Pinus nigra*) against wood decaying fungi. V tisku.
- Ziegler G.A., Beall F.C. 1974. Water vapor sorption by softwood cell wall constituents. *Research Briefs School of Forest Resources Pennsylvania State University*, 8, 2: 10–12.