



NORGES LANDBRUKSHØGSKOLE
INSTITUTT FOR TRETEKNOLOGI
VOLLEBEKK

Ludvik Nagoda:

TREVIRKETS KJEMISKE OPPBYGGING
OG EGENSKAPER



Institutt for treteknologi
Norges Landbrukshøgskole
Vollebekk, januar 1968

INNHOOLD

	<u>Side:</u>
Forord	1
1. INNLEDNING	
1.1 Trevirke som kjemisk råstoff gjennom tidene	2
2. GENERELT OM TREVIRKETS KJEMISKE SAMMENSETNING	
2.1 Grunnstoffer i veden	5
2.2 Organisk karbonstoff	8
2.3 Radioaktivt karbonstoff	10
2.4 Aske- og mineralstoffer	10
2.5 Kjemiske stoffer og stoffgrupper i veden	12
2.51 Generelt	12
2.6 Vedens kjemiske natur	14
2.7 Karbohydrater i veden	15
3. DEN KJEMISKE SAMMENSETNING HOS FORSKJELLIGE TRESLAG	
3.1 Generelt	18
3.2 Lauv- og bartrærnes kjemiske sammensetning	20
3.3 Tennar- og strekkved	22
4. OPPBYGGING AV DE FORSKJELLIGE STOFFER OG DERES FORDELING I CELLEVEGGEN	
4.1 Cellulosens oppbygging	24
4.2 Vedpolyoser	27
4.21 Pentosaner	27
4.211 Xylan	28
4.212 Araban	30
4.22 Heksosaner	31
4.221 Mannan	31
4.222 Glukan	32
4.223 Galaktan	32
4.224 Fruktan	32

Side:

4.3	Pektiner	33
4.4	Lignin	35
4.41	Fordeling av ligninet i celleveggen	36
4.42	Ligninets fordeling i celler av bar- og lauvtrær	37
4.43	Lignininnholdet i vår- og sommerved	38
4.5	Fordeling av polysakkarider i de forskjellige deler av celleveggen	38
4.6	Kjemisk sammensetning av vår- og sommerved	39
5.	EKSTRAKTSTOFFER	
5.1	Generelt	42
5.2	Garvestoffer	46
5.3	Kvae - harpiks, terpentin	47
5.31	Generelt	47
5.32	Harpiks	49
5.33	Eteriske oljer	51
5.4	Voks	51
5.5	Fettstoffer	51
5.51	Fettinnholdet hos stående trær og variasjon med årstidene m.m.	52
5.6	Stivelse	56
5.61	Stivelsesinnholdet og variasjon med årstidene m.m.	56
5.7	Fargestoffer.....	57
5.8	Alkaloider	57
5.9	Gummi	58
6.	PROTEIN STOFFER	59
6.1	Proteininnholdet i de forskjellige stammedeler..	59
6.2	Variasjon i proteininnholdet hos vår- og sommerved	60
7.	BARK	62
8.	LITTERATUR.....	64

Forord

Trevirke blir i dag brukt i stor utstrekning som kjemisk råstoff i treforedlingsindustrien. De som steller med dette råstoffet bør derfor være orientert om, og ha et visst kjennskap til trevirkets kjemiske sammensetning og egenskaper.

Dette kompendiet er ikke laget fordi det er mangel på litteratur på dette området. Snarere tvert om, det finnes rikelig med litteratur. Den er imidlertid spredt over en rekke forskjellige fagtidsskrifter og bøker slik at det kan bli vanskelig å danne seg en oversikt. En har derfor funnet det riktig å samle en del av det aktuelle stoff i kompendieform. For å begrense kompendiets omfang er stoffet ofte forenklet og popularisert. En er klar over de mange svakheter en slik fremstilling innebærer. Dette har en prøvd å rette på ved å oppgi litteraturkilder slik at en lett kan finne frem til originalarbeider når en har behov for det.

Vollebekk, januar 1968.

L. Magoda
Ludvik Magoda

1. INNLEDNING

1.1 Trevirke som kjemisk råstoff gjennom tidene

Den første kjemiske anvendelse av trevirke skriver seg fra den tiden da ilden ble tatt i bruk. Ved forbrenning fikk en treaske, tjære og under bestemte forbrenningsforhold også trekull. Disse tre "kjemiske" produkter fulgte mennesket gjennom mange kulturelle trinn inntil vår industrielle tid.

Tjære (bek) ble fra gammelt av brukt som kitt, tettnings- og trekonserveringsmiddel. Trekull var uunnværlig ved utvinning av metaller. Fremstilling av trekull var kjent over store deler av verden i overgangen mellom stein- og metallalder.

Trekull. I Vest-Europa og China ble trevirke forkullet i gruver, grekerne og romerne brukte kullmiler. Det er funnet kullmiler fra tidlig metallalder, ca. 1100 - 500 år f. Kr. Behovet for metaller og derved også trekull var særlig stort i krigstiden. I Skandinavia og Europa hadde utvinningen av trekull sin blomstrings-tid fra det fjortende til det nittende århundre.

Over alt hvor det fantes smeltverk ble skogene rasert. For utvinning av 1 tonn metall trengtes fra 100 - 120 m³ virke. Det anslås at i Sverige i middelalderen ble det forkullet ca. 10 mill. m³ virke årlig for utvinning av jern. Det var stor fare for avskoging av enkelte landsdeler, og især var fjellskogen utsatt. Hos oss er Rørosverket et tydelig eksempel på dette.

England som den ledende industristat, hadde små skogressurser. Landets viktigste industrigrener: skipsbygging, tekstil- og jernvareindustri, var imidlertid meget avhengig av trevirke. Mangel på trevirke bremsset den industrielle utvikling, og indirekte skapte dette politiske vanskeligheter. Landet var i den situasjon at det måtte innføre jern fra skogrike land som Sverige og Russland.

Det var først da en fant metoden for utvinning av jern ved hjelp av kull at trekull ble gjort overflødig, og den industrielle utvikling i England kunne fortsette sin seiersgang.

I Tyskland sluttet man å brenne trekull først i slutten av det nittende århundre. År 1871 ble nemlig gruvedriftene i Ruhr-området startet. I de nordiske land spiller trekull enda i dag en viss rolle for fremstilling av spesial-elektrostål. Fremstilling og bruk av trekull i utviklingslandene er fortsatt i fremgang.

Pottaske ble brukt ved fremstilling av glass, såpe og tekstiler. Glass ble laget første gang for et par tusen år siden i Egypt ved sammensmelting av pottaske og sand. Kunsten spredde seg snart til andre verdensdeler, men ble lenge begrenset til fremstilling av smykker og små bruksgjenstander. Vindusglass ble først laget i Frankrike på 1700-tallet. Dette førte til økt etterspørsel etter treaske, og det gikk hardt ut over skogene der. For å beskytte skogene, ble det i Frankrike innført såkalt "vindusskatt". Fra tidlig middelalder ble aske brukt til bleiking av lin og senere bomull.

Garvestoffer og harpiks. Utvinning av garvestoffer av trevirke spiller ennå i dag en viktig rolle i mange land. Kjemisk utnyttelse av trevirke på basis av tørredestillasjon var aktuelt helt inntil annen verdenskrig. Som biprodukter ved tørredestillasjon fikk man en rekke verdifulle kjemikalier - metanol, eddiksyre, aceton osv. I dag kan alle disse, og en rekke andre organiske stoffer fremstilles billigere syntetisk ved hjelp av katalysatorer og rent karbon.

Trevirke har imidlertid ikke utspilt sin rolle som kjemisk råstoff. Den tekniske utvikling siden forrige århundre har åpnet nye anvendelsesmuligheter for trevirke på forskjellige områder, se fig. 1.

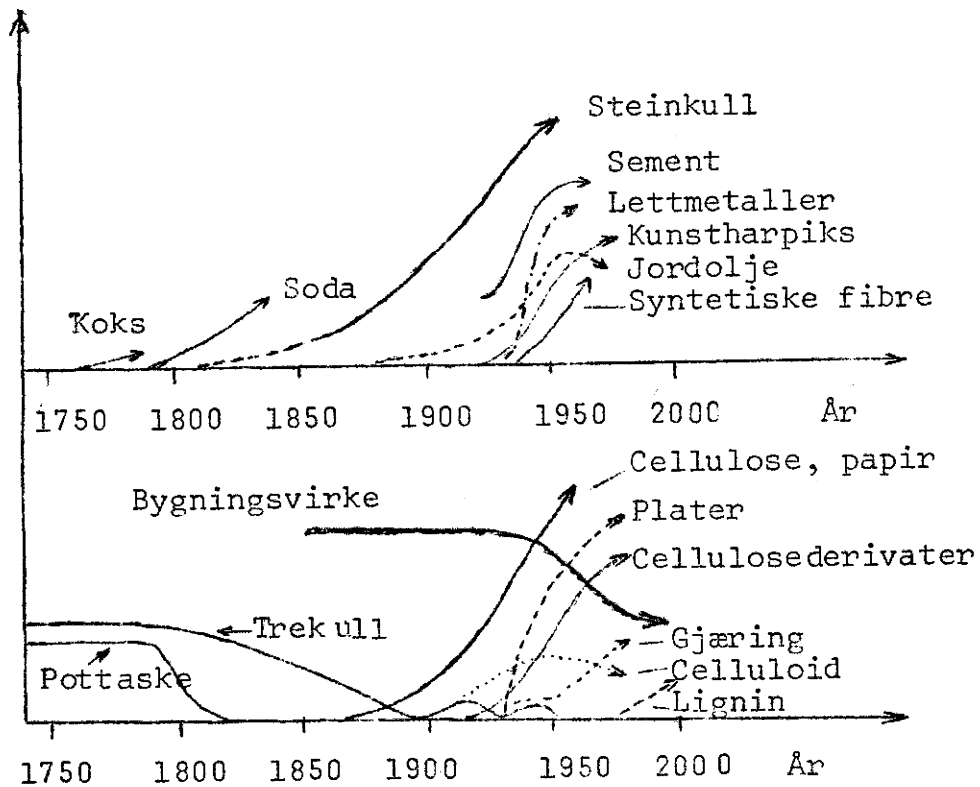


Fig. 1 Utnyttelse av trevirke og andre råstoffer i de forskjellige tidsaldre (SANDERMANN 1963).

Trevirke er i dag et av de viktigste kjemiske råstoffer vi har. Det danner grunnlaget for en meget betydelig kjemisk industri, cellulose- og kunststoffindustri. Foredling av cellulose til regenerert cellulose og cellulosederivater er en omfattende kjemisk virksomhet basert på trevirke.

Hva som gjør at trevirke kan brukes til de forskjellige formål vil en prøve å få fram ved disse forelesninger.

2. GENERELT OM TREVIRKETS KJEMISKE SAMMENSETNING

2.1 Grunnstoffer i veden

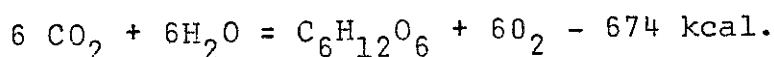
Kjemisk analyse viser at vedsubstansen består av en rekke grunnstoffer. Det er ikke meget overdrevet å si at nesten alle grunnstoffer som finnes i det periodiske system kan påvises. De fleste forekommer imidlertid i små mengder, og har således liten betydning for trevirkets kjemiske egenskaper. Ofte betegnes de som sporstoffer. Det er bare noen få grunnstoffer som går inn i forbindelser som danner det vi kaller vedsubstans. For lettere å forstå trevirket som kjemisk substans må en se det i sammenheng med vekst og vekstfaktorer.

Funksjonelt sett består et tre av tre vesensforskjellige deler eller organer. Det er rot, stamme, grener og bladverk. Til sammen danner disse tre deler en organisk enhet.

Trærne, som plantene forøvrig, er levende organismer som ved hjelp av solenergi omdanner de forskjellige bestanddeler av jordsmonn og atmosfære til en ny substans. Det er kvalitet, grunnstoffer, som omdannes til kvantitet, organisk substans.

Hvert enkelt tre eller annen plante kan sammenlignes med en kjemisk fabrikk. Men det finnes ingen fabrikk som er så fullkommen som en levende organisme. Røttene er innførselsårene eller inntaksstedet for mineralnæring som i oppløst form transporteres gjennom stammen og grenene til bladene. Og i bladene foregår den egentlige "koking" eller som det kalles med et faguttrykk, fotosyntese.

I meget forenkelt form kan forløpet av fotosyntesen beskrives med følgende ligning:



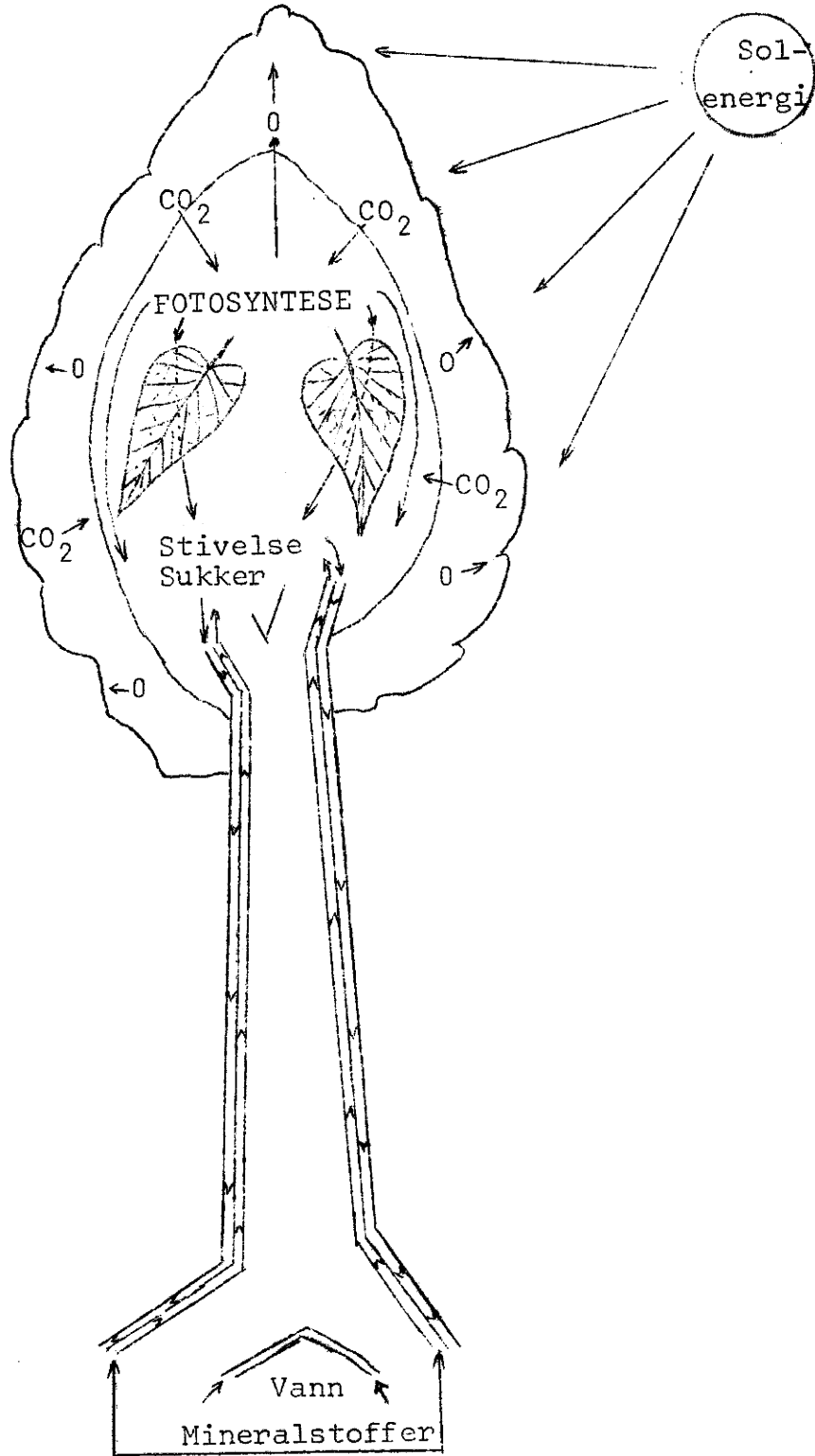


Fig. 2 Dannelse av vedsubstans og dens avhengighet av de forskjellige vekstfaktorer.

Den samme ligning lest fra høyre til venstre gir uttrykk for ånding, dvs. det motsatte av syntese.

Som en kan se av ligningen, er fotosyntesen en endoterm (varmebindende) prosess. Ved fotosyntese bindes således store energimengder som er tilgjengelige i form av sol-lys og varme.

Det er funnet at 280 ha eng daglig binder mere energi gjennom fotosyntesen enn det som blir frigjort ved eksplosjon av en middelstor atombombe (SANDERMANN 1956).

Fotosynteseprodukter transporteres i form av vannopløsninger til de forskjellige vekstpunkter.

Ved fotosyntesen dannes først "enklere" lavmolekylære organiske forbindelser av sukcertype, såkalte karbohydrater (stivelse, sukker osv.). I vekstpunktene omdannes assimilasjonsproduktene videre ved synteseprosesser til høymolekylære kjemiske forbindelser: cellulose, lignin, vedpolyoser m.m.

Tilførselen av assimilasjonsprodukter, og selve synteseprosessen, avhenger av en rekke forskjellige faktorer som kan variere ganske meget fra tid til annen. En må derfor vente at sluttproduktet ikke blir helt homogent.

Det er om våren og sommeren at assimilasjonen er mest intens. Hos de fleste treslag kan en skille mellom vår- og sommerved, som både anatomisk og kjemisk sett er ulike. Assimilasjonen stopper om natten og ved lav temperatur, og som følge av dette er celleveggen ikke homogen, men består av en rekke tynne lameller.

Ved assimilasjonen og synteseprosessen deltar en rekke grunnstoffer. Det er imidlertid stort sett bare karbon (C), oksygen (O) og hydrogen (H) som inngår direkte i selve synteseproduktet,

og danner det vi kaller ved. Karbon, oksygen og hydrogen kan derfor regnes som "grunnstoffer" i veden.

Deres prosentiske andel i virkets tørrstoff er noenlunde konstant uansett treslag og alder, se tabell 1.

Tab. 1 Prosentisk innhold av de viktigste grunnstoffer og aske i splint- og kjerneved av forskjellige treslag. Etter HÄGGLUND (1951) s. 37.

	103-årig		104-årig		75-årig		125-årig		108-årig	
	Lerk		Furu		Gran		Eik		Bøk	
	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K
Karbon C	49,57	49,86	50,18	54,38	50,03	49,55	49,15	50,28	48,92	49,06
Hydrogen H	5,85	5,91	6,08	6,31	6,05	5,18	5,84	5,62	5,86	5,91
Nitrogen N	0,17	0,12	0,17	-	0,19	0,18	0,35	0,28	0,24	0,22
Aske- stoffer	0,22	0,12	0,19	0,15	0,76	0,20	0,42	0,16	0,47	0,40

S = splintved

K = kjerneved

Det er stort sett et meget godt samsvar mellom innholdet av de enkelte grunnstoffer i yte- og kjerneveden. Unntatt herfra er furu, som i kjerneveden viser en høy karbonprosent. Dette kommer av at dette treslag har stort innhold av harpiksstoffer, og disse er rike på karbon. I de forskjellige lignintyper varierer innholdet av karbonstoff fra 67,3 - 71,4%, oksygen fra 5,1 - 7,8%. (KÖNIG und BECKER 1919).

Dersom en ser bort fra den forholdsvis beskjedne forekomst av nitrogen og askebestanddeler kan en for våre skogstrær anføre følgende gjennomsnittstall for innholdet av de tre viktigste grunnstoffer i % av tørrvekt:

Karbon (C) 50%
Oksygen (O) 44%
Hydrogen (H) 6%

2.2 Organisk karbonstoff

Under meget gunstige forhold kan 1 ha jord årlig produsere opp til 50-60 tonn organisk materiale. For havet er det beregnet en produksjon på 30-50 tonn pr. ha.

Ifølge NODDACK (1937) bindes per år og ha gjennomsnittlig følgende mengder karbon: skog 2 tonn, dyrket jord 1,6 tonn, steppe 0,6 tonn ørken 0,05 tonn, sjøvann langs kysten 1,1 tonn og havet 0,8 tonn, se fig. 3.

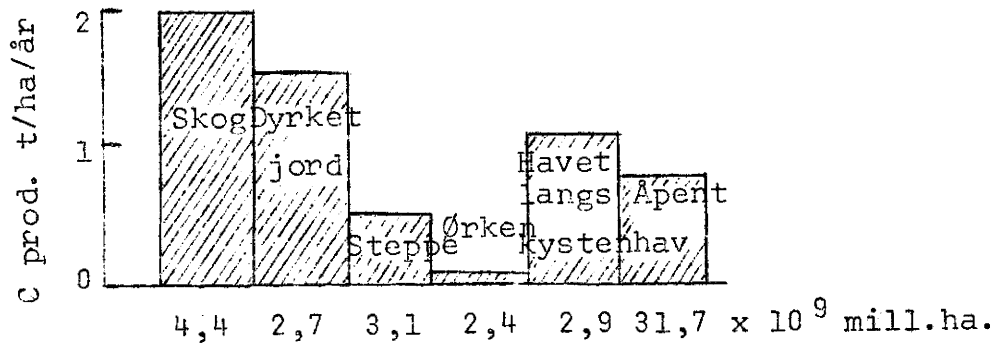


Fig. 3 Produksjon av karbon pr. ha. Abscissen viser totalareal av henholdsvis skog, dyrket jord, steppe, ørken og havoverflaten. Etter NODDACK (1937).

Totalt sett binder havet årlig ca. 200 milliarder tonn karbon, som er det mangedobbelte av fastlandets produksjon. Årlig forbruk og produksjon av organisk karbon i skogene og dyrket jord fremgår av fig. 4.

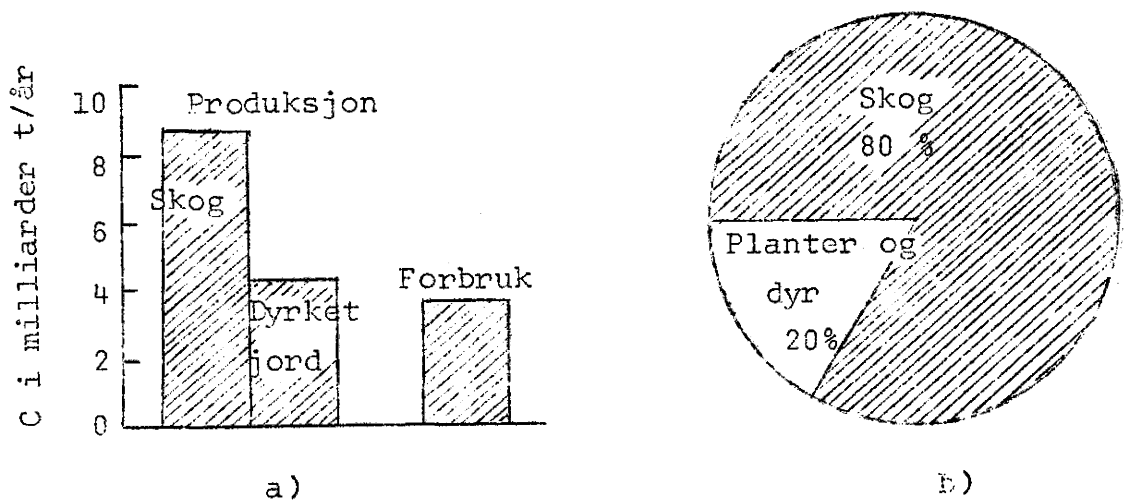


Fig. 4 a) Årlig produksjon av karbonstoff i skog og på dyrket mark, og årlig forbruk av karbonstoff i verden. b) Totalt forråd av karbonstoff i verden. Etter NODDACK (1937).

I skogene er det oppsamlet store reserver av organisk substans. Hele 80% av det totale forråd av organisk materiale finnes i skogene i form av trevirke, mens andre planter og dyr tilsammen bidrar med ca. 20%, se fig. 4 b.

2.3 Radioaktivt karbonstoff

Radioaktivt karbonstoff (^{14}C) oppstår i det øvre lag av stratosfæren. Det finnes små mengder av radioaktiv karbon også i atmosfæren i form av karbondioksyd. Den kan inngå i assimilasjonsprosessen på samme måte som vanlig karbondioksyd. Da den aktive karbon utskiller β -stråler kan den lett påvises. Den har en halveringstid på ca. 5300 år, og dette gir mulighet for aldersbestemmelse av trevirke og annet plantemateriale.

En 5300 år gammel treprøve viser halvparten så høy radioaktivitet som en fersk prøve, en 10600 år gammel prøve 1/4-part osv. På grunnlag av prøvenes radioaktivitet kan en med rimelig nøyaktighet bestemme alder på arkeologiske funn.

2.4 Aske- og mineralstoffer

Askeinnholdet bestemmes ved forbrenning av trevirke under spesielle forhold. Hos våre vanligste skogstrær varierer askeinnholdet mellom 0,1 - 1,0% , regnet i prosent av virkets tørrvekt.

Aske inneholder en rekke forskjellige mineralstoffer. Treets forbruk av disse er forholdsvis lite, og det kan variere til en viss grad med jordbunnsforholdene. Som regel kan en i aske finne alle de grunnstoffer som befant seg i jordbunnen der treet vokste. Fosfor, svovel, magnesium og noen andre grunnstoffer inngår i organiske forbindelser som f.eks. protoplasma, enzymer o.s.v. Disse stoffer er en absolutt betingelse for trærnes vekst, og finnes derfor i alt slags trevirke, se tab. 2.

Tab. 2 Askens sammensetning og askeinnhold i splint- og kjerneveden hos forskjellige treslag. Etter TRENDELENBURG und MAYER-WEDELIN (1955) s. 210.

Treslag	Aske i % av vedens tørrstoff	Mineralstoffer i % av ren aske							
		K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O
Gran S	0,257	38,1	11,2	21,5	5,7	6,0	4,3	3,6	1,5
K	0,205	29,0	1,0	35,9	9,6	8,3	4,2	1,0	3,2
Edel-S	0,266	35,7	9,5	28,5	14,5	1,4	6,9	1,6	2,0
gran K	0,286	51,0	2,3	25,9	10,0	1,4	2,1	2,2	5,1
Furu S	0,186	29,0	7,4	28,2	11,2	6,4	5,3	2,1	4,7
K	0,152	15,1	0,9	41,3	15,8	5,5	4,5	3,4	3,1
Lerk S	0,223	23,9	5,7	30,7	15,0	4,9	5,7	4,8	4,0
K	0,125	23,7	1,2	32,3	15,5	7,4	4,4	2,0	4,7
Eik S	0,421	46,5	12,4	16,5	6,2	3,5	6,9	1,3	2,7
K	0,164	40,9	2,6	24,9	2,7	3,1	12,1	5,4	1,4
Bøk S	0,472	40,8	4,6	26,6	14,3	3,5	4,1	1,3	1,1
K	0,406	38,1	1,5	32,8	12,6	2,0	3,8	2,0	0,4

S = splint, K = kjerne

I tabellen er det ikke satt opp tall for askeinnholdet i bark og grener, men en kan merke seg at grener og bark har gjennomgående større innhold av askestoffer enn stammeved.

Sammenlignet med bartrær har lauvtrær nesten dobbelt så stort askeinnhold, men askens prosentiske sammensetning av forskjellige stoffer er derimot påfallende lik. Blant bartrær har gran og edelgran mer kali og fosfor enn furu og lerk.

Askeinnholdet varierer endel med treet's alder. Yngre trær har vanligvis mere aske enn eldre. Det henger sammen med at hos unge trær er den prosentiske andel av stammetverrsnittet som har vekstmessig funksjon forholdsvis stor. Det viser seg også at kjerneved som ikke nyttes av treet for transport av nærings-

stoffer, alltid har mindre innhold av aske uansett treslag, se tab. 2.

Også askens sammensetning i kjerne- og splintveden er vanligvis noe forskjellig. Aske fra splintved utmerker seg ved stort innhold av fosfor og kali, mens asken av kjerneved har stort innhold av kalsium.

Denne forskjell i askeinnhold og sammensetning i kjerne- og splintveden har antagelig også en viss praktisk betydning for vedens varighet og motstandsdyktighet mot insekt- og soppangrep. Mange av disse stoffer deltar nemlig ikke i oppbygging av celleveggene, men ligger avleiret i celledumen. Under visse forhold kan disse stoffene danne et høvelig næringsgrunnlag for sopp som trenger inn i veden.

2.5 Kjemiske stoffer og stoffgrupper i veden

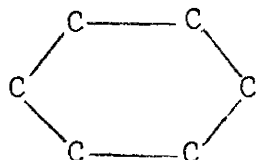
2.51 Generelt

Hittil har en omtalt de grunnstoffer trevirke består av. Nå gjelder det å se i hvilken form de finnes i veden. Det vil her føre for langt å omtale alle de forbindelser som de forskjellige grunnstoffer i veden danner. Men det er heller ikke nødvendig da mange av dem har liten betydning for fibrenes oppbygging.

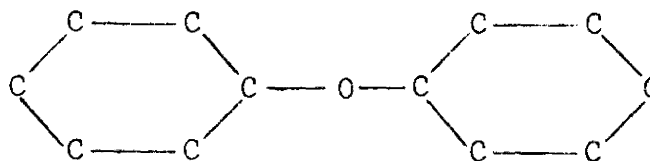
Kjemisk sett består vedsubstansen av nær beslektede stoffer som er bygget opp etter et bestemt prinsipp. Det er derfor forholdsvis enkelt å få en oversikt over dem.

Dannelsen av disse stoffer foregår i levende organismer, og har derfor fått navnet organiske stoffer. De er som regel bygget opp av bare få grunnstoffer. Oftest av karbon, oksygen og hydrogen. Som vi allerede vet, danner C, O og H 99% av vedsubstansens tørrvekt.

C, O og H kan danne forskjellige typer av forbindelser. En har forbindelser av typen $(C_n H_{2n} O_n)$, hvor C-atomene enten danner en lukket ring eller en åpen kjede. Den vanligste er at C-atomene i en organisk forbindelse er knyttet sammen i en lukket ring.



Flere slike ringer kan sluttet sammen, polymere, og de danner da en kjede med oksygen som forbindelsesledd seg imellom.



En kan regne med at over 65% av vedsubstansen er oppbygget etter dette prinsipp.

Konstitusjonsformelen for f.eks. virkets hovedbestanddeler, cellulose og vedpolyoser er av denne typen.

Vedsubstansen inneholder også et stort antall av aromatiske stoffer. Noen av dem, som f.eks. lignin, utgjør en betydelig del av tørrstoffet. Andre forekommer i små mengder, men tilgjengelig kan de sette sterkt preg på veden. Av disse kan en nevne "ekstraktstoffer" som hovedsakelig består av fenolderivater og terpenener og som alle sammen er aromatiske forbindelser.

2.6 Vedens kjemiske natur

Trevirke består av et stort antall mer eller mindre vel definerede stoffer eller stoffgrupper: lignin, cellulose, vedpolyosere, harpiks o.s.v. Det kan være interessant å vite hvordan disse stoffene forholder seg til hverandre. Danner de en mekanisk blanding eller et kjemisk kompleks?

Det innbyrdes forhold mellom cellulose og vedpolyosere er undersøkt av en rekke forskere. Enkelte forskere mener at det eksisterer kjemiske forbindelser mellom cellulose og vedpolyosere og lignin (bl.a. NORMAN og SHRIKHANDE 1935, KLAUDITZ 1941). Andre mener at det er ingen grunn til å anta at de forskjellige virkesbestanddeler danner et kjemisk kompleks. Det er nærmest å betrakte som helt selvstendige stoffer i en mekanisk blanding (LEVY and JAHN 1939). Det er brukt forskjellige undersøkelsesmetoder og således kan en lett komme til forskjellig resultat.

Som vi ser er det delte meninger blant kjemikerne om disse spørsmål. Det er mange ting som taler for begge oppfatninger, men teorien om en "viss" kjemisk blanding har, som vi senere skal se, kanskje mest for seg.

Fra vekstbiologisk synspunkt er det i en viss grad ulogisk å tenke seg at det kan oppstå kjemiske forbindelser mellom to stoffer som ikke dannes samtidig, slik som tilfelle er med cellulosen og ligninet i celleveggen. Cellulosen deltar i oppbyggingen av celleveggen fra første stund (ANDERSSON and KERR 1938), mens ligninavleiringer derimot begynner først etter at cellens primærvekst er avsluttet (GRIFFIOEN 1933, WARDROP and BLAND 1958 og MORK 1960).

Cellulosen som dannes først er en helt inaktiv masse, og dessuten opptrer den i form av mikrofibriller som i og for seg danner en selvstendig fysiologisk og kjemisk enhet. Dette gir grunn til å tro at det neppe kan oppstå noen kjemisk forbindelse mellom cellulosen og ligninet.

Det som er antydnet ovenfor, kan muligens være riktig under forutsetning av at cellulosefibrillene befinner seg i celleveggen før selve lignifiseringen tar til. Nyere undersøkelser viser imidlertid at dette ikke alltid er tilfelle.

MÜHLENTHALER (1950) har på grunnlag av omfattende elektronmikroskopiske undersøkelser kommet til at antallet av mikrofibriller i primærveggen øker samtidig med veksten.

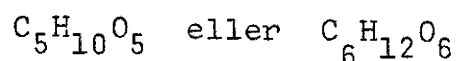
PRESTON (1952) hevder at det muligens er cellulose som allerede er i celleveggen i amorf tilstand som omdannes, den omkrystalliseres til mikrofibriller.

Dersom det er riktig at det foregår en omdannelse av cellulose, er det mulig at den kommer i nær kontakt med ligninet eller andre bestanddeler. På denne måten kan det oppstå kjemiske forbindelser mellom dem.

2.7 Karbohydrater i veden

Når lignin og andre ledsagende stoffer fjernes fra en vedprøve, blir cellulosen og cellulotelignende stoffer tilbake. Disse betegnes vanligvis som "holocellulose" (JANE 1955). Holocellulose er med andre ord sammensatt av en rekke, kjemisk sett nær beslektede karbohydrater.

Karbohydrater er bygget opp av karbon, oksygen og hydrogen, hvor de to sistnevnte forekommer i samme forhold som i vann. De mest elementært oppbyggede karbohydrater er såkalte monosakkarider, enkle sukkerarter. De har et molekyl som består av fem eller seks karbonstoffatomer. Atomene er bundet sammen i en ring. Ved hjelp av kjemiske symboler kan monosakkaridenes bruttoformel skrives på denne måten:



Fordi de har fem eller seks C-atomer i ringen, pleier en å kalle dem henholdsvis pentoser og heksoser.

Både pentosar og heksoser er krystallinske stoffer som er lettoppløselige i vann og søte av smak. Dersom to monosakkaridringer sluttet sammen, kondenserer, dannes et disakkarid:

$2C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-H_2O} C_{12}H_{22}O_{11}$. Disakkarider har omtrent samme egenskaper som monosakkarider.

Polysakkarider er mer kompliserte stoffer, som tydelig skiller seg fra monosakkarider. I motsetning til monosakkarider er polysakkarider uoppløselige i vann, og bare delvis oppløselige i syrer. De har hverken farge eller smak. Molekylene av polysakkarider kan være bygget opp av et stort antall monosakkaridmolekyler. Ved hjelp av kjemiske symboler kan polysakkarid skrives $(C_nH_{2n}O_n)_x$, hvor x står for antall molekyler av monosakkarid eller som det vanlig blir kalt, polymerisasjonsgrad. Polymerisasjonsgraden hos cellulose, som også er et polysakkarid, er et stort tall, gjerne flere tusen.

Jo høyere polymerisasjonsgrad et stoff har, desto tyngre oppløselig er det. Karbohydrater i holocellulosen som har forskjellig polymerisasjonsgrad, kan derfor skilles i flere fraksjoner, alt etter hvor lett eller tungt oppløselige de er. Som oppløsningsmiddel brukes vanligvis 17,5% oppløsning av natronlut (JANE 1955).

Omtrent tre fjerdedeler av holocellulosen er uoppløselig i det nevnte oppløsningsmiddel. Det er den såkalte alfa-cellulosen, d.v.s. cellulose som har lange molekyler, høy polymerisasjonsgrad

Den lett oppløselige fraksjon av holocellulose er såkalt beta- og gamma-cellulose. Den omfatter polysakkarider med korte molekyler, og dessuten stoffer som ikke er egentlige karbohydrater, men som er nær beslektet med dem, f.eks. pektinstoffer, eller som de ofte kalles, polyuronider.

Polyuronider er som regel amorfe stoffer, og finnes for det meste i midtlamellen og i vekstpunktene.

Alfa-cellulose forekommer i celleveggen, vanligvis i krystallinsk form. Den er organisert i biologiske enheter, mikrofi-briller, som danner et slags flettverk i celleveggen. Bestanddeler av beta- og gamma-cellulose er bare i enkelte tilfelle organisert i fibriller. De forekommer i veden i amorf tilstand, og danner sammen med ligninet såkalt grunnsustans.

Av tabell 3 ser man hvilke egenskaper de forskjellige fraksjoner av holocellulosen har.

Tab. 3 Polymerhomologe celluloser. Etter STAUDINGER (1937).

	γ -cell.	β -cell	α -cell.	α -cell ¹
Polymerisasjons-grad	1 - 10	10 - 100	100 - 500	500 - 8000
Kjedelengde	til 50 Å	50 - 500 Å	500 - 2500 Å	0,25 - 4 μ
Mekaniske egenskaper	kryst.pulv.	korte fibr.	fibrillere	lange fibr
Fibrilldann.evne	mangler	liten	stor	meget stor
Løselighet i 10% NaOH	lettoppl.	lettoppl.	tungoppl.	uoppløseli

1 Å = 10^{-8} cm = 1 Angstrøm; 1 μ = 10^{-4} cm = 1 mikron

1) Natur α -cellulose, fibercellulose.

RASUMOVSKIJ (1949) hevder at bomullcellulose har en polymerisasjonsgrad nær 15 000. Da en glukoserest måler ca. 5 Å, vil dette tilsvare ca. 7,5 mikron lange molekyler. For vedcellulosen har en ikke funnet så store molekyler, som regel ikke over 4 mikron.

3. DEN KJEMISKE SAMMENSETNING AV FORSKJELLIGE TRESLAG

3.1 Generelt

Franskmannen PAYEN (1838), var den første som påviste cellulose i trevirke. Han behandlet veden med forskjellige oppløsningsmidler, og den del som ikke var oppløselig, ble bestemt som cellulose.

Det som ble oppløst, kalte han "matieres incrustentes", som betyr "inkruste-stoffer".

Begrepet lignin, er alminnelig kjent fra ca. 1850. Stoffene som ikke var cellulose og lignin, ble først kalt hemicellulose, men senere har en innført begrepet vedpolyoser (STAUDINGER and REINECKE 1939).

Det er nok litt av et problem å bestemme noenlunde riktig trevirkets prosentiske sammensetning. Problemene er både av biologisk og kjemisk natur. Så lenge virket står på rot vil dets kjemiske innhold til en viss grad veksle etter årstid og trees alder. En kan heller ikke se bort fra den innflytelse jordbunn og klima har på virkets kjemiske sammensetning. Ved selve analysen blir prøven utsatt for kraftige oppløsningsmidler, og det kan tenkes at en del av det stoffet som en ønsker å bestemme kvantitativt blir nedbrutt. En kan heller ikke være sikker på om den mengden en har funnet er et primærprodukt, eller om det er blitt til som resultat av uforsiktig behandling. Således gir de forskjellige analysemetoder ikke de samme resultater.

Når en tar i betraktning alle disse forhold er det klart at det ikke er mulig å gi entydige tall for trevirkets innhold av forskjellige stoffer. I den omfangsrike litteraturen om emnet, støtter en derfor på tildels meget forskjellige resultater.

Innholdet av trevirkets hovedbestanddeler: cellulose, lignin og vedpolyoser er mer eller mindre konstant hos et bestemt treslag. Men det kan være stor skilnad mellom treslagene. Den kjemiske sammensetning av gran framgår av tab. 4.

Tab. 4 Granas kjemiske sammensetning (i % av tørrvekt).
Etter HÄGGLUND (1951).

Cellulose		41,5%
Vedpolyoser:		
1. Tunghydrolyserbare		
Mannan	2,9	
Xylan	2,2	
Fruktan	1,2	
"Glucan"	2,0	8,3%
2. Letthydrolyserbare		
Mannan	7,4	
Araban	0,5	
Xylan	5,4	
Galaktan	1,9	
"Glukan"	0,8	16,0
Lignin		28,0
Acetyl		1,4
Harpiks, aske, protein og andre		4,8
		<hr/>
		100,0%

Hos våre skogstrær kan celluloseinnholdet variere fra ca. 40-50%, lignin fra 20-30% og vedpolyoser fra 15-30%. Se eksempel i tab. 4 og 5.

3.2 Lauv- og bartrærnes kjemiske sammensetning

En vet erfaringsmessig at virket fra disse to treslagsgruppene har vidt forskjellig anvendelse, og en bør ikke være i tvil om at deres anvendelsesområde også er betinget av deres særegenskaper, som f.eks. fasthet, elastisitet, tekstur, o.s.v. Disse egenskaper er igjen betinget av trevirkets kjemiske sammensetning. Har en derfor et grundig kjennskap til trevirkets kjemiske innhold, vil en på forhånd være i stand til, med en viss sikkerhet, å bestemme brukbarheten av et bestemt treslag til de forskjellige formål. Det er likevel ikke slik å forstå at en kan finne absolutt sammenheng mellom virkets kjemiske sammensetning og dets egenskaper, større eller mindre uoverensstemmelser vil alltid forekomme. De kjemiske stoffer som bygger opp veden er gruppert eller bundet til hverandre på høyst forskjellig måte. Det er da klart at selv virke med samme prosentiske innhold av de forskjellige stoffer kan ha vidt forskjellige egenskaper. Det er derfor viktig å kjenne til hvordan de forskjellige stoffer som forekommer i veden, er fordelt, og eventuelt hvilke forbindelser de danner seg i mellom.

Av tabell 5 fremgår f.eks. at celluloseinnholdet er størst hos bøk og osp, men likevel er de hittil lite brukt som cellulosevirke.

TAB. 5 Kjemisk sammensetning av forskjellige treslag i % av tørrvekt. Etter HÄGGLUND (1951).

	Cellulose	Vedpolyoser		Lignin	Fett, voks, harpiks
		Heksosaner	Pentosaner		
Gran	41,5	16,2	8,1	28,0	3,5
Edelgran	42,3	13,3	9,2	28,6	2,8
Furu	41,9	12,8	8,7	29,5	3,2
Ask	40,2	5,7	19,3	26,0	2,2
Bøk	45,4	4,4	17,8	22,7	0,7
Bjørk	40,9	4,8	22,3	27,3	2,2
Or	43,6	3,7	15,9	24,6	2,8
Osp	48,3	3,0	15,2	21,6	2,4
Pil	42,9	5,1	16,3	24,7	2,0

Som en ser av tabell 5, er det, med unntakelse av bøk og osp, stort sett liten forskjell i cellulosens prosentiske andel av veden hos de nevnte treslag. Lignininnholdet er derimot gjennomgående mindre hos lauvtrær enn hos bartrær.

Med hensyn til vedpolyosens kjemiske sammensetning, merker en seg tydelig forskjell mellom bar- og lauvtrærne. Gran f.eks., inneholder ca. 16% heksosaner og 8% pentosaner. Edelgran inneholder ca. 13% heksosaner og ca. 9% pentosaner, det tilsvarende for bjørk er 5% heksosaner og 22% pentosaner. Vedrørende dette, se også grafisk fremstilling fig. 5.

Generelt kan en si at hos bartrærne er det heksosaner som utgjør hoveddelen av vedpolyosene, mens det hos lauvtrærne er pentosaner. En kan videre merke seg at pentosaner er gjennomgående mye lettere oppløselige i de vanlige oppløsningsmidler enn heksosaner.

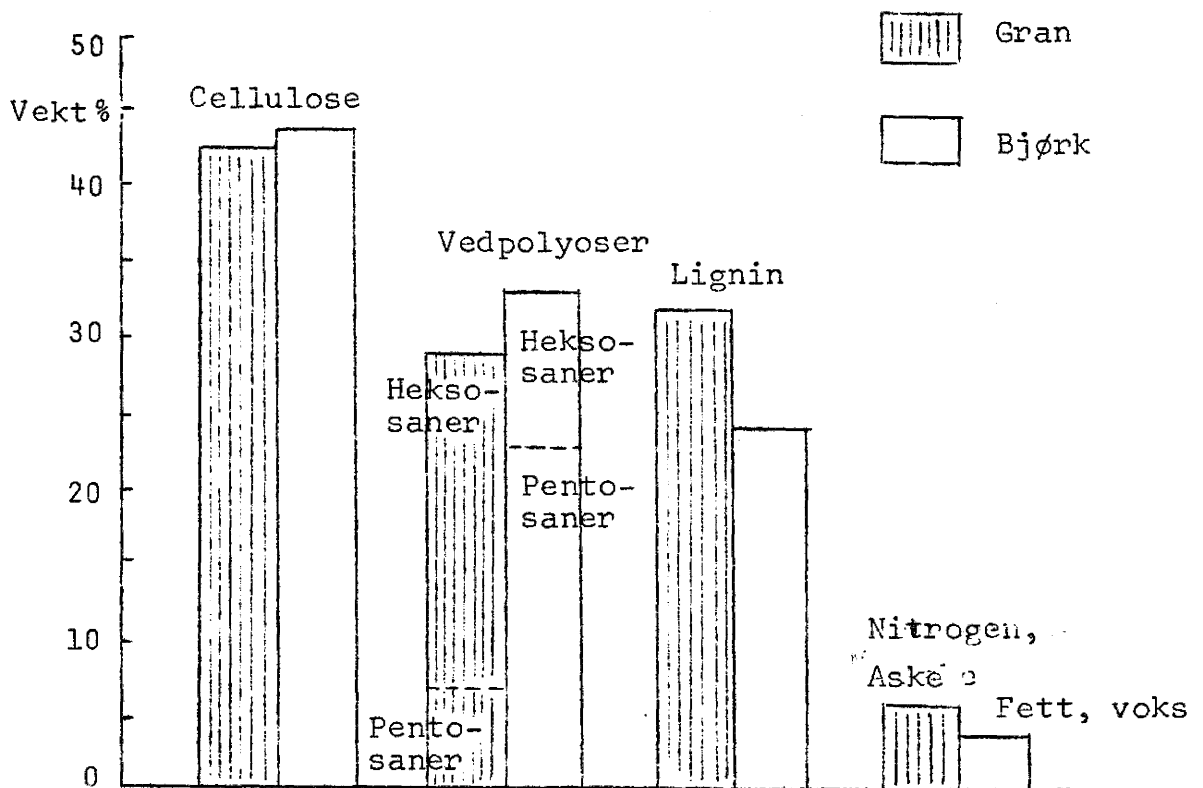


Fig. 5 Granens og bøkens hovedbestanddeler; cellulose, lignin, vedpolyosener og askestoffer. Etter TRENDELENBURG und MAYER-WEGELIN (1955). s. 196.

Denne forskjell i vedpolyosens kjemiske sammensetning og egenskaper er av stor praktisk betydning for celluloseindustrien. Ved koking av lauvtrevirke i de vanlige oppløsningsmidler, går en betydelig del av pentosanene tapt. Det er en av grunnene til at lauvtrærne gir relativt lavt utbytte ved cellulosekoking.

3.3 Tennar- og strekkvedens kjemi

Tennar- og strekkved eller reaksjonsved, som den også blir kalt i nyere faglitteratur, er en slags retnings- eller oppstivingsved som har til oppgave å stive opp grener eller stamme når disse er forskjøvet fra den normale vekstretning. For å kunne oppfylle denne oppgaven er reaksjonsveden oppbygget på en spesiell måte, og har en kjemisk sammensetning, som til en viss grad avviker fra normalvedens sammensetning, se tab. 6.

Tab. 6 Den kjemiske sammensetning av granas tennarved og normalved i % av virkets tørrvekt. Etter HÄGGLUND (1951).

	Tennarved	Normal ved
Cellulose	27,3	41,5
Lignin	38,0	28,0
Vedpolyoser	29,3	24,3
Harpiks, aske, protein, rest	5,4	6,2

Av tabell 6 fremgår det at det er en klar skilnad mellom tennarved og normal ved av gran når det gjelder den kjemiske sammensetning. Celluloseinnholdet er betydelig lavere i tennarved enn i normal ved. Men til gjengjeld er innholdet av lignin og vedpolyoser meget større i tennarved.

I motsetning til tennarved har strekkved meget lavt lignininnhold og høyt celluloseinnhold, se tabell 7.

Tab. 7 Den prosentvise sammensetning av strekkved og normal ved av osp (gjennomsnittsverdier). Etter TRENDELENBURG und MAYER-WEGELIN (1955) s. 200.

	Strekkved	Normal ved
Cellulose, ren	49,2	40,9
Pentosaner	12,8	16,1
Lignin	21,6	23,2

Sammensetning av strekkved og normal ved av samme årring av Eucalyptus regnans er vist i tab. 8.

Tab. 8 Kjemisk sammensetning av strekkved og normal ved av Eucalyptus regnans. Etter WARDROP and DADSWELL (1948).

	Normal ved	Strekkved
	%	%
Cellulose ¹⁾	55,8	63,5
Xylan	18,3	11,5
Lignin	22,2	16,0

1) Cellulose + en del vedpolyoser.

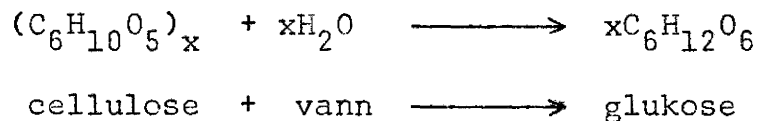
Strekkvedcellene har utviklet et ekstra vegglag mot cellulumen som er mer eller mindre geleaktig. Hos osp og eukalyptus består dette vegglag hovedsakelig av cellulose (WARDROP and DADSWELL 1948, NYBORG and MEIER 1966).

4. OPPBYGGING AV DE FORSKJELLIGE STOFFER OG DERES FORDELING I CELLEVEGGEN

4.1 Cellulosens oppbygging

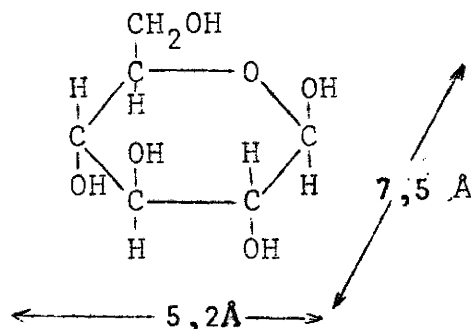
Cellulose er stort sett et kjemisk indifferent stoff, og er således helt uoppløselig i vann og i de fleste andre oppløsningsmidler. Den er et typisk fibermateriale som følger av cellulosemolekylets trådstruktur.

Ved koking med mineralsyrer hydrolyseres cellulose til glukose som derfor må være den eneste byggestein. Hydrolyseprosessen kan tilnærmet illustreres ved følgende ligning:



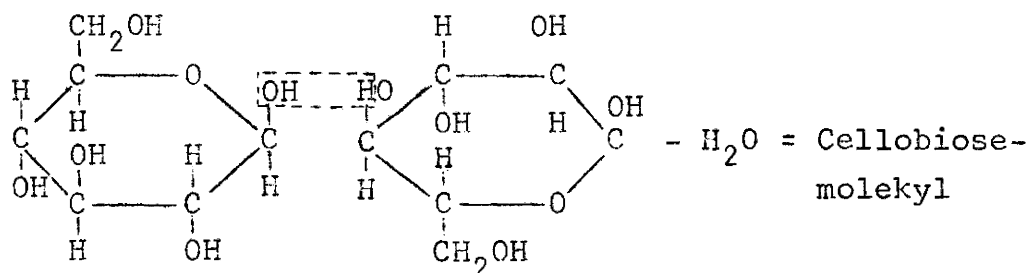
En slik spalting av cellulose kan utføres i laboratorium under full kontroll. Syntese av cellulose fra glukose lar seg derimot foreløpig ikke gjennomføre.

I dag vet man med sikkerhet hvordan cellulosen er oppbygget. Det er ingen tvil om at glukosen er den eneste byggestein i cellulosen. Glukosemolekylet kan anskueliggjøres med kjemiske symboler. Strukturformelen ser slik ut:



Strukturformelen gir oss ikke et eksakt bilde av hvordan atomene er ordnet i rommet, men bare hvordan de er bundet og hvordan deres valenser er opptatt. Som vi ser, er alle valenser i glukosemolekylet opptatt, og det er derfor inaktivt.

Dersom en fra et glukosemolekyl fjerner et vannmolekyl, oppstår det to frie valenser, og slike glukoserester kan så heftes sammen til en kjede.



For hver gang denne prosess gjentas blir kjeden lengre, og resultatet blir et høypolymerert produkt, cellulose, se fig. 6.

Glukosemolekylene er knyttet sammen på en bestemt og meget regulær måte. En skal merke seg at annethvert glukosemolekyl er snudd 180°. Dermed dannes det symmetriske ledd i kjeden. Et slikt ledd består av to glukoserester som i grunnen ikke er noe annet enn det velkjente cellobiosemolekyl. Det ser ut til at cellobiose kan betraktes som en morfologisk enhet innen cellulosemolekylet. Det er ingen ting i veien for at cellulosen kan oppfattes som et polymerert produkt av cellobiose. Men det er likevel mer vanlig at cellulose blir beskrevet som et polymer av monosakkaridglukose.

Antall enkeltmolekyler som er heftet sammen i en cellulosemolekylkjede, kan variere innen vide grenser. Slik kan et cellulosemolekyl bestå av fra bare et par hundre og opp til mange tusen glukoserester. Av denne grunn får en cellulose

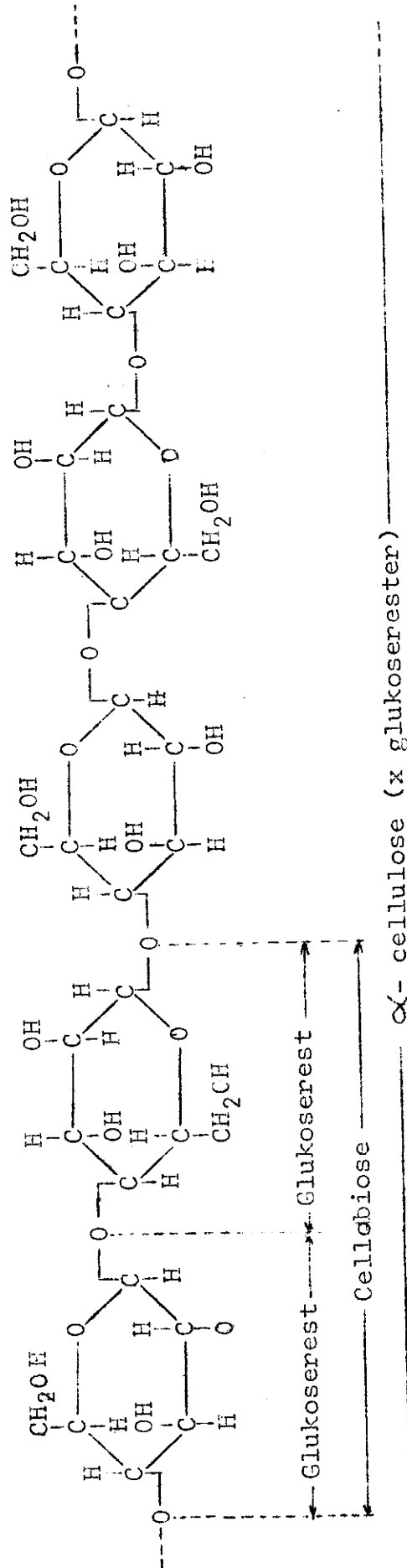


Fig. 6 Strukturformel av α -cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$

med vidt forskjellige egenskaper, men som er oppbygget etter nøyaktig samme prinsipp. I dette tilfelle kan en snakke om polymerhomologe rekker av cellulose, se tabell 3.

4.2 Vedpolyoser

Ifølge STAUDINGER und REINECKE (1939) er vedpolyoser definert som alle polysakkarider i trevirket med unntakelse av cellulose.

I likhet med cellulose er også vedpolyoser bygget opp av enkle sukkerarter, men vedpolyoser lar seg lettere løse opp i fortynnet NaOH og andre oppløsningsmidler enn tilfellet er med cellulose.

Vedpolyoser som under hydrolyse gir sukker med 5 eller 6 C-atomer, kalles henholdsvis pentosaner og heksosaner. Da pentosaner og heksosaner har samme molekylbygning som cellulose, blir de ofte med et fellesnavn kalt for "cellulosaner" (NORMAN and OTTO 1946). Vedpolyosens polymerisasjonsgrad varierer fra 10 - 160. Og det er polymerisasjonsgraden som skiller vedpolyoser fra cellulose.

4.21 Pentosaner $(C_5H_8O_4)_x$

Pentosaner er høymolekylære anhydrider av pentoser, enkle sukkerarter med bruttoformel $C_5H_{10}O_5$. Av pentosaner som forekommer i celleveggen er xylan og araban de viktigste. Pentosanmolekyler er bygget opp analogt med cellulosemolekyler. Som følge av dette har pentosaner og cellulose mange felles egenskaper. Således er de begge oppløselige i mineral-syre, men dog slik at pentosaner oppløses mye lettere.

En kan utvinne pentosaner av vedsubstansen med fortynnet syre. For utvinning av cellulose må det til konsentrert mineralsyre. Men til tross for denne forskjellen er det ikke lett å skille dem fra hverandre. Ved utvinning av pentosaner blir alltid en del av cellulosen oppløst. En har derfor antatt at pentosanene og cellulosen i veden er i meget intim kontakt med hverandre (DÖRR 1941), eller kanskje bundet sammen ved hjelp av tverrforbindelser, frie valenser.

4.211 Xylan

Det er en påfallende likhet mellom xylan og cellulose både hva struktur og egenskaper angår. Strukturformelen for xylan, se fig. 7, er oppbygget helt analogt med cellulose.

Mens cellulosekjeden består av glukoserester, er xylankjeden sammensatt av xyloserester, som er bundet sammen i kjeden på nøyaktig samme måte. Antall ledd i kjeden (polymerisasjonsgraden) er dog betydelig mindre for xylans vedkommende. HUSEMANN (1940) fant at polymerisasjonsgraden for xylan er maksimum 160.

Til tross for denne forskjell i polymerisasjonsgraden finner kjemikerne det meget rimelig at disse to molekyler i enkelte tilfelle kan erstatte hverandre. Ved hydrolyse av ren cellulose, alfa-cellulose, finner en ved siden av glukose alltid små mengder av xylose eller eventuelt andre pentoser. En mener derfor at ett eller flere glukoserester i et cellulosemolekyl kan være erstattet med tilsvarende antall av xylosemolekyler. VOSS m.fl. (1938) hevder at heller ikke xylanmolekylene består utelukkende av xyloseringer, men er omtrent regelmessig innblandet med ett molekyl arabinose for hver åtte molekyler xylyse.

F

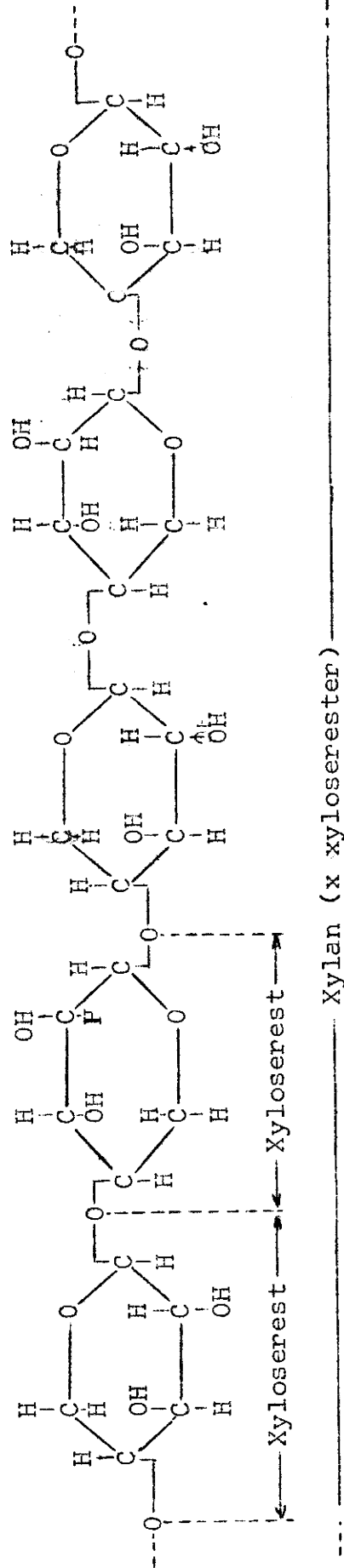


Fig. 7 Strukturformel av polysackaridet xylan, $(C_5H_8O_4)_x$

FREUNDENBERG, MOLTER und DIETRICH (1947) isolerte xylose og arabionse fra gran og bøk. Den mengde pentosaner som ble funnet i bøk var ca. 18% xylose og 0,5% arabinose. Tilsvarende ble det for gran funnet bare ca. 1,4% xylose og 0,7% arabionse, alt regnet i % av prøvens tørrvekt.

Etter TREIBER (1957) kan lauvtrevirke inneholde fra 8 - 30% xylan. Bartrevirket derimot har bare lite xylan, som regel mindre enn 2%. En nyere undersøkelse over xylanets oppbygging (ZINBO and TIMMELL 1967) går imot den oppfatning at polysakkaridet xylan har en kjedeliknende struktur. Det er påvist at xylan isolert fra de forskjellige bartreslag har en svak forgrenet molekyl. Således ble det funnet at hver makromolekyl består i gjennomsnitt av 128 xyloserester og 1,8 grenpunkter.

4.212 Araban

Araban er en normal bestanddel av mange forskjellige treslag. Det finnes som regel mere araban i lauv- enn i bartrær (NIKITIN 1955).

Etter de funksjoner araban har i celleveggen kan en skille mellom reservearaban og strukturaraban (HÄGGLUND (1948) har funnet at "arabaner" av gran hydrolyserer fullstendig allerede i kokende vann.

I hydrolysaten ble det funnet ca. 0,8% arabionse regnet av vedens opprinnelige vekt.

ERDTMAN (1949) påviste at arabinose forekommer i kjerneveden av forskjellige furuarter, antagelig i fri tilstand. Fra disse kan arabinose ekstraheres ved hjelp av aceton eller alkohol.

4.22 Heksosaner ($C_6H_{10}O_5$)_x

4.221 Mannan

Mannan er et høymolekylært anhydrid av mannose, $C_6H_{12}O_6$. Det finnes i veden av forskjellige treslag og fra disse kan det utvinnes ved hydrolyse med fortynnet mineralsyre. En kan skille mellom to fraksjoner av mannan, en lett og en tungt hydrolyserbar. Det må være måten de er bundet til andre stoffer i veden som gir dette utslaget. Det kan godt tenkes at den lett hydrolyserbare fraksjon utgjøres av mannan som er avleiret i celleveggen som et slags reservestoff.

Mannaninnholdet i de enkelte treslag er noenlunde konstant. Imidlertid er det en klar skilnad mellom lauv- og bartrær. Det ser ut til å være karakteristisk for bartrær at de alltid inneholder mere mannan enn lauvtrær, som ofte ikke inneholder noe.

Ifølge HÄGGLUND (1951) og NIKITIN (1955) kan en regne med følgende gjennomsnittsverdi for mannaninnholdet hos de forskjellige bartrær:

Pinus radiata	7,70%
Pinus sylvestris	7,02%
Picea abies	7,55%
Abies alba	9,60%
Pseud.taxifolia	6,60%

Kjerneveddannende bartrær har 2-3 prosentenheter større innhold av mannan i splint- enn i kjerneveden. HÄGGLUND (1951) fant følgende mengder av mannan i kjerne og yteveden:

<u>Treslag</u>	<u>Kjerneved Splintved</u>	
Pinus ponderosa	4,6%	6,4%
Pinus lambertiana	4,7%	6,6%
Pinus heterofylla	5,8%	9,2%

4.222 Glukan

Glukan inntar en mer beskjeden plass blant vedpolyosene. STOCKMAN och HÄGGLUND (1948) har funnet at vedpolyosener av gran, som ble isolert på en spesiell måte, inneholdt bare små mengder av glukose. Men de ble ikke sikre på om glukosen stammet fra et tungt hydrolyserbart polysakkarid (glukan) eller om den stammet fra cellulose.

4.223 Galaktan

Polysakkaridet galaktan forekommer både i lauv- og bartrær. Det er et forholdsvis lett hydrolyserbart stoff som under hydrolysen gir monosakkaridet galaktose. Det er funnet følgende mengder galaktan i de undersøkte treslag (STOCKMAN og HÄGGLUND 1948, KØNIG and BACKER 1919).

Bjørk	3,5%	Gran	1,9%
Bøk	0,1%	P. ponderosa	0,8%

Enkelte forskere fremhever at galaktan aldri forekommer som selvstendig stoff, men i blanding med araban, og danner såkalt galaktoaraban.

HÄGGLUND och STOCKMAN (l.c) fant at tennarved av gran inneholder opp til 10% galaktan.

4.224 Fruktan

Det er ennå et ubesvart spørsmål om trevirke inneholder fruktan eller ikke.

HÄGGLUND und LJUNGREN (1933) påviste små mengder fruktose i granvirke som var behandlet med sterk svovelsyre. Dette tyder på at fruktan hører med til de tungt hydrolyserbare vedpolyosener. Imidlertid hevder SUNDMAN (1950) at fruktose kan dannes av glukose eller mannose under påvirkning av sterke syrer

(epimerisasjon). Omhyggelig utført hydrolyse, som utelukker mulighet for dannelse eller nedbryting av fruktose, viser at det ikke finnes fruktan hverken hos gran, furu eller bjørk.

4.3 Pektiner

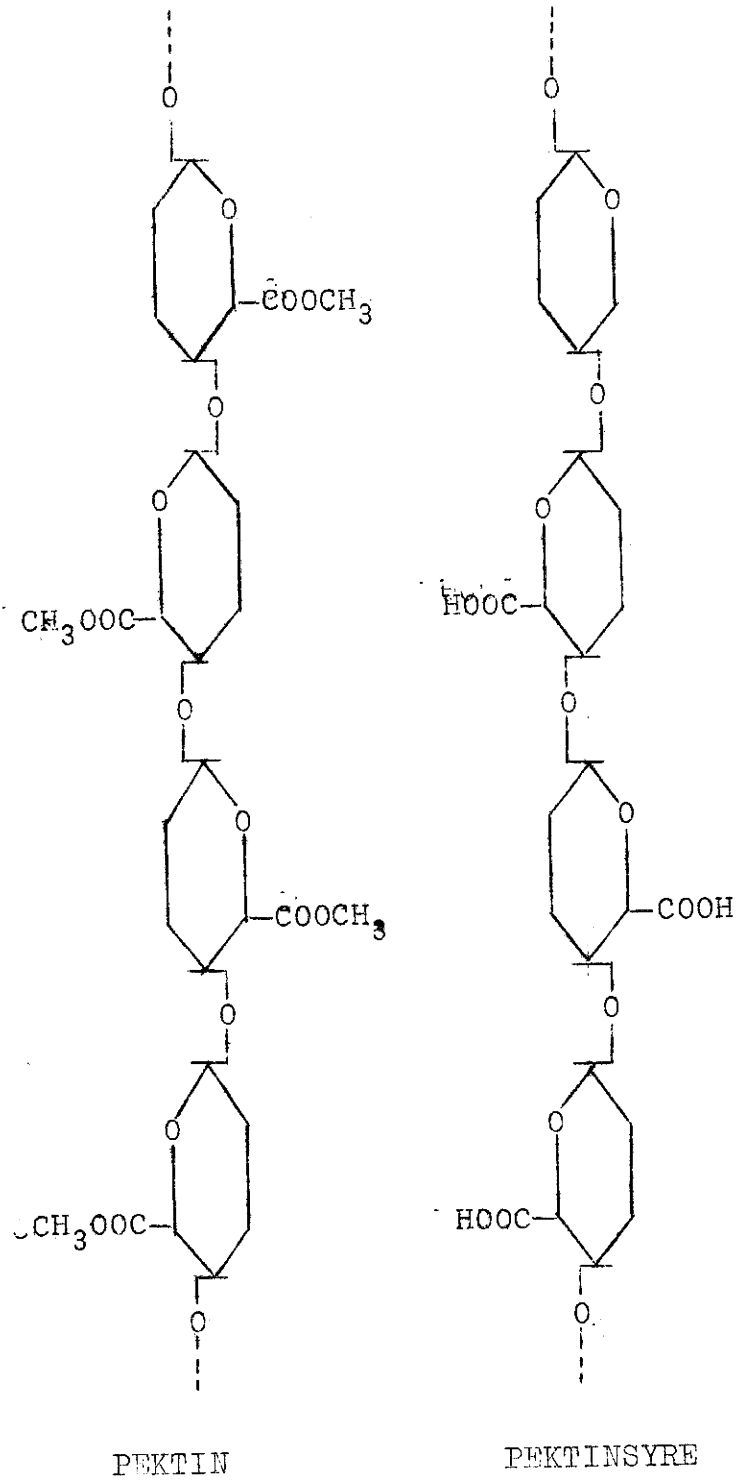
Selv om det er mange år siden pektiner ble oppdaget i planteceller er deres kjemiske natur ennå ikke helt oppklart. En regner ofte pektiner med til vedpolyoser. De forskjellige vedpolyoser gir nemlig ved hydrolyse en viss mengde uronsyre som etter sin oppbygging ligger nær vedpolyoser (heksosaner).

Den viktigste av uronsyrene er galakturonsyre. Av denne er så avledet pektinsyre og pektin. Pektinsyremolekylet består således av polymeriserte galakturonsyrerester, se fig. 8. Pektinsyre er en svak, flerverdig syre. Salter av pektinsyre kalles pektater.

Pektin er ester av pektinsyre og metylalkohol. Hos pektin er ca. 50% av karboksylgruppene erstattet med metylalkohol (FREY-WYSSLING 1959). Pektin er vanligvis lett oppløselig i vann, og dens oppløselighet tiltar med esterifiseringsgraden. Unntagelse herfra er pektin som bygger opp midtlamellen og primærveggen av unge celler. Den er nemlig uoppløselig i vann og kalles protopektin. Pektin finnes i større eller mindre mengder i alle slags planter og plantevev. Rikeligst forekommer den i dannelsesvev kambium og vekstpunkter. Røttene kan inneholde opp til 50% pektin (KOLLMANN 1951). I forvedete celler finner en derimot forholdsvis lite pektin. Man mener at det i eldre celler omdannes til ligninlignende komponenter (ERLICH 1930).

Hos lauvtrær varierer pektininnholdet fra 6-8%, hos bartrær fra 4-6% (LÜDTKE 1942).

Fig. 8



I dannelsesvev har pektin plastisk eller geleaktig konsistens. Pektinet binder de unge cellene godt sammen, men på grunn av dets plastisitet kan cellene forskyves i forhold til hverandre, slik som det ofte forekommer i vekstpunkter. Eldre, forvedete celler blir derimot holdt fast sammen. I dette tilfelle består midtlamellen av kalsiumpektat som har fast konsistens, og som sammen med ligninet gir fibrene fasthet.

Fysiologisk sett spiller den en viktig rolle for cellenes permeabilitet, og små planters vannhusholdning. På grunn av frie karboksylgrupper er pektinstoff meget hydrofilt, og sveller mere enn de andre av virkets bestanddeler. Pektinstoffer har således stor betydning for trevirkets fysiske egenskaper. FREY-WYSSLING (1943) prøver å forklare trevirkets svellingsanisotropi ut fra pektinstoffenes egenskaper og fordeling i celleveggen. Midtlamellen er som kjent mest utviklet i radialveggen og det er etter hans mening en av grunnene til at trevirket arbeider ulikt i tangential- og radialretning.

4.4 Lignin

Begrepet lignin betegner polymere, amorfe virkesbestanddeler som ikke hydrolyserer ved innvirkning av syrer. Ved siden av polysakkaridet cellulose, er lignin den viktigste bestanddel av trevirke. Den utgjør for våre viktigste treslag mellom 20 og 30% av vedens tørrstoff.

Det finnes foreløpig ingen tilfredsstillende teknisk anvendelse for lignin, og store mengder går daglig tapt med spillvannet ved cellulosefremstilling. Lignin er med andre ord en uønsket innblanding i trevirket sett fra celluloseindustriens synspunkt. Men derimot i trevirke som blir anvendt som byggemateriale er lignin ønskelig, da det gir trevirket nettopp de søkte egenskaper.

Hva angår ligninets kjemiske konstitusjon er det relativt lite vi vet.

Forskerne HIBBERT (1942), RUSSELL (1947) og andre utførte allsidige undersøkelser over ligninets konstitusjon. Resultatene de har kommet til er vidt forskjellige, og gir ikke noe endelig svar på spørsmålet. Den gamle hypotesen som går ut på at lignin er en aromatisk forbindelse ble nok en gang bekreftet. Videre ble det funnet at ligninet i de forskjellige treslag har vidt forskjellig konstitusjon.

Lignin som forekommer i lauvtrærne er sammensatt av guaiacyl som hovedbestanddel og propan. Lignin som forekommer i bartrærne består av guaiacyl som hovedbestanddel og syringylpropaneheter (HÄGGLUND 1951). Ligninets fysiske egenskaper, samt molekylvekt, tyder på at det ikke består av lange molekyler, slik som cellulose og andre karbohydrater. Det er et amorft stoff.

Lignin i de forvedete cellene kan påvises ved hjelp av fargestoffer. De mest brukte fargestoffer er phloroglucin og anilinsulfat.

4.41 Fordelingen av ligninet i celleveggen

Ved kjemisk foredling av trevirke må en fjerne lignin for å utvinne cellulose. Fordelingen av ligninet i celleveggen har derfor en meget stor praktisk interesse.

FREUDENBERG (1929) har undersøkt ligninets fordeling i celleveggen hos de forskjellige treslag. Han fant at ligninet er skjevt fordelt i celleveggen. Mest lignin ble det funnet i midtlamellen og primærveggen, og minst i sekundærveggen.

BAILEY (1936a og 1936b) kom ved hjelp av "microdissection" til at midtlamell og muligens også primærvegg hos en celle (Pseudotsuga taxifolia) er sammensatt av ca. 71% lignin, 14% pentosaner og 4% cellulose. BAILEY (1936b) fant at forholdet mellom lignin og pentosaninnholdet er ganske konstant. Han mener at dette kan tyde på at pentoser spiller en aktiv rolle ved lignindannelse.

LANGE (1945) tok i bruk en ny kvantitativ undersøkelsesmetode, ultrafiolett mikrospektrografi, og fastslo at hos gran inneholder midtlamellen 60-90% lignin og sekundærveggen 10-12%

Lignende undersøkelser er foretatt for Pinus radiata (WARDROP and BLAND 1958). Også i dette tilfelle ble det funnet at ligninet i celleveggen for det meste er opphopet i området midtlamell - primærvegg.

På grunnlag av de nevnte og andre undersøkelser (STAUDINGER 1942), kan en trekke den generelle slutning at ligninet hos bartrær forekommer rikeligst i midtlamellen og avtar jevnt mot cellelumen.

Hva angår lignifiseringsprosessen kan nevnes at den inntreffer straks etter at cellen er avspaltet fra kambiet. Den begynner i primærveggen og fortsetter derfra videre først til midtlamellen og så til sekundærveggen. Lignifiseringen av sekundærveggen av P. radiata fortsetter helt til celler som ligger i rekke nr. 40-45 fra kambiet. Her avsluttes lignifiseringsprosessen av sekundærveggen, og fortsetter så i tertiærveggen (WARDROP and BLAND l.c.).

4.42 Ligninets fordeling i celler av lauv- og bartrær.

Med hensyn til ligninets fordeling i de enkelte celler og deler av disse er det en viss forskjell mellom bar og lauvtrær. I libriformceller, som utgjør det meste av massen i lauvtrær, er ligninet for det meste å finne i midtlamellen, mens tertiærveggen og sekundærveggen er stort sett ligninfrie. I trakeider av forskjellige bartrær derimot avtar lignininnholdet noenlunde jevnt fra midtlamellen mot cellelumen. Lignende forhold som for trakeider er også funnet for vedkar (FREUDENBERG 1942).

HARLOW (1928) fant at margstråleceller inneholder adskillig mindre lignin enn de andre celler. Lignende resultat er også WARDROP og DADSWALL (1951) kommet til, både når det gjelder parenkymatiske og trakeidale margstråleceller. Forøvrig synes det som parenkymatiske celler har gjennomgående lavere lignininnhold enn de andre typer av celler.

Om fordeling av lignin i celleveggen av tennarved skriver COTÉ m.fl. (1966) at tennarvedfibrene av Picea rubens har et isotropt sjikt med høyt lignininnhold innenfor det ytre lag av sekundærveggen. Den indre del av sekundærveggen viser derimot en jevn fordeling av lignin.

4.43 Lignininnholdet i vår- og sommerved

I vårveden er celleveggene tynnere enn i sommerveden, mens midt-lamellen har omtrent samme tykkelse. Midt-lamellens andel av den totale vedmasse i vårveden er derfor forholdsvis stor. Da midt-lamellen er svært ligninholdig, har dette til følge at vårved relativt sett inneholder mere lignin enn sommerved (RITTER und FLECK 1926, BAILEY 1936).

4.5 Fordeling av polysakkarider i de forskjellige deler av celleveggen

Fordeling av polysakkarider i en sommervedtrakeide av furu fremgår av fig. 9.

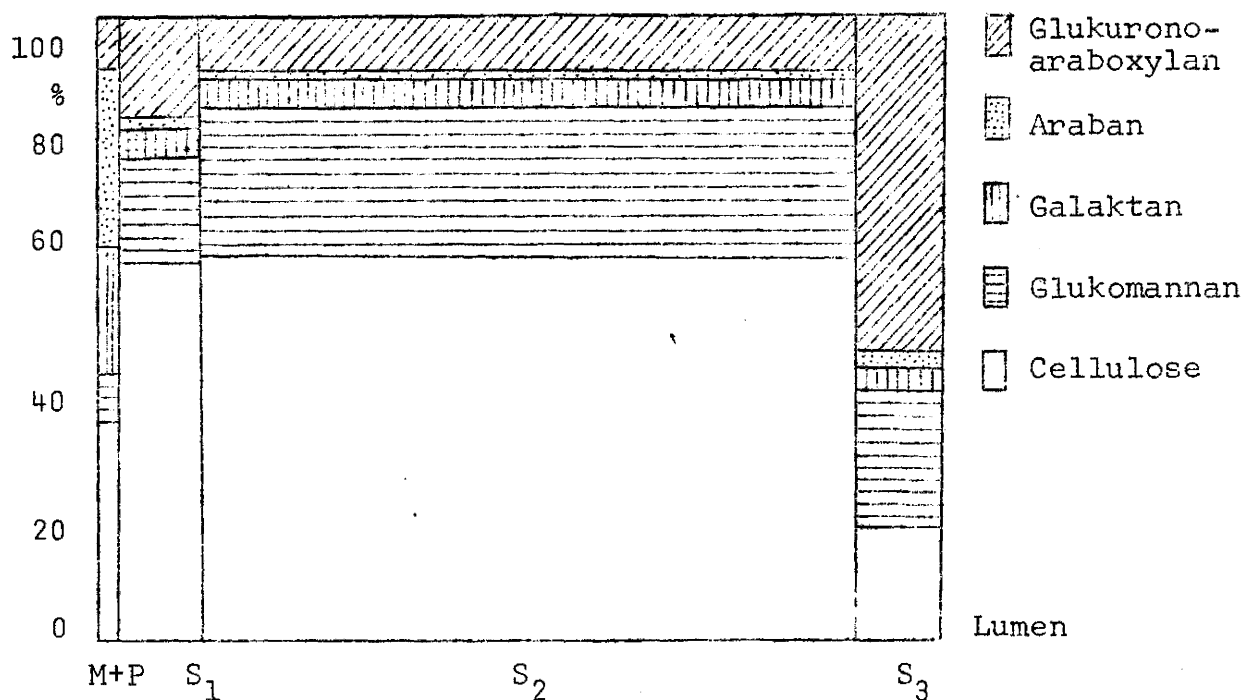


Fig. 9 Fordeling av polysakkarider i sommerved-trakeide av furu. Etter MEIER and WILKIE (1959).

Midtlamellen består hovedsakelig av pektinsubstans. Overgangssjikt, S₁, er rikt på cellulose og inneholder to omtrent like store deler av glukuronoaraboxytan og glukomannan. Den tykke sekundærveggen, S₂, inneholder ved siden av cellulose en betydelig mengde av glukomannan og noe mindre glukuronoaraboxytan enn overgangssjiktet, S₁. I tertiærveggen er glukuronaraban dominerende, den danner over 50% av celleveggmassen. Celluloseinnholdet er derimot meget beskjedent i tertiærveggen sammenlignet med andre deler av celleveggen.

4.6. Kjemisk sammensetning av vår- og sommerved

En vesentlig forskjell i oppbygning av vår- og sommervedceller finner en i tykkelsen av sekundærveggen. Den er alltid tynnere hos vårved enn i sommerved. Dette har også konsekvenser for den kjemiske sammensetning av disse to vedtyper.

Som tidligere påpekt, er S_2 -sjiktet rikere på glukomannan enn på glukuronoaraboxylyan. Da S_2 -sjiktet er relativt tynt hos vårvedceller kan en vente at vårved vil inneholde mindre glukomannan og mere glukuronoaraboxylyan enn sommerved. At dette er tilfelle bekrefter bl.a. undersøkelser av MEIER and WILKIE (1959), se tab. 9.

Tab. 9 Prosentisk innhold av polysakkarider i vår- og sommervedtrakeider av furu. Etter EMIER und WILKIE (1959).

Polysakkarid	Vårved	Sommerved
Cellulose	54,8	55,5
Galaktan	6,8	4,3
Glukomannan	19,6	24,8
Araban.....	1,8	1,3
Glukuronoaraboxylyan	17,0	14,1

RITTER und FLECK (1926) fant hos en rekke amerikanske treslag at innholdet av holocellulose i sommerveden var større enn i vårveden. Lignininholdet derimot, var større i vår- enn i sommerveden. Dette kan en forklare ved fordeling av cellulose og lignin i de forskjellige deler av cellene. Innholdet av lignin og cellulose er relativt sett det samme i vår- og sommervedceller. Men da midtlamellen utgjør en større prosentisk del hos vår- enn hos sommerved, er følgelig lignininholdet i vårveden tilsvarende høyere. Det motsatte gjelder for cellulosen.

HATA (1950) undersøkte den kjemiske sammensetning av vår- og sommerved hos Pinus densiflora, og fant følgende:

- Sommerved inneholder mere cellulose enn vårved
- Innholdet av lignin er større i vår- enn i sommerved (regnet i % av vedens tørrvekt)

- Vårved inneholder mere pentosaner og mindre mannan enn sommerved.
- Det oppløses prosentvis mere vår- enn sommerved i de vanlige oppløsningsmidler: vann, 1% NaOH og blanding av alkohol og bensol.
- Vårved inneholder mere aske enn sommerved.

Den kjemiske sammensetning av vår- og sommerved av furu er vist i tab. 10.

Tab. 10 Sammensetning av vår- og sommerved hos furu, Pinus silvestris. Etter HÄGGLUND och JOHNSON (1926).

Bestanddel	Vårved	Sommerved
Lignin (i % av G ₀)	28,45	28,45
Eterekstrakt "	0,76	0,62
Methoxyl "	4,66	4,92
Pentosaner "	7,58	6,77
Aske "	0,33	0,29

Det er her ikke påvist forskjell i lignininnholdet hos vår- og sommerved. Innholdet av pentosaner, ekstrakt og aske er større hos vår- enn hos sommerved.

For celluloseindustrien er det av interesse å vite hvordan celluloseutbyttet av vår- og sommerved varierer med de forskjellige fremstillingsprosesser. HÄGGLUND och JOHNSON (1926) utførte kokeforsøk med furu og fant at vår og sommerved oppfører seg meget likt under koking. Vårved gir ca. 2% større utbytte dersom en bruker kokevæske med lav konsentrasjon av hydrogenjoner (stort kalsiuminnhold) og lang koketid (Serie III). Ellers viser vårved bare ubetydelig større masseutbytte, se tab. 11.

Tab. 11 Kokeforsøk med vår- og sommerved av furu.
(HÄGGLUND och JOHNSON 1926).

Vedtype:	Utbytte g/100 g ved	Pento- saner %	Lignin i km ved %	Rivlengde i km ved 96 ^o SR	False- tall
<u>Koketid 17 t. Serie I:</u>					
Vårved	51,3	4,46	2,96	4,48	1,030
Sommerved	51,0	4,61	3,34	5,21	913
<u>Koketid 16 t. Serie II:</u>					
Vårved	52,5	3,87	7,40	5,94	-
Sommerved	52,2	4,34	6,91	6,26	1,488
<u>Koketid 21.5 t. Serie III:</u>					
Vårved	50,0	4,30	1,01	5,40	1,336
Sommerved	47,9	4,12	0,83	6,10	947

Massen av vår- og sommerved fremstilt ved en bestemt kokeserie viser omtrent samme innhold av pentosaner og lignin. Når det gjelder styrkeegenskaper er det en betydelig forskjell mellom disse to massetyper. Massen av sommerved gir papir med større rivstyrke, mens falsetall viser at vårvedfibrene er mere elastiske enn sommervedfibrene.

5 EKSTRAKTSTOFFER

5.1 Generelt

Begrepet ekstraktstoffer er en felles betegnelse for en rekke kjemiske forbindelser som forekommer i trevirke og som kan ekstraheres (utvinnes) ved hjelp av vann, alkohol, eter eller en svak alkalisk oppløsning (f.eks. 0,5% natronlut).

Gjennom hundreder av år var trevirke en viktig kilde for utvinning av forskjellige kjemikalier. En brukte ekstraktstoffer av forskjellige trær og planter, uten å vite hva de egentlig besto av. Imidlertid visste en av erfaring hvordan de virket. Ekstraktstoffer av bark og ved har dannet grunnlag for fremstilling av garveekstrakter, farger, medikamenter o.s.v. Også i dag spiller de naturlige garveekstrakter en viktig rolle til tross for at det finnes syntetiske stoffer med liknende virkning.

Etter sin kjemiske natur er ekstraktstoffer polyfenoler (aromatiske forbindelser som har en eller flere fenoliske hydroksylgrupper). Mange av disse er meget giftige for sopp og insekter, og noen av dem kan også være skadelige for mennesker som håndterer virket. De kan bl.a. forårsake åndedrettsirritasjoner og hudbetennelser.

Vedens varighet står i nær sammenheng med dens kjemiske oppbygging. Det kan være stor forskjell mellom de forskjellige treslag og vedtyper i så henseende. Hos ett og samme treslag er vanligvis kjerneveden mer varig enn yteveden. Fordi trevirke er et organisk materiale, angripes det lett av insekter og det destrueres sterkt under ugunstige forhold. Det som gjør at enkelte treslag og vedtyper er mer varige enn andre, skyldes hovedsakelig virkets innhold av enkelte spesielle stoffer eller stoffgrupper. Det kan være innleiring av uorganiske stoffer i cellelumen, som f.eks. kalsium og silicium, eller det kan være innhold av kompliserte organiske forbindelser, hovedsakelig fenoler og fenolderivater. Da mange av disse stoffene lett kan ekstraheres av veden, kalles de, som tidligere nevnt, for ekstraktstoffer. Det finnes imidlertid relativt lite av disse i trevirke. Det kan dreie seg om 10% av vedens tørrvekt. Men ikke desto mindre kan de sette sterkt preg på virkets fysiske karakter som f.eks. lukt og farge. Også vedens mekaniske egenskaper, så som hardhet, styrke, svelling og krymping kan være sterkt påvirket (LUXFORD 1931, NARAYANAMURTI 1957).

Det er først i de siste 20,30 år at ekstraktstoffene er blitt gjenstand for nærmere undersøkelser, bl.a. p.g.a. de tekniske vanskeligheter som oppsto i forbindelse med cellulosekoking (bl.a. tanninskader). De resultater ekstraktstoffkjemien er kommet frem til, har i dag krav på atskillig videre interesse, ikke minst i forbindelse med den biologiske forskning.

Det må nå erkjennes at trevirke ikke bare er cellulose og lignin. Det er faktisk en "gullgrube" hvor man kan finne en rekke viktige organiske stoffgrupper.

Det har lenge vært kjent at ekstraktstoffene kan påvirke trevirkets varighet. Det er påvist at selv små mengder av enkelte ekstraktstoffer, 0,05% eller mindre, kan gjøre treverket meget motstandsdyktig mot visse sopp- og insektangrep (ERDTMAN 1939, RENNERFELT 1956, RUDMAN and DA COSTA 1959).

Av stoffer som er effektive mot destruksjonssopper, kan nevnes stilbener (f.eks. pinosylvin i slekten furu (Pinus), resveratol i slekten eucalyptus, tropoloner (f.eks. thujapliciner i Thuja plicata, nootkatin i arten Cham.nootkatensis, og trepenoid-syre (f.eks. chamik- og isochamik-syre i Chamaecyparis-arter).

De enkelte treslagenes evne til å motstå termittangrep kan skyldes forskjellige stoffer (WOLCOTT 1953). Det kan være tectoguinon og lapachol som finnes i Tectona grandis, stilbener (f.eks. pinosylvin i arten Pinus og pterostilben i Pterocarpus soyauxii, chlorophorin i Chlorophora excelsa), flavonioder (dihydroquercetin i Pseudotsuga taxifolia og pomiferin i Maclura pomifera) og terpensyre (citronellisyre i Callistris glauca).

Det er mange komponenter av ekstraktstoffer som ennå ikke er grundig undersøkt, og en vet lite om hvordan de virker og hva de betyr for vedens varighet.

Hos ett og samme treslag er den kvalitative sammensetning av ekstraktstoffer temmelig konstant. Derimot kan totalinnholdet variere betydelig både fra treslag til treslag, og fra tre til tre innen samme treslag. Også i stammen vil en finne variasjoner fra bark mot marg og fra rot mot topp. Av variasjonsårsaker kan nevnes voksestedets jordbunns- og klimaforhold (SANDERMANN m. fl. 1960) og breddegrad. Forflytting og planting av skogstrær utenom deres naturlige utbredelsesområde kan således føre til en vesentlig endring i vedens mikrokjemiske sammensetning. Det kan være en ulempe, og i hvert fall et moment som en bør være oppmerksom på.

Det australske treslag Eucalyptus camaldulensis er kjent for å ha en meget varig ved. Men det viser ikke lengder de samme gode egenskaper når det vokser i plantasjer i Australia eller i andre verdensdeler. Forsøk med noen andre treslag viser et liknende resultat (HILLIS 1962).

Ekstraktstoffenes betydning for skogtrærnes sunnhetstilstand, er ikke på noen måte klarlagt. Men forholdene er forholdsvis grundig undersøkt hos enkelte frukttrær og hos en rekke jordbruksvekster. Disse resultater er uten tvil meget interessante også for skogbruket. Det må være tillatt å anta at skogtrærne stort sett reagerer på samme måte som andre treaktige planter. Det er påvist at et høyt innhold av ekstraktstoffer, særlig enkelte polyfenoler, øker resistensen mot sykdommer hos eple- og pæretrær (KIRKHAM 1957), og også hos poteter (VALLE 1957), tobakkplanter (THRESH 1956) og mange andre vekster.

Det er meget sannsynlig at polyfenoler og andre bestanddeler av ekstraktstoffer også spiller en meget viktig rolle for skogstrærnes sunnhetstilstand. I den moderne skogskjøtsel foretar man ofte inngrep som går mot naturens egen utvikling. Dette kan muligens i det lange løp føre til en endring av vedens kjemiske sammensetning og det kan igjen få alvorlige følger for trærnes naturlige resistens over for råte osv.

Det forhold at ekstraktstoffinnholdet til en viss grad kan endres med menneskenes inngrep må også kunne utnyttes til det beste for skogbruket. Det er funnet at variasjonen i ekstraktstoffinnholdet kan skyldes treets arveanlegg (HILLIS 1962). Dette er kanskje et moment en bør ta med i betraktning i forbindelse med vekstforedlingsarbeidet. Ved heldige kryssninger og utvalg kan en kanskje komme fram til treraser som står bedre mot skogsråte, og som hva virke angår har større varighet enn det materiale vi nå nytter.

5.2 Garvestoffer.

Med garvestoffer forstås vanligvis de plantebestanddeler som brukes for garving. Kjemisk sett er naturlige garvestoffer kompliserte og uensartede. De består bl.a. av polyfenoler som er lettoppløselige i vann og organiske oppløsninger, alkohol og eter. Garvestoffer danner kolloid eller semikolloid oppløsning, som felles ved tilsetning av eggehvitestoffer. Dette er da prinsippet ved garving. Den rødbrune farge på kjerneved og bark kan også skyldes oksyderte garvestoffer.

Fargen i lagret last skyldes flobofener (oksyderte garvestoffer). Garvestoffer forekommer i nesten alle treslag. Særlig garvestoffholdig er barken i enkelte lauvtrær.

I barken av eukalyptus (Eucalyptus astringens) finnes det 40-50% garvestoffer, og i barken av akasie (Acacia mollissima) 35-40%. Det sydamerikanske treslag quebracho (Schinopsis balansae) viser i kjerneveden 20-25% garvestoffer (HASLAM 1966). Av europeiske treslag er ekte kastanje (Castanea sativa) og eik (Quercus sp.) mest kjente som garvetrær.

Kjerneveden av eik (Quercus pendunculata) inneholder i alminnelighet 5-10 % garvestoffer, splintveden sjelden over 1 % og barken hele 20 %. Barken av ekte kastanje har 10-15 % garvestoffer, veden mindre enn 5 %, og det er ingen forskjell mellom kjerne- og splintved i så måte. Både bark og ved av de forskjellige treslag er, selv i dag når en kjenner kunstige garvemidler, et viktig råstoff for utvinning av garveekstrakter.

Bartrærne har gjennomgående mindre garvestoffer i stammeved og greiner enn lauvtrærne. Hva barken angår er den også hos enkelte bartrær rikelig forsynt med garvestoffer. Hos gran inneholder stammeved under 0,2 % garvestoffer, barken derimot 6-15 %. Dette er bare ubetydelig mindre enn hva en finner i eikebarken. Granbarken var derfor tidligere meget anvendt som garvemiddel (SANDMO 1948).

Garvestoffer er som nevnt sammensatt av forskjellige fenoler. Disse er lett oppløselig allerede i kaldt vann. Dette fører i enkelte tilfeller til store ulemper. Ved fløting av ubarket grantømmer oppløses enkelte fenolholdige stoffer i barken, og trenger inn i veden.

For trevirke som skal anvendes til cellulose er dette meget uheldig. Disse stoffene vil nemlig reagere med ligninet under oppvarmingen, og forårsake at dette ikke løses ut ved sulfittkokingen. På den annen side er garvesyrer og fenoler gode konserveringsmidler, og har innflytelse på verkets varighet.

5.3. Kvae - harpiks, terpentintin

5.31. Generelt

Kvae eller balsam er et klebrig, tungtflytende plantesekret, eller rettere sagt en oppløsning av harpiks i terpentinolje. I praksis blir disse to begrepene, kvae og harpiks, ofte brukt om hverandre, noe som ikke er helt riktig.

Harpiks betegner en bestemt gruppe kjemiske stoffer, mens en med kvae forstås både harpiks og en rekke andre stoffer som er oppløselige i terpentinolje.

En kan skille mellom fysiologisk og patologisk kvae. Fysiologisk kvae er en normal bestanddel i trevirke. Den er avleiret i harpiksganger, vedparenkymceller og til dels også trakeider, men ikke i de trakeidale margstråleceller.

Patologisk kvae dannes på grunn av mekaniske skader på treet. Ved beskadigelse av splintved eller bark åpnes harpiksgangene og kvaeholdet strømmer ut. Det begynner da en kvaedannelse som vanligvis vedvarer i lengre tid.

Dette utnytter en ved innsamling av kvae på stående trær. Intensiv kvaeutsondring kan en også framelske ved hjelp av pirrende kjemiske midler. I USA og Tyskland brukes saltsyre og svovelsyre for dette formål. Ifølge SANDERMANN (1956) inneholder patologisk kvae 20-25% terpentin.

Av treslag som egner seg for kvaehinnnsamling har slekten Pinus størst interesse. I middelhavslandene Frankrike, Spania og Portugal samler en inn kvae på strandfuru (Pinus maritima) som er en av de beste kvaefuruartene i Europa. Den gir 1,5 - 2 l kvae pr. tre og år.

De amerikanske Pinus-artene, Pinus palustris og Pinus caribaea utsondrer i gjennomsnitt over 4 l kvae pr. tre og år. I Østerrike utvinnes en kvae av svartfuru (Pinus nigra), og til dels også av lerk (Larix europea). Lerkekvae er meget fin og anvendes i medisinen. Den er kjent under navn "Venetiansk terpentin".

Finest av alle kvaearter er "Kanadabalsam". Den finnes i små, oppsvulmede barkpartier eller såkalte harpiksbuler av balsamgran (Abies balsamea). Kanadabalsam anvendes bl.a. i optisk industri, og til innlegging av mikroskopipreparater.

Kvae som utvinnes av de forskjellige furuartene er et viktig industriråstoff. Det framstilles kamfer, celluloid, lakk, fenniss, linoleum m.v.

5.32 Harpiks

Den kvae som strømmet ut fra sårfaltene hos de forskjellige bartrær er, fordi den inneholder 30-60% terpentinolje, en forholdsvis lettflytende masse. I fri luft fordamper flyktige oljer, og de igjenværende stoffer, hovedsakelig harpikssyrer, oksyderer og danner en hard og sprø masse (harpiks).

Hos bartrær består harpiks hovedsakelig av harpikssyrer, $C_{20}H_{30}O_2$. Den får ved oppvarming en gulbrun farge og blir en temmelig sprø masse som kalles kolofonium. Hovedbestanddelen i kolofonium er abietinsyre ($C_{20}H_{30}O_2$), som er et isomer med harpikssyrer. Ved lengre koking av harpikssyrer med NaOH og KOH dannes harpikssåpe.

Ved celluloseframstilling av furu etter sulfatmetoden flyter harpikssåpe på overflaten av svantlu, og ved tilsetning av syre får en såkalt tallolje. Dette er en blanding av harpiks, fettsyrer og plantesteriner. Den kan brukes etter forbehandling som impregneringsmiddel (påstryking).

Av trevirket utvinnes en harpiks ved hjelp av alkohol, eter, kloroform eller et annet organisk oppløsningsmiddel. Disse oppløser imidlertid også en del andre lettoppløselige virkestoffer som f.eks. fett, sukker og til dels også garvestoffer og lignin.

BERGSTRØM och WESSLEN (1915) fant følgende mengder av råharpiks og fett i alkoholeter-ekstrakt av gran og furu:

Alkohol-eter-ekstrakt av stammeved fra:	% av virkets tørrvekt		Terpentinolje i % av ekstrakt
	Harpiks fett	Terpentin olje	
Furu	6,0	0,35	5,5
Gran	2,3	0,05	2,1

Furu inneholder betydelig mere alkohol-eter-ekstrakt enn gran. Ekstraktinnholdet kan imidlertid variere vidt selv for et og samme treslag, avhengig av voksested, treets alder m.m. Det kan også være store variasjoner i ekstraktinnholdet i de forskjellige deler av stammen.

Fordeling av råharpiks i en furustamme framgår av fig. 10.

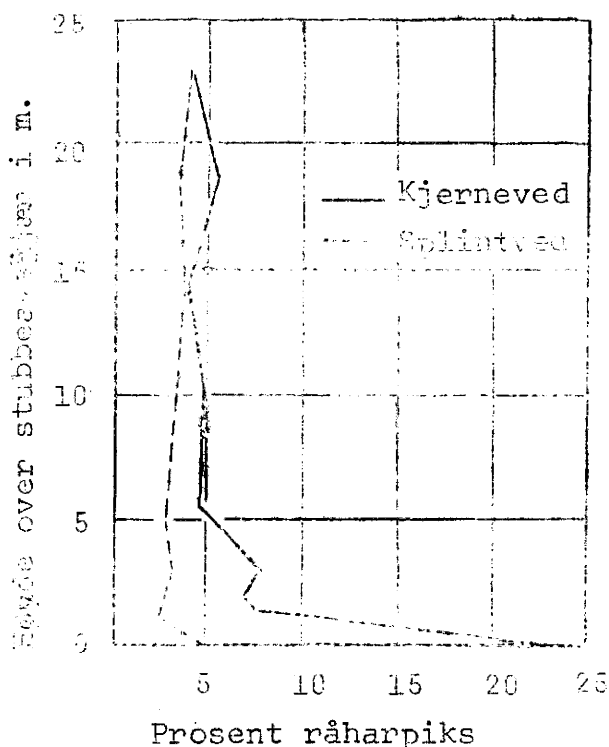


Fig. 10 Fordeling av råharpiks i furustammen: lengderetning Etter ZANKOFF (1943).

Kjernen inneholder gjennomgående mere råharpiks enn splintveden. Ved stubbeavskjær utgjør kvaen i kjernen hele 20% av trevirkets tørrvekt og avtar sterkt med høyden til ca. 2 m. Høyere oppe i stammen er kvaeinholdet noenlunde konstant. Hos gran og andre harpiksførende treslag er det ikke så stor forskjell i kvaeinholdet mellom kjerne- og splintved som hos furu. Dessuten er kvaen fordelt noenlunde jevnt over hele treets lengde.

5.33 Eteriske oljer

Terpentinolje er en blanding av sykliske karbohydrater som er kjent under navnet terpener. De viktigste blant disse er pinen, sylvestren (dipenten) og limonen. Det er kvelstoffrie forbindelser som har ens prosentisk sammensetning, som oftest $C_{10}H_{16}$.

I terpentinolje av gran og furu finnes alle tre nevnte terpener i forskjellig blanding. I følge HÄGGLUND (1951) består terpentinolje av gran og furu av 15-30% pinen, 25-30% limonen og 15-20% sylvestren.

Terpentinolje brukes ved framstilling av skokrem, bonevoks og som oppløsningsmiddel i lakk og fargeindustrien. Den danner og å et viktig utgangsmateriale ved tilvirkning av syntetisk kamfer.

Kamferolje forekommer i kamfertre, Cinnamomum camphora. Dette treslag vokser i China, Japan og Formosa. Det er også plantet i Middelhavslandene. Av 100 kg tørr flis av kamfertre kan en få ca. 5 kg kamferolje. Kamfer anvendes i medisinen, og brukes ved fremstilling av celluloid og sprengstoffer.

5.4 Voks

Voks er et fettliknende stoff som består av phytosteriner. Dette er estere av høyere fettsyrer og høymolekylære, enverdige alkoholer. Ved fremstilling av sulfatcellulose blir voksen igjen i talloljen sammen med fettstoffer og harpiks.

5.5 Fettstoffer

Fettstoffer er estere av høyere fettsyrer og glyserin. De kan forekomme i veden som et fast stoff (fett) og som væske, fettolje. Forskjellen mellom fett og olje beror hovedsakelig på smeltepunktet. Fettstoffer er sammensatt av forskjellige fettsyrer. Mengden og sammensetningen varierer med treslag og vekst-

klima, m.m. De mest vanlige fettsyrer er palmitin, olein, og linolinsyre. De forekommer både hos bar og lauvtrær, men dog i forskjellige mengder. Hos enkelte treslag kan fettinnholdet være særlig høyt. I Tyskland er vår vanlige furu, Pinus silvestris, også kjent som "nordischer Ölbaum". Den kan inneholde opp til 7% fettstoff i veden. Ved fremstilling av cellulose etter sulfatprosesser blir fettstoffene oppløst, og danner sammen med harpiksstoffer hovedbestanddelen av den såkalte tallolje.

5.51 Fettinnholdet hos stående trær og variasjon med årstidene

LIESE (1950) påviste hos lind, Tilia parvifolia, 13,3% fett.

Hos trær på rot kan fettinnholdet variere sterkt med årstidene. Som regel finner en mere fett hos vinter- enn sommerhogd virke.

ARRHENIUS (1942) fant f.eks. hos sommeravvirket furu fra 1,3% - 3,5% fett og hos vinteravvirket fra 3,3 - 6,3%. Av andre treslag som ARRHENIUS (l.c.) undersøkte viste lind, bjørk, selje, osp, rogn og or relativt større variasjon med årstidene enn lønn, eik, alm og ask, se tab. 12.

Tab. 12 Variasjon i ekstraherbart fettstoff hos de forskjellige treslag med hogsttiden. Etter ARRHENIUS (1942).

	Hogsttid					
	Jan.	Mars	Mai	Juli	Sept.	Okt.
Eik	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
Lønn	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
Rogn	0,9	0,9	0,4	0,4	0,3	0,5
Or	0,8	0,8	0,5	0,5	0,3	0,5
Alm	0,6	0,5	0,5	0,5	0,3	0,7
Ask	0,6	0,6	0,4	0,3	0,3	0,5
Osp	1,3	1,2	1,2	1,2	1,0	-
Bjørk	1,6	1,5	1,0	0,9	0,5	1,4
Selje	1,3	1,4	0,9	1,0	1,0	0,8
Lind	5,2	7,2	6,0	6,2	3,5	4,9

For bjørk, osp, gran, lønn og eik er endringene i fettinnholdet med årstidene vist på fig. 11.

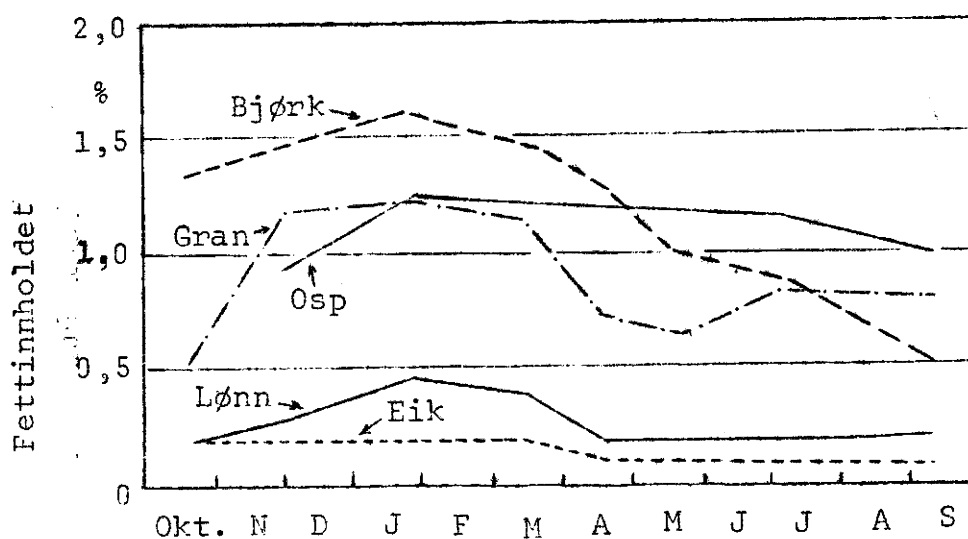


Fig. 11 Den sesongmessige variasjon i fettinnholdet hos gran, bjørk, eik, lønn og osp. Etter ARRHENIUS (1942).

Ved siden av de årlige variasjoner må en regne med at det er stor variasjon i fettinnholdet mellom trærne og i de forskjellige stammedeler. En detaljert undersøkelse av GÄUMANN (1935) viser at bøk (*Fagus silvatica*) inneholder i ytre stammedeler ca. 0,15% fett og indre stammedeler ca. 0,12%, mens stammebark har i gjennomsnitt 1,1 - 1,3% fett. Variasjon i fettstoffinnholdet i barken og veden med årstidene fremgår av fig. 12.

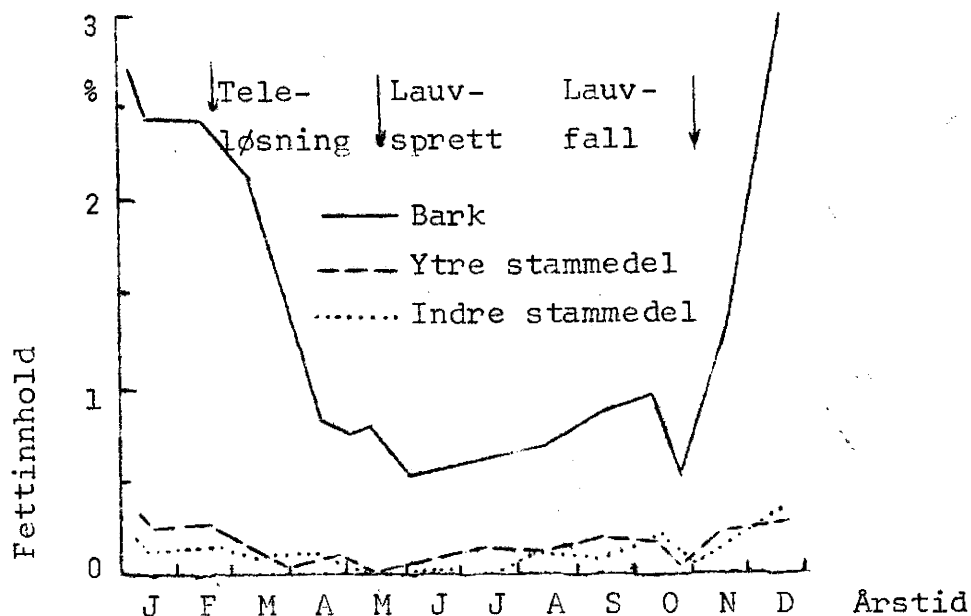


Fig. 12 Den sesongmessige variasjon i fettinnholdet hos bøk. (GÄUMANN 1935).

Både relativt og absolutt sett viser barken størst variasjon i fettinnholdet med årstidene. Barkens fettinnhold minker sterkt om våren etter opphevelsen av frost og til lauvsprett. Fra da av og utover sommeren er det lite variasjon. Men etter lauvfall (oktober/november) er det en sterk stigning i fettinnholdet i barken. I løpet av kort tid stiger det fra ca. 0,3 til 3%.

Fettinnholdet i stammeveden er lavest ved lauvsprett og lauvfall. Grenved inneholder i gjennomsnitt 0,1% fett og bark 1,1%. Dette er adskillig mindre enn hos tilsvarende deler av stammen. Den sesongmessige variasjon i fettinnholdet i grenene er mere uregelmessig enn hos stammen, se fig. 13.

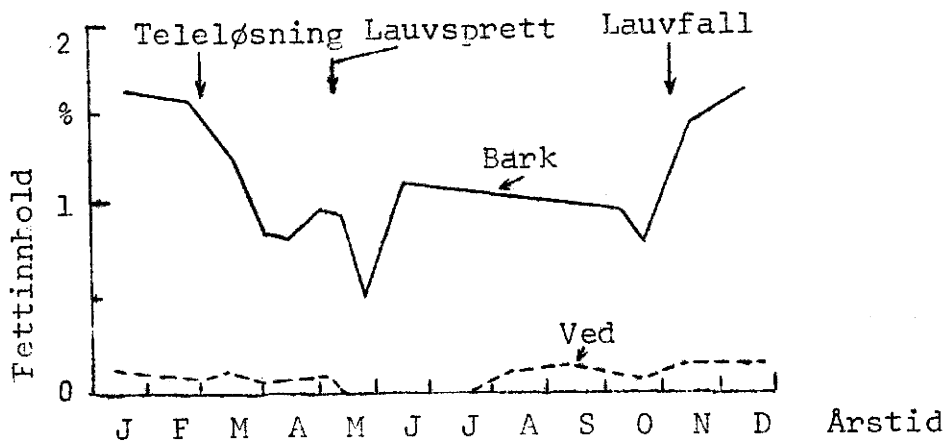


Fig. 13 Variasjon i fettinnholdet i bøkekvist i løpet av året. (GÄUMANN 1935).

Enda lavere enn i grener er fettinnholdet i røttene. Rotveden inneholder i gjennomsnitt 0,13% og barken 0,35% fett. Den sesongmessige variasjon hos røttene er noe forskjellig fra stamme og grener, se fig. 14. Dette mener GÄUMANN (l.c.) skyldes at røttene har en vekstrytme som er forskjellig fra stamme og grener.

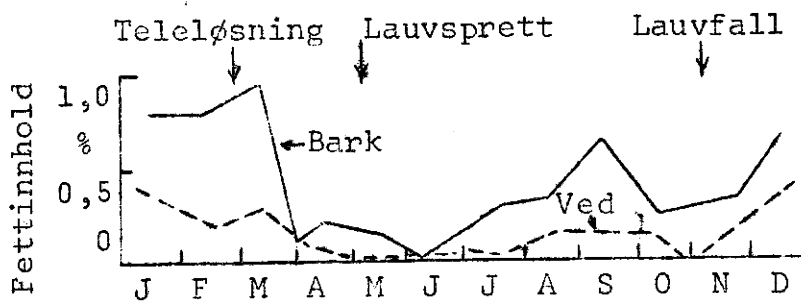


Fig. 14 Variasjon i fettinnholdet i røttene av bøk i løpet av året (GÄUMANN 1935).

Ifølge GÄUMANN (l.c.) er det lite sannsynlig at fett kan omdannes tilbake til stivelse (ALFRED FISCHER's teori). Han har nemlig funnet at stivelsesinnholdet ikke øker i den tiden fettinnholdet avtar. Fettet blir ifølge GÄUMANN (l.c.) brukt opp som åndingsenergi.

5.6 Stivelse

Stivelse er en blanding av polysakkarider av forskjellig polymerisasjonsgrad. Ved behandling med kokende vann kan den deles i to fraksjoner, amylose(10-20%) og amylopektin (80-90%).

Amylose er lettoppløselig. Molekylet består av 60-300 glukose-rester (HART and SCHUETZ 1959). Men molekylene er ikke lange, de er sterkt forgrenet og derfor meget korte. Lengden kan variere fra 24-30 glukoserester.

5.61 Stivelsesinnholdet og variasjon med årstidene m.m.

Stivelse hører med til plantens reserve-næringsstoffer. Det finnes derfor først og fremst i levende cellevev, margstråler, vedparenkym og kambium. Hos enkelte lauvtreslag kan stivelsesinnholdet i yteveden være ganske stort, mens det er forholdsvis lite av dette stoff en finner hos bartrær.

Ifølge DURST (1959) har bøk og bjørk ca. 1% stivelse i yteveden, or og eik 1-2%, ask ca. 3% og alm 3-7%. Kjerneveden mangler stivelse.

Stivelsesinnholdet varierer med årstidene. Det brukes opp ved begynnelsen av vekstperioden, men det dannes nye reserver i løpet av sommeren. Særlig lavt innhold av stivelse i stammen finner en i frøårene (GÄUMANN 1935). Kulde kan bevirke at stivelsesinnholdet avtar. Det omdannes da til sukker. Sukkeroppløsning har et lavere frysepunkt, og beskytter trærne mot frostskafer.

5.7 Fargestoffer

Fargestoffer har forskjellig kjemisk struktur. Det kan være ketoner, kinoner, hydrokinoner, flavoner eller andre stoffer. Det er vanligvis amorfe forbindelser som ligner på garvestoffer. Fargestoffer gjennomtrenger cellulosen og ligninet eller de er adsorbert på overflaten av cellulose mikrofibriller. Teknisk utnyttelse av naturlige fargestoffer spiller fortsatt en viktig rolle. Treslag som egner seg til dette bruk er: blåtre (Haematoxylon campechianum L.), rødtrær (f.eks. pernambuk- og sappantre), ekte gultre (Chlorophora tinctoria Gand.) og rødsandeltré (Pterocarpus santalinus L.). Kjerneved av blåtre inneholder hæmatoxylin (antagelig som glukosid) som ved oksydasjon omdannes til hæmatein. Hæmatein ble tidligere brukt i ullvareindustrien for produksjon av sorte og fiolefargete varer. I dag nyttes hæmatein for farging av mikroskopiske preparater. Brasilin og brasilein som utvinnes av rødtre er en rødfarge, og morin og moringarvesyre av gultre er en gulfarge som brukes for farging av ull (gul, oliven og kaki).

Sandeltré inneholder santal, santalin, pterocarpin og hemoptero-carpin. Disse anvendes sammen med andre fargestoffer til rødfarge som brukes for farging av ull og i trykkerier.

5.8 Alkaloider

Alkaloider er organiske baser. De kan danne salter (estere) med forskjellige organiske syrer. Alkaloider inneholder vanligvis nitrogen og ofte også fosfor og svovel. Alkaloider kan forekomme i små mengder i mange forskjellige treslag. Oftest og i store mengder forekommer de i enkelte tropiske treslag. Alkaloider er meget giftige, og beskytter trevirket mot sopp- og insektangrep. Kjente alkaloider som utvinnes ved ekstraksjon av forskjellige jordbruksvekster er: morfin, atropin, nikotin, kokain.

De har en spesiell virkning på sentralnervesystemet. Mange alkaloider, som f.eks. stryknin og brucin i veden av stryknintre (Stryknos nux vomica) taxin i veden av bærhind (Taxus baccata) og i kokobolotre (Dalbergia retusa) kan forårsake døden hos de fleste dyreorganismer og mennesker. En av de viktigste alkaloider er berberin. Den forekommer rikelig i berberis (Berberis vulgaris) og kolumbotre (Coscinium fenestratum). Stoffet berberin anvendes i lær-, ullvare-, og frageindustrien og i medisinen.

5.9 Gummu (kautsjuk)

Noen trær inneholder hvit plantesaft, såkalt melkesaft eller latex. Latex er en emulsjon av fine gummidråper. Den tappes i alminnelighet ved at det blir skåret snitt i barken på samme måte som man gjør ved innsamlig av kvae. Den oppsamlede saft bringes ved hjelp av syrer til å koagulere og presses så til råg.

Det finnes i alt ca. 50 forskjellige gummitrearter som alle hører med til slekten Havea. Viktigste av disse er parakautsjuk-treet (Havea brasiliensis). Det vokser vilt i Amasonasområdet. Brasil hadde monopol på produksjon av gummi til det i 1876 ble smuglet ut frø av Havea brasiliensis, hvormed de britiske plantasjer i Sørøst-Asia ble grunnlagt. I dag dyrkes trær av slekten Havea på plantasjer rundt om i hele verden.

Fra et tre får man daglig ca. 7 g latex. I 100 g latex finnes 30-35 g K, 1,5 g quebrachit, 0,34 g protein, 0,25 g sukker og 0,53 g aske, resten er vann.

Ved behandling av gummi med svovel og oppvarming til 120° - 170°C (vulkanisering) blir gummien mindre klebrig og mere seig.

Vulkanisering ble oppfunnet av Goodyear Charles 1839, og muliggjorde den allsidige anvendelse av gummi. Prinsippet brukes ved produksjon av gummi for bildekk o.l. Syntetisk gummi ble første gang framstilt i 1909. I 1937 var verdensproduksjonen av naturgummi ca. 1,3 mill. tonn, syntetisk gummi 0,3 mill. tonn.

Gummi betegner også ikke krystallinske, gjennomsiktige stoffer som stammer fra planteriket og sveller i vann. Slike stoffer finnes i små mengder hos mange forskjellige lauvtreslag, skog- og frukttrær. Viktigst er arabisk gummi som utvinnes av en akasieart. Stoffet brukes som klister m.m.

6 PROTEINSTOFFER

Proteinstoffer er bygget opp av aminosyrer. De er viktige bestanddeler av plasma, dvs. levende substans, og kalles derfor proteiner (protus = først, opprinnelig). En elementæranalyse av de viktigste planteproteiner viser at de består av 51-55% C, 7% H, 15-19% N, 0,4-2,5% S og 20-30% O (DURST 1953). Noen proteinstoffer kan også inneholde fosfor. Protein innholdet i trevirke bestemmes på grunnlag av nitrogeninnholdet. Det er gjennomgående mindre proteinstoffer i bar- enn i lauvtrær.

SANDERMANN (1956) fant hos ask 1,3% proteinstoffer, hos alm 1,73% og hos furu 0,83%.

6.1 Proteininnholdet i de forskjellige stammedeler

BECKER (1962) viser at hos bartreslagene, Pinus silvestris, P. palustris, Picea abies og Abies alba, er proteininnholdet størst i de ytre årringer, og det avtar mot stammemidten. Hos Pinus silvestris f.eks. er det funnet at proteininnholdet avtar fra 0,5% - 0,8% i de ytre årringer til 0,25% - 0,30% på grensen mellom kjerne- og yteveden. I kjerneveden ligger proteininnholdet i området mellom 0,20 og 0,30%, se fig. 15.

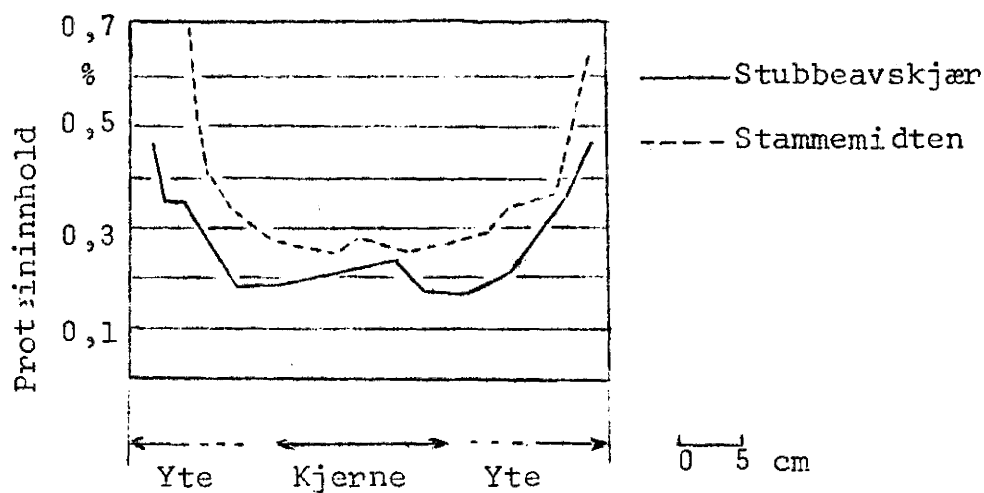


Fig. 15 Fordeling av protein i stammetverrsnitt av furu (P.silvestris). Etter BECKER (1962).

BECKER (l.c.) kunne ikke trekke noen bestemte slutninger når det gjelder variasjon i proteininnhold i stammens lengderetning. Det synes å variere betydelig med hogsttiden, treets alder, voksested m.m. Analysen av et hurtigvoksende furutre (P.palustris viste, i årringene nærmest barken, opp til 1,5% protein.

6.2 Variasjon i proteininnholdet hos vår- og sommerved

Proteininnholdet kan være forskjellig i vår- og sommerved. Således fant BECKER (l.c.) at vårved av Pinus taeda eller palustris inneholder nesten dobbelt så meget protein som sommerved, se fig. 16.

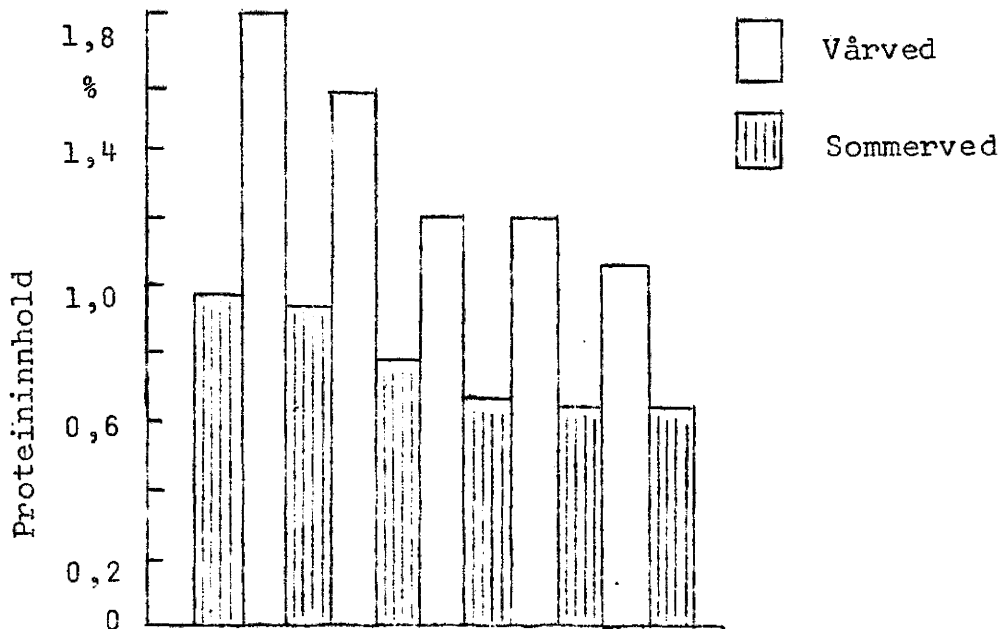


Fig. 16 Proteininnholdet i vår- og sommerved hos Pinus sp. (taeda eller palustris). Prøvene stammer fra et raskt voksende tre og er tatt fra den ytre stammedel. Etter BECKER 1962.

BECKER (l.c.) fant også hos gran noe høyere proteininnhold i vår- enn i sommerveden.

Barken inneholder vanligvis mere protein enn veden, og det kan variere sterkt med årstidene (BROWNING 1963). Proteininnholdet øker mot vinteren. Ifølge JENSEN m.fl. (1949) inneholder bjørkeved gjennomsnittlig 1,9% protein, og barken fra 3,8 til 5,8%.

Proteinstoffer har stor betydning for ernæring av de forskjellige insektlarver, særlig husbukk og anobier.

7 BARK

Barkens kjemiske sammensetning er på mange måter forskjellig fra vedens. Barken inneholder mindre cellulose og lignin og mere ekstraktivestoffer. Celluloseinnholdet i barken ligger som regel under ca. 25% (SEGALL and PURVES 1946). I barken forekommer stoffer som ikke finnes i veden (f.eks. suberin). Det lignin en kan isolere av barken er kjemisk sett forskjellig fra lignin i veden. Det er således påvist at barkens lignin har færre metoksy- og karboksylgrupper enn vedens lignin (KURTH 1947).

Aske- og nitrogeninnholdet i barken kan være opp til ti ganger så stor som i veden. Hos barken av bartrær varierer askeinnholdet fra 0,6% til 2,5%, og hos lauvtrær fra 1,5 til 11,0% (SEGALL and PURVES l.c., CHANG and MITCHELL 1955).

Resultatet av en kjemisk analyse av bark hos noen kanadiske treslag framgår av tab. 13.

Tab. 13 Kjemisk sammensetning av bark hos noen kanadiske bartrearter (i % av tørrvekt). Etter CLERMONT and SCHWARTZ (1948).

Treslag	Trærnes alder	Aske	Total ¹⁾ ekst.	Lignin ²⁾	Oppløs. i vann	Oppløs. i 1% NaOH ³⁾	Pento- saner
<u>Abies balsamea</u>	60	2,0	36,2	32,2	26,7	35,3	12,5
<u>Picea mariana</u>	80	2,4	38,7	27,4	32,3	39,2	17,4
<u>Picea glauca</u>	60	3,1	47,7	27,3	41,8	44,0	18,3
<u>Pseudotsuga</u>							
<u>taxifolia</u>	(i)	2,7	16,6	41,5	13,5	29,2	9,5
"	(y)	0,9	42,9	55,5	29,2	44,5	7,4
<u>Tsuga canadensis</u>	(i) 225	1,5	34,1	38,9	28,9	24,1	10,7
"	(y)	1,0	40,2	52,7	30,0	32,7	8,4
<u>Thuja plicata</u>	(i)	2,8	9,3	34,3	5,3	20,1	10,9
"	(y)	0,9	11,5	41,5	6,4	33,6	10,3

(i) = indre del av bark; (y) = ytre del av bark;

1) = Ekstrahert gradvis med alkohol-bensen, alkohol og varmt var

2) = uoppløselig i 72% H₂SO₄.

3) = i % av ekstrahert, vannfri bark.

LITTERATUR:

- ANDERSON, D.B. and KERR, T. 1938. Growth and structure of cotton fiber. Industrial and Engineering Chemistry 30.
- ARRHENIUS, O. 1942. Fettmängdens variationer hos våra träd. Svensk Botanisk Tidskrift 36, 95-99.
- BAILEY, A.J. 1936 a. Lignin in Douglas Fir. Composition of the middle lamella. Industrial and Engineering Chemistry 8, 52-55.
- BAILEY, A.J. 1936 b. Lignin in Douglas Fir. The pentosan content of the middle lamella. Industrial and Engineering Chemistry 8, 389-391.
- BECKER, G. 1962. Über den Eiweiss-Gehalt von Nadelhölzern. Holz als Roh- und Werkstoff. 9, 368-375.
- BERGSTRÖM, H. och WESSELÉN, G. 1915. Om träkolning. Kungl. Boktryckeriet. P.A. Norstedt & Sønner. 338 s.
- BETHGE, P.O. and LINDGREN, B.O. 1962. Composition of Spruce Fat and its Change During Wood Storage. Sv.Pap.Tidn.65, 640-646.
- BROWNING, B.L. 1963. The chemistry of wood. Interscience Publishers. New York. London. 690 s.
- CLERMONT, L.P. and SCHWARTZ, H. 1948. Studies on the Chemical Composition of Bark and its Utilisation for structural Boards. Pulp and Paper Magazine of Canada (49) 7, 90-94.
- COTÉ, W.A. TIMELL, T.E. and ZABEL, R.A. 1966. Distribution of lignin in compression wood of red spruce (Picea rubens Sarg). Holz als Roh- und Werkstoff, 12, 432-438.

- DURST, J. 1953. Anatomie und Chemie des Holzes. Leipzig.
- DURST, J. 1959. Handbuch der Nutzhölzer. Leipzig. 328 s.
- DÖRR, R.E. 1941. Zellstoff und Zellwolle - ein Celluloseproblem. Der Papirfabrikant 39, 267-273.
- ERDTMAN, H. 1939. Die phenolischen Inhaltsstoffe des Kiefernkernholzes, ihre physiologische Bedeutung und hemmende Einwirkung auf die normale Aufschlissbarkeit des Kiefernkernholzes nach dem Sulfitverfahren. Liebig's Annalen der Chemie 539, 116-127.
- ERDTMAN, H. 1949. Heartwood Extractives of Conifers. Their Fungicidal and Insect-Repellent Properties and Taxonomic Interest. Tappi 32, 305-310.
- FREY, P.H. 1959. Über die Einlagerung des Lignins in der Zellwand. Holz als Roh- und Werkstoff, 17, 313-319.
- FREY-WYSSLING, A. 1943. Weitere Untersuchungen über Schwindungsanisotropie des Holzes. Holz als Roh- und Werkstoff. 6, 197-8.
- FREY-WYSSLING, A. 1959. Die Pflanzliche Zellwand. Springer-Verlag 368 s.
- FREUDENBERG, K. 1929. Cellulose (9. Mitteilung über Lignin und Cellulose). Berichte der deutsche chemischen gesellschaft 62, I, 383-386.
- FREUDENBERG, K. MOLTER, H. und DIETRICH, G. 1947. Bereitung von Xylose aus Buchenholz. Bemerkung über Diacetonglucos Chem. Ber. 80, 53-55.

- GÄUMANN, E. 1935. Der Stoffhaushalt der Buche (Fagus silvatica L.) im Laufe eines Jahres. Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft. 44, 157-333.
- GRIFOEN, K.E. 1938. On the origen of lignin in the cell wall. Rec. Trav. Bot. neerl. 35, 322.
- HARLOW, W.H. 1928. Contribution to the chemistry of the plant cell wall. Forestry 24.
- HARLOW, W.H. and WISE, L.E. 1931. Comparison of two methods for preparation of lignin from wood. Industrial and Engineering Chemistry 3, 254-255.
- HART, H. and SCHUETZ, D.R. 1959. A short course in organic chemistry. Houghton Mifflin Company. Boston. 346 s.
- HASLAM, E. 1966. Chemistry of vegetable tannins. Academic press. London and New York. 180 s.
- HATA, K. 1950. On the chemical composition of spring wood and summer wood in "Akamatsu" (Pinus densiflora) wood. J.Japan. Forest. Soc. 32, 257-260.
- HIBBERT, H. 1942. Lignin. Annual Review of Biochemistry 11, 182-202.
- HILLIS, E.W. 1962. Wood Extractives and Their Significance to the Pulp and Paper Industries. Academic Press Inc. 513 s.
- HUSEMANN, E. 1940. Über die Konstitution von Salepmannan. 246. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Journal für praktische Chemie 155, 242.

- HÄGGLUND, E. und JOHNSON, T. 1926. Ueber die chemischen Eigenschaften und den verschiedenen Wert des Früh- und Spätholzes als Rohstoff für die Sulfittzellstofffabrikation. Zellstoff und Papier 7, 49-50.
- HÄGGLUND, E. und LJUNGGREN, S. 1933. Untersuchungen des Rotholzes von Fichte I. Svensk Kemisk Tidskrift 45, 123-129.
- HÄGGLUND, E. 1951. Chemistry of Wood. Academic Press Inc. Publishers. New York. 632 s.
- JANE, F.W. 1955. The structure of wood. Adam & Charles Black, London, 427 s.
- JENSEN, W., FREMER, K.E., SIERILÄ, P. and WARTIOVAARA, V. The chemistry of bark. Se Browning 1963.
- KIRKHAM, D.S. 1957. Studies of the Significance of Polyphenolic Host Metabolites in the Nutrition of *Venturia inaequalis* and *Venturia pirini*. Journal of General Microbiology 17, 120-134.
- KLAUDITZ, W. 1941. Zur Kenntnis der Cellulose in der Zellwand der Laubhölzer. Der Papierfabrikant 39, 225-228.
- KOLLMANN, F. 1951. Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Springer-Verlag. 1050 s.
- KURTH, E.F. 1947. The Chemical Composition of Barks. Chemical Reviews 40, 33-49.
- KURSCHNER, K. und HOSTOMSKÝ, G. 1962. Über aliphatische Doppelbindungen in gewachsenen Ligninen. Holzforschung 16, 180-189.
- KÖNIG, J. and BACKER, E. 1919. Die Bestandteile des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung. Zeitschrift für angewandte Chemie. 32, 155-160.

- LANGE, P.W. 1945. Om ligninets natur och fördelning i granved. Svensk Papperstidning 47.
- LEVY, J. and JAHN, E.C. 1939. Paper Trade Journal 109.
- LUXFORD, F.R. 1931. Effect of Extractives on the Strength of Wood. Journal of Agricultural Research 42, 801-826.
- LÜDTKE, M. 1942. Über die Pektinstoffe des Holzes. Holz als Roh- und Werkstoff, 5, 338-344.
- MEIER, H. und WILKIE, K.C.B. 1959. The distribution of polysaccharides in the cell-wall of tracheides of pine (Pinus silvestris L.) Holzforschung 6, 177-182.
- MORK, E. 1960. Om sambandet mellom temperatur, toppskuddtilvekst og årringenes vekst og forvedning hos gran (Picea abies). Meddelelser fra Det norske Skogforsøksvesen 16, 225-261.
- MÜHLENTHALER, K. 1950. Electronmicroscopy of developing plant cell walls. Biochimica et Biophysica Acta 5, 1-9.
- NARAYANAMURTI, D. 1957. Die Bedeutung der Holzextraktstoffe. Holz als Roh- und Werkstoff 15, 370-380.
- NIKITIN, N.I. 1955. Die Chemie des Holzes. Akademik-Verlag, Berlin.
- NODDACK, W. 1937. Der Kohlenstoff im Haushalt der Natur. Angw. Chem. 50, 505-510.
- NORMAN, A.G. and OTTO, E. 1946. Cellulose and Cellulose Derivates. New York.

- NORMAN, A.G. and SHRIKHANDE, J.G. 1935. The hemicelluloses II. The association of hemicelluloses with lignin. *Biochemical Journal* 29, II, 2259-2269.
- NYBORG, P.H. and MEIER, H. 1966. Physical and chemical properties of gelatinous layer in tension wood fibres of aspen (Populus tremula L.) *Holzforschung* 20. 174-178.
- PEARL, I.A. 1965. Annual review of lignin chemistry. *Forest Products Journal*, 9, 379-393.
- PRESTON, R.D. 1952. The molecular architecture of plant cell walls. J. Wiley & Sons, New York.
- PUTH, M. 1962. Der farbhälzer, ihre Inhaltstoffe und deren Verwertung (1) *Holz-Zentralblatt* 43, 743.
- RASUMOVSKIJ, V.V. 1949. Cellulosens molekylarvekt. *Priroda* 6, 50. Moskva.
- RENNERFELT, E. 1956. The natural Resistance to Decay of Certain Conifers. *Friesia* 5, 361-365.
- RITTER, G.J. und FLACK, L.C. 1926. *Ind. Eng. Chem.* 18, 608.
- RUDMAN, P. and DA COSTA, E.B.W. 1959. Variation in extractive content und decay resistance in the heartwood of Tectona grandis L.f. *Journal of the Institute of Wood Science* 3, 33-42.
- RUSSEL, A. 1947. Interpretation of lignin. The synthesis of gymnosperm lignin. *Science* 106, 372-373.
- SANDERMANN, W. 1956. Grundlagen der Chemie und Chemischen Technologi des Holzes, Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft. 408 s.

- SANDERMANN, W., DIETRICH, H.H. und PUTH, M. 1960. Über die Trocknungsinhibierungen von Lackanstrichen auf Handelshölzern. Holz als Roh- und Werkstoff. 18, 63-75.
- SANDMO, J.K. 1948. Skogteknologi. Forlagt av H.Aschehoug & Co. Oslo. 560 s.
- SEGALL, G.H. and PURVES, C.B. 1946. Chemical Composition of Wood Barks. Pulp and Paper Magazine of Canada 3, 149-162.
- STAUDINGER, H. 1937. Über die Konstitution der Cellulose. Svensk Kemisk Tidskrift. 49,3.
- STAUDINGER, H. und REINECKE, F. 1939. Über makromolekulare Verbindungen (Über den Polymerisationsgrad verschiedener Zellstoffe). Holz als Roh- und Werkstoff. 2, 321-323.
- STAUDINGER, H. und SORKIN, M. 1937. Ber. dtsh. chem.Ges. 70,1565.
- STAUDINGER, M. 1942. Chemische Anatomie des Holzes. Holz als Roh- und Werkstoff 5, 193-200.
- STOCKMAN, L. och HÄGGLUND, E. 1948. Om granvedens träpolyosier och deras förhållande vid hydrolys. Svensk Pappers-tidning 51, 269-274.
- SUNDMAN, J. 1950. Vedfruktosaner. Papperi ja Puu B. 10,306-308.
- THRESH, J.M. 1956. Some Effects of Tannic Acid and of Leaf Extracts which Contain Tannins on the Infectivity of Tobacco mosaic and Tobacco Necrosis Viruses. Annuals of Applied Biology 44, 608-618.
- TRENDELENBURG, R. und MAYER-WEGELIN, H. 1955. Das Holz als Rohstoff. Carl Hanser Verlag. München 541 s.
- TREIBER, E. 1957. Die Chemie der Pflanzenzellwand, Berlin, Springer

- VALLE, E. 1957. On Anti-Fungal Factors in Potato Leaves. Acta chemica Scandinavica 11, 395-397.
- VOLCOTT, G.N. 1953. Stilbene and Comparable Materials for Dry-Wood Termite Control. Journal of Economic Entomology: 46, 374-375.
- VOSS, W., BAUER, R. and PFIRSCHKE, J. 1938. Lignification problem I. Justus Liebig's Annalen der Chemie 534,95-135.
- WARDROP, A.B. and DADSWELL, H.E. 1948. The nature of reaktion wood. Australian Journal of Scientific Research. Series B. 1, 3-16.
- WARDROP, A.B. and BLAND, D.E. 1958. The process of lignification in Woody plants. Biochemistry of Wood. Proceedings of the fourth International Congress of Biochemistry. Vienna. Pergamon Press. 2, 92-116.
- ZANKOFF, N. 1943. Untersuchungen über Harzgehalt und einige physikalische Eigenschaften des Holzes der bulgarischen Nadelhölzer. Peuce, Kiefer, und Schwarzkiefer. Hols als Roh- und Werkstoff 6, 100-109.
- ZINBO, M. and TIMELL, T.E. 1967. Studies on a Native Xylan from Norway Spruce (*Picea abies*). Svensk Pappers Tidning 19, 597-606.