

Ludvik Nagoda:

TREVIRKETS KJEMISKE OPPBYGGING
OG EGENSKAPER

Institutt for treteknologi
Norges Landbrukshøgskole
Ås-NLH, januar 1982

INNHOOLD

	Side
FORORD	3
1 INNLEDNING	1.1
2 TREVIRKE SOM KJEMISK RÅSTOFF GJENNOM TIDENE	2.1
3 GENERELT OM TREVIRKETS KJEMISKE SAMMENSETNING	3.1
3.1 Grunnstoffer	3.1
3.2 Organisk karbonstoff	3.4
3.3 Aske- og mineralstoffer	3.6
3.4 Kjemiske stoffer og stoffgrupper	3.7
3.5 Vedens kjemiske natur	3.9
3.6 Karbohydrater	3.10
4 DEN KJEMISKE SAMMENSETNING AV FORSKJELLIGE TRESLAG	4.1
4.1 Generelt	4.1
4.2 Lauv- og bartrærnes kjemiske sammensetning	4.2
4.3 Tennar- og strekkvedens kjemi	4.5
5 OPPBYGGING OG FORDELING AV STOFFER I CELLEVEGGEN	5.1
5.1 Cellulose	5.1
5.2 Vedpolyoser	5.4
5.21 Pentosaner	5.5
5.22 Heksosaner	5.7
5.3 Pektiner	5.8
5.4 Lignin	5.10
5.41 Fordeling av ligninet i celleveggen	5.11
5.42 Ligninets fordeling i celler av bar- og lauvtrær	5.12
5.5 Fordeling av polysakkarider i de forskjellige deler av celleveggen	5.13
5.6 Kjemisk sammensetning av vår- og sommerved	5.14

	Side
6 EKSTRAKTSTOFFER	6.1
6.1 Generelt	6.1
6.2 Garvestoffer	6.4
6.3 Kvae - harpiks, terpentin	6.5
6.31 Generelt	6.5
6.32 Harpiks	6.7
6.33 Eteriske oljer	6.8
6.4 Voks	6.9
6.5 Fettstoffer	6.9
6.51 Fettinnholdet hos stående trær og variasjon med årstidene	6.10
6.6 Stivelse	6.12
6.61 Stivelsesinnholdet og variasjon med årstidene m.m.	6.12
6.7 Fargestoffer	6.13
6.8 Alkaloider	6.14
6.9 Gummi	6.14
7 PROTEINSTOFFER	7.1
7.1 Proteininnholdet i de forskjellige stammedeler	7.1
7.2 Variasjon i proteininnholdet hos vår- og sommerved	7.2
8 BARK	8.1
9 LITTERATUR	9.1

FORORD

Dette kompendiet er laget fordi den litteratur som finnes på dette området er spredt over en rekke forskjellige fagtidsskrifter og bøker.

Jeg har derfor funnet det riktig å samle en del av det aktuelle stoff i kompendieform. For å begrense kompendiets omfang, er stoffet tildels noe forenklet. En er klar over de svakheter en slik framstilling innebærer. Dette har en prøvd å rette på ved å oppgi litteraturkilder slik at en kan finne fram til originalarbeidene.

As-NLH, januar 1982

L. Nagoda
Ludvik Nagoda

1 INNLEDNING

Hovedtyngden av den kjemiske industrien i verden er basert på jordolje som råstoff.

Siden 1973 har oljeprisene økt betydelig, og hvis dette fortsetter, vil det for en rekke stoffers vedkommende være lønnsomt å framstille dem av trevirke (GOLDSTEIN 1975, ROFFAEL 1976).

Bruken av trevirke som kjemisk råstoff har mange positive sider.

Det er en fornybar ressurs som kan økes ved nyplanting, gjødsling, introduksjon av raskt voksende treslag m.m. Dannelse av vedsubstans foregår ved fotosyntese som er en naturlig og billig måte å utnytte solenergien på. Gjennom forbruk av karbon-dioksyd og avgivelse av oksygen er fotosyntesen en viktig faktor i naturens kretsløp.

En økning av CO₂ innholdet i atmosfæren som vi opplever i dag, kan føre til store endringer i klimaet, bl.a. økning av temperaturen (WEINBERG 1977). Trærnes forbruk av CO₂ virker således stabiliserende på klimaet på lang sikt.

Skogene i verden produserer netto ca. 64 milliarder tonn tørrstoff pr. år (LEITH 1974, KLOSTERMEYER & KAUFMANN 1974). Regner vi at 50 % av tørrstoffet er karbon, betyr dette en produksjon på 32 milliarder tonn karbonstoff. Forbruket av karbonstoff i den kjemiske industrien er for tiden bare ca. 90 millioner t/år.

Den kjemiske industrien som baserer seg på trevirke, er med få unntagelser mindre forurensende enn andre industrier (SCHWEERS & EZZAT 1975).

Tre og treprodukter kan i stor grad resirkuleres. I mange land dekker resirkulert papir opptil 50 % av forbruket.

Miljømessig er det viktig at tre- og treprodukter lettere nedbrytes biologisk enn de fleste konkurrerende produkter. Positivt for trevirke som industriråstoff er også at en bruker relativt lite energi ved bearbeidingen (NÆSS 1979).

Teknologien for å produsere kjemiske produkter på basis av trevirke er allerede kjent. Blant produktene kan nevnes cellulose og takstiler, næringsmidler og fôrstoffer, fast og flytende brensel.

I dag opplever hele verden en akutt oljekrise, og hvis denne forsterkes ytterligere, vil trevirke øke sin betydning som kjemisk råstoff.

2 TREVIRKE SOM KJEMISK RÅSTOFF GJENNOM TIDENE

Den første kjemiske anvendelse av trevirke skriver seg fra den tiden da ilden ble tatt i bruk. Dette skjedde engang midt i steinalderen.



opdagelse av ild

Ved forbrenning av trevirke under spesielle forhold får en treaske (pottaske), tjære og trekull.

Disse tre "kjemiske" produktene har fulgt mennesket gjennom mange kulturelle trinn inntil vår tid.

Pottaske (K_2CO_3) brukes bl.a. ved framstilling 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 framstilling 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 en såkalt "vindusskatt". Fra tidlig middelalder ble aske brukt til bleiking av lin og senere bomull.

Tjære ble fra gammelt av brukt som kitt, tetnings- og trekonserveringsmiddel. Trekull var uunnværlig ved utvinning av metaller. Framstillingen av trekull var kjent over store deler av verden i overgangen mellom stein- og bronsealder.

Behovet for metaller og derved også trekull var særlig stort i krigstider. I Skandinavia - som i Europa forøvrig - nådde utvinningsen av trekull sitt høydepunkt i tiden fra det fjortende til det nittende århundre.

Over alt hvor det fantes smelteverk 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 eksempel på dette.

England, som den ledende industristat, hadde små skogressurser. Landets viktigste industrigrener: skipsbygging, tekstil- og jernvareindustri, var imidlertid avhengig av trevirke. Landet måtte innføre jern fra skogrike land som Sverige og Russland.

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

I 1870 årene ble kullgruvedriftene startet i mange land, noe som førte til mindre forbruk av trekull.

I mange industriland spiller trekull enda i dag en viss rolle for framstilling av spesielle ståltyper, og som reduksjonsmiddel i den kjemiske industri.

Framstilling og bruk av trekull i utviklingslandene er fortsatt i framgang.

Store skogområder blir årlig ødelagt på grunn av ukontrollerte hogster og trekullbrenning. Særlig hardt går det ut over de tørre savanne-skogene.

Trær vokser overalt, og veden er ofte den eneste energikilde en har. Trekull er enklere og billigere å transportere og lagre enn ved, og derfor er trekullbrenning en viktig form for videre foredling av ved som energikilde.

De fleste u-land mangler alternative energikilder som olje, kull og vannkraft.

I u-land blir trekull mest brukt i husholdninger. Men industriens behov for trekull er stadig økende. Drift av sukker-raffinerier, cement-fabrikker, jern- og kopperindustri er ofte avhengig av trekull.

I den industrialiserte delen av verden, og særlig i USA, er trekull-produksjonen i sterk vekst på grunn av den store etterspørselen etter trekull for tilberedning av grill-mat.

Kjemisk utnyttelse av trevirke på basis av tørredestillasjon var aktuelt helt inntil annen verdenskrig. Som biprodukter ved tørredestillasjon fikk man en rekke verdifulle kjemikalier - kreosot, metanol, eddiksyre, aceton osv. Med unntagelse av kreosot kan i dag alle disse, og en rekke andre organiske stoffer framstilles billigere syntetisk ved hjelp av katalysatorer og rent karbon. Men dette kan som nevnt, endres dersom oljeprisen fortsetter å stige.

Til tross for de mange konkurrerende produkter som har kommet på markedet i årenes løp, er trevirke ikke blitt mindre viktig som kjemisk råstoff.

Den tekniske utvikling siden forrige århundre har åpnet stadig nye anvendelsesmuligheter for trevirke (fig. 2.1).

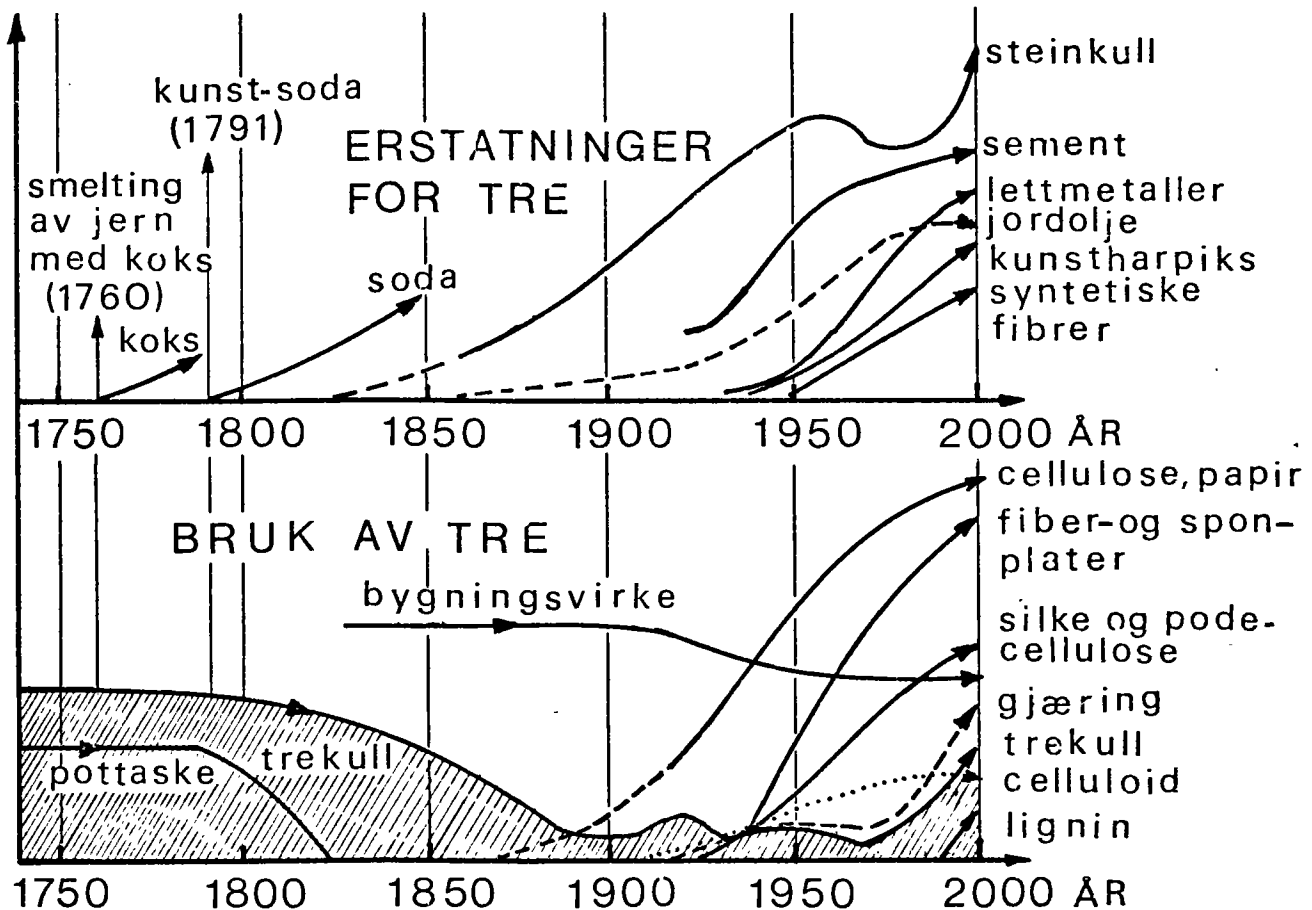


Fig. 2.1 Utnyttelse av trevirke og andre råstoffer i de forskjellige tidsaldrer (SANDERMANN 1963).

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

I den senere tid har en begynt med videreforedling av viskosefibrer ved hjelp av såkalte poded-copolymerisasjonsmetode (ROGOVIN 1974).

Metoden er opprinnelig utforsket av russiske vitenskapsmenn, og den anvendes i dag i store eksperimentelle anlegg i USA.

Produksjonen av mtylon, en podecopolymer av cellulose med polyakrylnitril, startet i 1974 og i 1975 var produksjonen over 1 500 tonn.

Etter den nye prosess blir det også produsert et hemostatisk gass-stoff. Produksjonen baserer seg på pode-copolymer cellulose og metaakryl syre.

Videre blir det på basis av modifiserte viskosemasser produsert brann-resistente stoffer og forskjellige typer av ionevekslingsstoffer.

Viktige produkter er:

Tekstiler med vann- og oljeavstøtende egenskaper.

Ionevekslingsstoffer anvendes til filtrering av industrivann. De regnes å være 300 ganger mer effektive enn de stoffer man brukte tidligere.

Nytt på området er også viskosefibrer med hulrom i midten. Disse brukes til framstilling av tekstiler og som råstoff for framstilling av spesielle papirtyper (TREIBER and EHRENGÅRD 1974).

Den teknologien som anvender trevirke som kjemisk råstoff kan deles i to (fig. 2.2):

Prosesser som anvender trevirke direkte f.eks. hydrolyse, tørrdestillasjon, forgassing og ekstraksjon.

Prosesser som foredler biprodukter fra den eksisterende treforedlingsindustri, f.eks. lignin, harpiks og forskjellige bestanddeler i kokevæske.

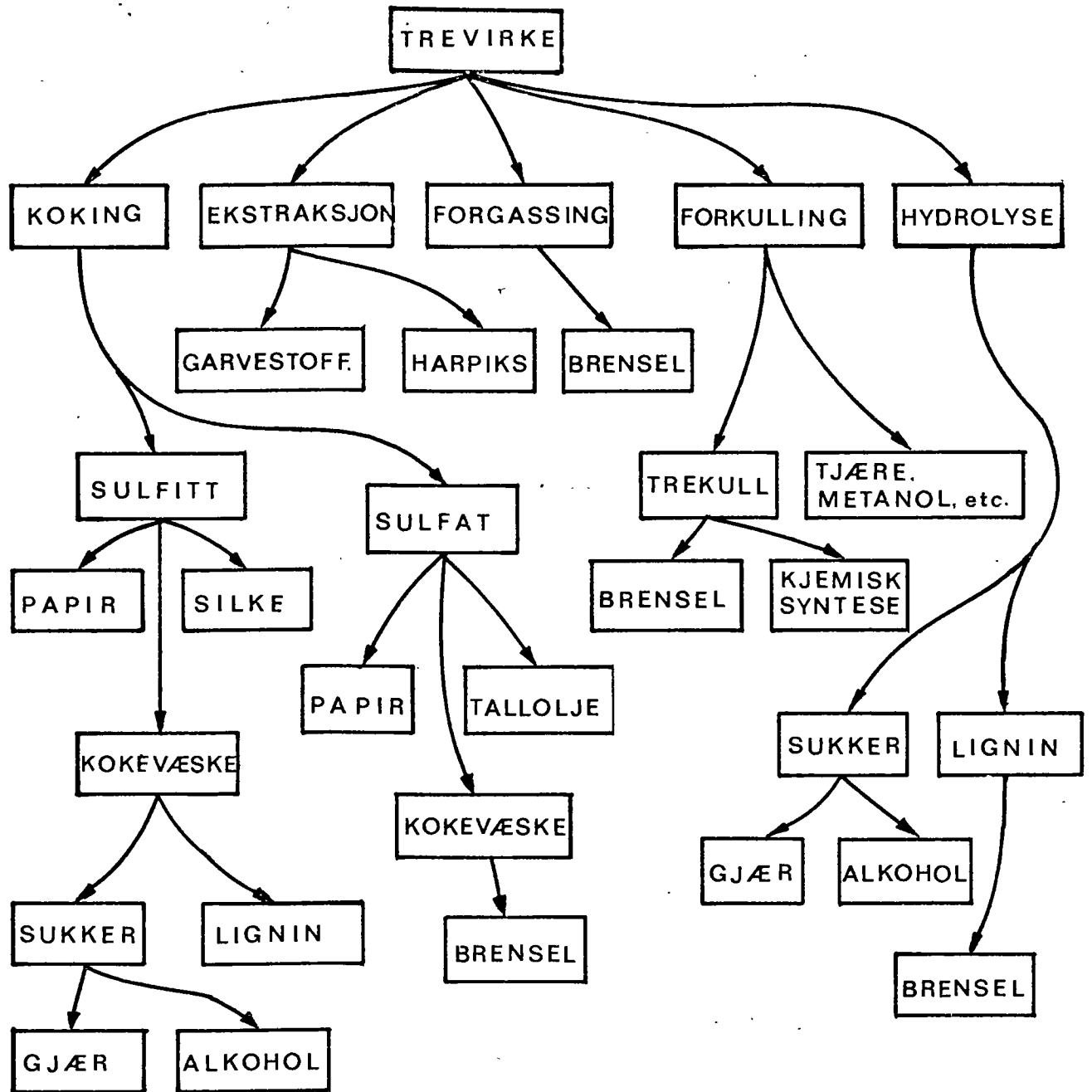


Fig. 2.2 Hovedanvendelser for trevirke som kjemisk råstoff.

3 GENERELT OM TREVIRKETS KJEMISKE SAMMENSETNING

3.1 Grunnstoffer

Kjemisk analyse viser at vedsubstansen består av en rekke grunnstoffer. Nesten alle grunnstoffer som finnes i det periodiske system kan påvises. De fleste forekommer 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 vedsubstans.

For 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 (fig 3.1).

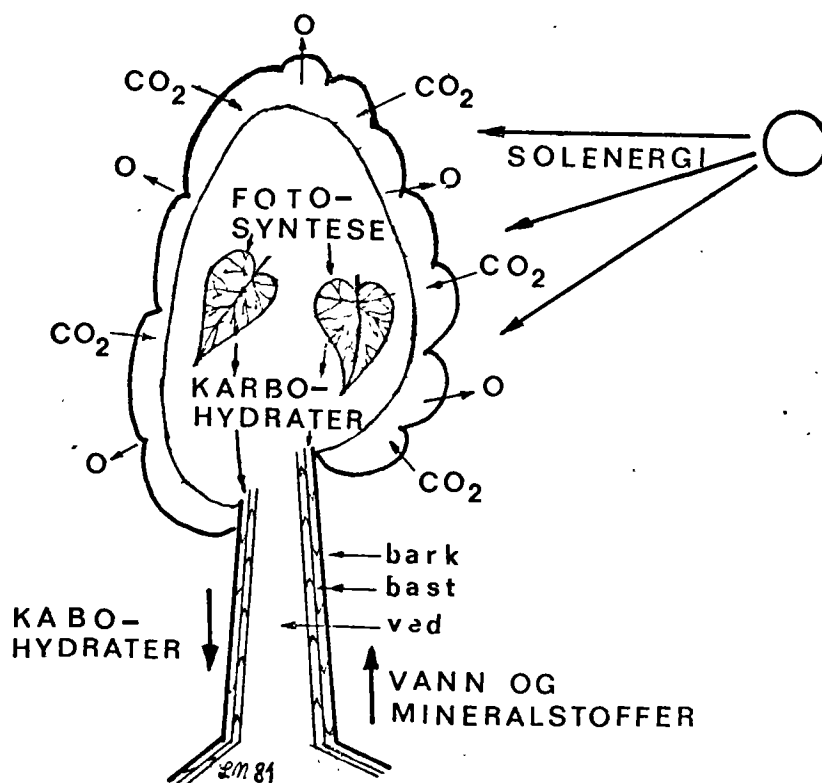
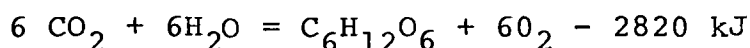


Fig. 3.1 Dannelse av vedsubstans

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

Hvert enkelt tre eller 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 med et faguttrykk, fotosyntese.

I forenklet form kan forløpet av fotosyntesen beskrives med følgende ligning:



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 middels stor 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 syntese- prosessen, 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. Som følge av dette er celleveggen ikke homogen, men består av en rekke tynne lameller. Hos noen planter og trær kan en påvise like mange lameller i celleveggen som det er "vekst-perioder", eller skiftninger i veksten i løpet av året.

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 prosent av virkets tørrverk) er noenlunde konstant uansett treslag og alder (tabell 3.1).

Tabell 3.1 Prosentisk innhold av de viktigste grunnstoffer og aske i yte- og kjerneved av forskjellige treslag (HÄGGLUND 1951)

		104-årig		75-årig		125-årig		108-årig	
		Furu		Gran		Eik		Bøk	
		Y	K	Y	K	Y	K	Y	K
Karbon	C	50,18	54,38	50,03	49,55	49,15	50,28	48,92	49,00
Hydrogen	H	6,08	6,31	6,05	5,18	5,84	5,62	5,86	5,90
Nitrogen	N	0,17	-	0,19	0,18	0,35	0,28	0,24	0,20
Askestoffer		0,19	0,15	0,76	0,20	0,42	0,16	0,47	0,40

K = kjerneved, Y = yteved

Det er stort sett et godt samsvar mellom innholdet av de enkelte grunnstoffer i yte- og kjerneveden. Unntatt herfra er furu, som i kjerneveden viser en høy karbonprosent fordi treslaget har stort innhold av harpiksstoffer som 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 det forholdsvis beskjedne innholdet 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 %

3.2 Organisk karbonstoff

Under meget gunstige forhold kan det på 1 ha jord årlig produseres opp til 50-60 tonn organisk materiale. I havet er det beregnet en produksjon på 30 - 50 tonn pr. ha og år (3 - 5 kg pr. m² og år)

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 kyster 1,1 tonn og havet 0,8 tonn (fig. 3.2).

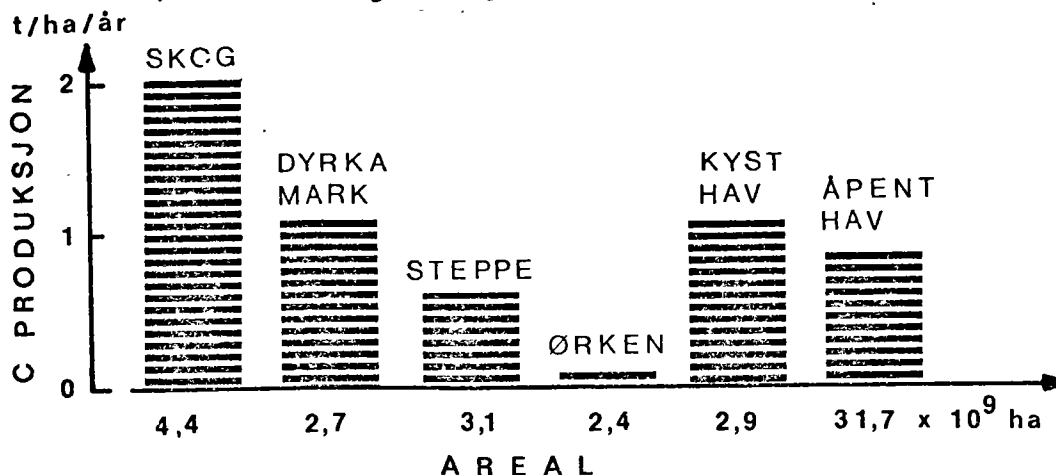


Fig. 3.2 Produksjon av karbon pr. ha. skog, dyrket jord, steppe, ørken og havet (NODDACK 1937).

Totalt sett binder havet årlig ca. 200 milliarder tonn karbon, som er det mangedobbelte av fastlandets produksjon. Den samlede årlige produksjon av karbon i skogene overstiger forbruket mange ganger (fig. 3.3).

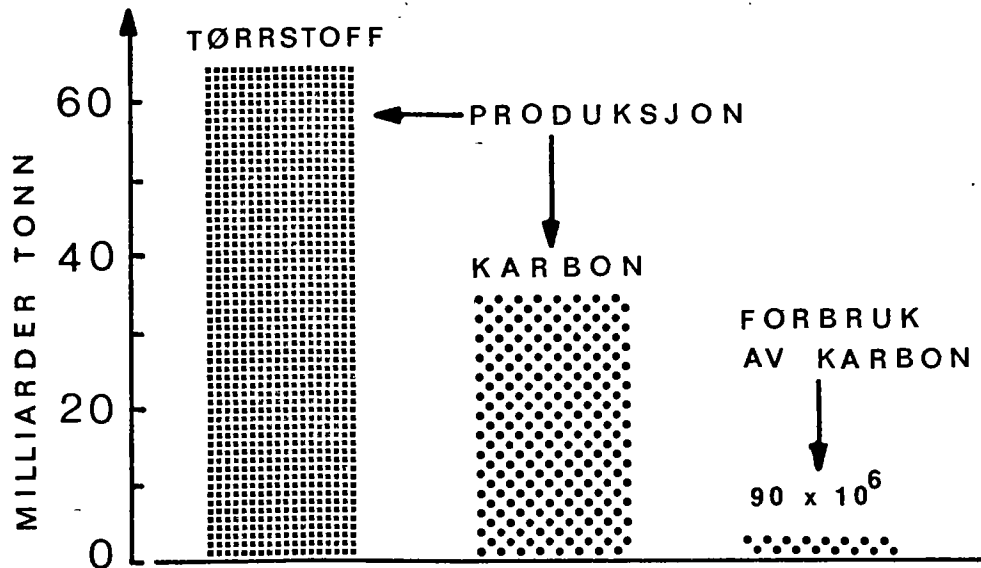


Fig. 3.3 Årlig produksjon av karbonstoff i skog og årlig forbruk av karbonstoff i verden (KLOSTERMEYER & KAUFMANN 1974)

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 til sammen bidrar med ca. 20 %.

3.3 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 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 (tabell 3.2).

Tabell 3.2 Askens sammensetning og askeinnhold i kjerne- og yteved hos forskjellige treslag (TRENDELENBURG und MAYER-WEGELIN 1955).

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	Y	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
Edelgran	Y	0,286	35,7	9,5	28,5	14,5	1,4	6,9	1,6	2,0
	K	0,266	51,0	2,3	25,9	10,0	1,4	2,1	2,2	5,1
Furu	Y	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	Y	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	Y	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	Y	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

K = kjerneved, Y = yteved

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 kalium og fosfor enn furu og lerk.

Askeinnholdet varierer med treet's alder. Yngre trær har vanligvis mest aske fordi den prosentiske andel av stammetverrsnittet som er i vekstmessig funksjon her er forholdsvis stor. Det viser seg at kjerneved som ikke nyttes av treet for transport av næringsstoffer, alltid har mindre innhold av aske, uansett treslag (tabell 3.2).

Askens sammensetning i kjerne- og yteveden er vanligvis noe forskjellig. Aske fra yteved utmerker seg ved stort innhold av fosfor og kalium, mens asken av kjerneved har stort kalsiuminnhold.

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

3.4 Kjemiske stoffer og stoffgrupper

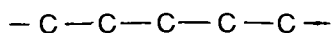
Hittil har en omtalt de grunnstoffer trevirke består av. Nå gjelder det å se i hvilken form de finnes i veden. Det vil her føre for langt å omtale alle de forbindelser som de forskjellige grunnstoffer i veden danner, mange av dem har liten betydning for fibrenes oppbygging.

Kjemisk sett består vedsubstansen av nær beslektede stoffer som er bygget opp etter et bestemt prinsipp.

Dannelsen av stoffene foregår i levende organismer, og har derfor fått navnet organiske stoffer. Det er som regel bygget opp av bare få grunnstoffer, oftest karbon, oksygen og hydrogen. De utgør 99 % av vedsubstansens tørrvekt.

C, O og H kan danne forskjellige typer forbindelser, hvor C-atomene enten er i åpne kjeder, alifatiske forbindelser, eller ringformede skjeletter, karbocykliske forbindelser.

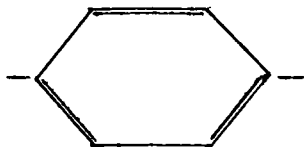
Den siste kan deles videre i to undergrupper, alicykliske forbindelser og aromatiske forbindelser.



1. Alifatiske forbindelser



2. Alicykliske forbindelser



3. Aromatiske forbindelser

Over 65 % av vedsubstansen hører med til alicykliske forbindelser. Konstitusjonsformelen for f.eks. virkets hovedbestanddeler, cellulosen 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 til gjengjeld kan de sette sterkt preg på veden. Av disse kan en nevne "ekstrastoffer" som hovedsakelig består av fenolderivater og terpener.

3.5 Vedens kjemiske natur

Trevirke består av et stort antall mer eller mindre vel definerte stoffer eller stoffgrupper: lignin, cellulose, vedpolyoser, harpiks o.s.v. Man kan lure på hvordan disse stoffene forholder seg til hverandre. Danner de en mekanisk blanding eller kjemisk kompleks ?

Det er delte meninger blant kjemikerne om disse spørsmål (NORMAN and SHRIKHANDE 1935, LEVY and JAHN 1939, KLAUDITZ 1941).

Cellulosen deltar i oppbyggingen av celleveggen fra første stund (ANDERSSON and KERR 1938), mens ligninavleiringen begynner først etter at cellens primærvekst er avsluttet (GRIFFIOEN 1938, WARDROP and BLAND 1958 og MORK 1960).

Det er mye som tyder på at vedsubstansen ikke bare er en fysisk blanding men et kjemisk kompleks av forskjellige stoffer.

Cellulosen er et inaktivt stoff, og opptrer i celleveggen hovedsakelig i form av mikrofibriller. Disse kan betraktes som selvstendige fysiologiske enheter.

På grunnlag av omfattende elektronmikroskopiske undersøkelser har man kommet fram til at antallet av mikrofibriller i primærveggen øker samtidig med veksten (MÜHLENTHALER 1950). Det er mulig at cellulosen som allerede er i celleveggen i amorf tilstand omkrystalliseres til mikrofibriller (PRESTON 1952).

Det er mye som tyder på at trevirke kan oppfattes både som en fysisk blanding og et kjemiske kompleks av ulike stoffer og stoffgrupper.

3.7 Karbohydrater

Når ligning og andre ledsagende stoffer fjernes fra en vedprøve, blir cellulosen og cellulose lignende stoffer tilbake. Disse betegnes vanligvis som "holocellulose" (JANE 1955). Holocellulose er 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. Disse er bundet sammen i en ring. Fordi det er fem eller seks C-atomer i ringen kalles de henholdsvis pentoser og heksoser.

Både pentoser og heksoser er krystallinske stoffer som er lettoppløselige i vann og søte av smak. Dersom to monosakkaridringer sluttet sammen, kondenserer, dannes et disakkarid: $2C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-H_2O} C_{12}H_{22}O_{11}$. Dette har omtrent samme egenskaper som monosakkarider.

Polysakkarider er mer kompliserte karbohydrater, som tydelig skiller seg fra monosakkarider. I motsetning til monosakkarider er polysakkarider uoppløselige i vann, og bare delvis oppløselige i syrer. De har verken farge eller smak. Molekylene av polysakkarider kan være bygget opp av et stort antall monosakkaridmolekyler. Ved hjelp av kjemiske symboler kan polysakkarid skrives $(C_nH_{2n-2}O_{n-1})_x$, 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, NaOH (JANE 1955).

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

Den lett oppløselige fraksjon av holocellulose er såkalt β - og

γ -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, polyuronider.

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

α -cellulose forekommer i celleveggen, vanligvis i krystallinsk form. Den er organisert i biologiske enheter, mikrofibriller, som danner et slags flettverk i celleveggen. Bestanddeler av β - og γ -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 3.3 ser man hvilke egenskaper de forskjellige fraksjoner av holocellulosen har.

Tabell 3.3 Polymerhomologe celluloser (STAUDINGER 1937).

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

1 Å = 10^{-10} m = 1 Ångstrøm; 1 μ m = 10^{-6} m = 1 mikromet

1) Natur α -cellulose, fiber-cellulose

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

4 DEN KJEMISKE SAMMENSETNING AV FORSKJELLIGE TRESLAG

4.1 Generelt

Å bestemme trevirkets kjemiske sammensetning er vanskelig. Sa lenge virket står på rot vil dets kjemiske innhold til en viss grad veksle etter årstid og treets 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.

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 omfangsrige litteraturen om emnet, støter en derfor på tildels meget forskjellige resultater.

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).

4.2 Lauv- og bartrærnes kjemiske sammensetning

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 tabell 4.1.

Tabell 4.1 Granas kjemiske sammensetning i % av tørrvekt (HÄGGLUND 1951).

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

Vedpolyoser er delt i lett- og tunghydrolyserbar fraksjon. Det er måten de er bundet på og funksjonen de har i veden som avgjør dette. Den lett hydrolyserbare fraksjon er kjemisk sett mindre fast bundet og tjener som et slags "reservenæring".

Hos våre skogstrær kan celluloseinnholdet variere fra ca. 40-50 %, lignin fra 20-30 % og vedpolyoser fra 15-30 % (tabell 4.2).

Tabell 4.2 Kjemisk sammensetning av forskjellige treslag i % av tørrvekt (HÄGGLUND 1951).

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

Bar og lauvtrevirke kan ha forskjellig anvendelse. Dette har sammenheng med deres særegenskaper, som f.eks. densitet, fiberlengde, fasthet, elastisitet og tekstur. Disse egenskaper er igjen betinget av virkets kjemiske sammensetning. Har man et grundig kjennskap til trevirkets kjemiske innhold, vil en på forhånd være i stand til å bestemme brukbarheten av et bestemt treslag til forskjellige formål. Det er likevel ikke slik 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 og bundet til hverandre på forskjellig måte. Derfor kan virke med samme prosentiske innhold ha forskjellige egenskaper. Det er således 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 4.2 framgår f.eks. at celluloseinnholdet er størst hos bøk og osp. Men likevel er disse to lauvtreslag hittil lite brukt som cellulosevirke. Dette har sammenheng med bl.a. fiberstørrelsen. Fibrene er mye kortere og bredere hos lauvtrær enn hos bartrær.

Med unntakelse av bøk og osp er det stort sett liten forskjell i cellulosens prosentiske andel hos de ulike treslag. Lignininnholdet er derimot gjennomgående mindre hos lauvtrær enn hos bartrær.

Med hensyn til vedpolyosener er det en klar forskjell mellom bar og lauvtrær. Hos bartrærne er det heksosaner som utgjør hoveddelen av vedpolyosene, mens det hos lauvtrærne er pentosaner. (fig. 4.1).

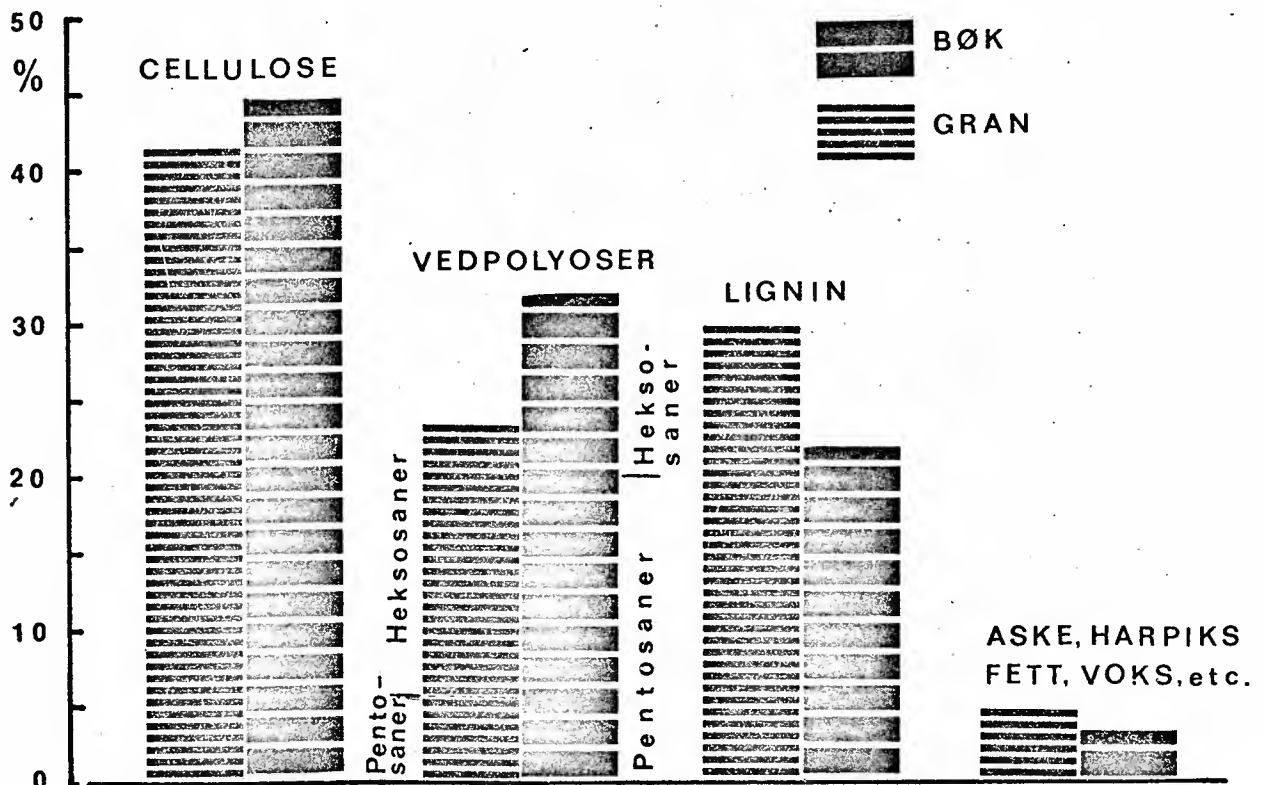


Fig. 4.1 Granens og bøkens hovedbestanddeler (TRENDELENBURG und MAYER-WEGELIN 1955).

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 etter de tradisjonelle celluloseframstillingsprosesser.

4.3 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. Reaksjonsveden er oppbygget på en spesiell måte, og har en kjemisk sammensetning, som til en viss grad avviker fra normalvedens sammensetning (tabell 4.3).

Tabell 4.3 Den kjemiske sammensetning av tennarved og normalved av gran i % av tørrvekt (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

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 (tabell 4.4).

Tabell 4.4 Den prosentvise sammensetning av strekkved og normalved av osp (TRENDELENBURG und MAYER-WEGELIN 1955).

	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 tabell 4.5.

Tabell 4.5 Den prosentiske sammensetning av *Eucalyptus regnans* strekkved og normal ved av samme årring (WARDROP and (DADSWELL 1948).

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

1) Cellulose + en del vedpolyoser.

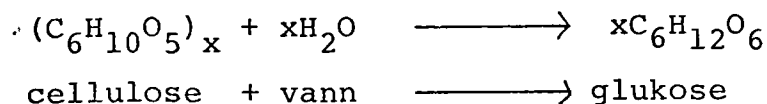
Strekkvedcellene har utviklet et ekstra vegglag mot cellelumen som er geleaktig. Hos osp og eukalyptus består dette vegglaget hovedsakelig av cellulose (WARDROP and DADSWELL 1948, NYBORG and MEIER 1966).

5 OPPBYGGING OG FORDELING AV STOFFER I CELLEVEGGEN

5.1 Cellulose

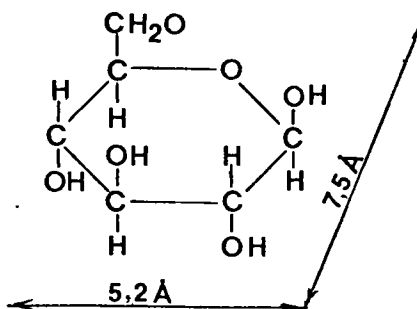
Cellulose er stort sett et kjemisk indifferent stoff, og er således helt uoppløselig i vann og i de fleste andre oppløsningsmidler. Den er et typisk fibermateriale som følger av cellulosemolekylets trådstruktur.

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



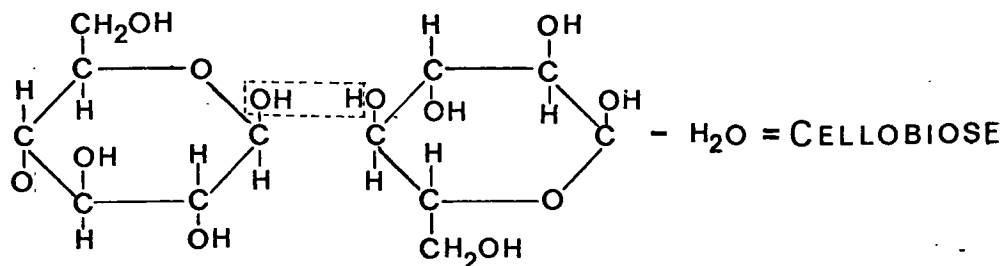
En slik spalting av cellulose kan utføres i laboratorium under full kontroll. Syntese av cellulose fra glukose lar seg derimot foreløpig ikke gjennomføre.

I dag vet vi stort sett hvordan cellulosen er oppbygget. Glukosen er i de fleste tilfeller den eneste byggestein i cellulosen. Strukturformelen av glukosen 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 vi fra et glukosemolekyl fjerner et vannmolekyl, oppstår det to frie valenser, og slike glukoserester kan så heftes sammen til en kjede:



For hver gang prosessen gjentas blir kjeden lengre, og resultatet blir et høypolymert produkt, cellulose (fig. 5.1).

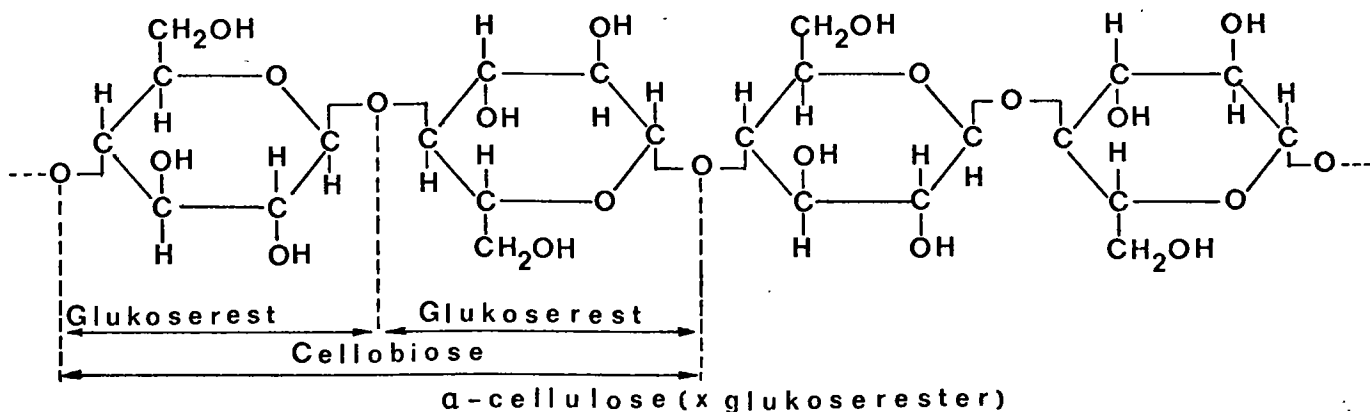


Fig. 5.1 Strukturformel av α -cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$.

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 polymert produkt av cellobiose. Men det er likevel mer vanlig at cellulose blir beskrevet som et polymer av monosakkarid glukose.

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 med vidt forskjellige egenskaper, men som er oppbygget etter nøyaktig samme prinsipp. I dette tilfelle kan en snakke om polymerhomologe rekker av cellulose (tabell 3.3).

Den prosentiske sammensetning av grunnstoffer i cellulosen er: 44,4 % karbon, 6,2 % hydrogen og 49,4 % oksygen (FINDLEY 1974).

Cellulosen i celleveggen er såkalt struktursubstans. Den forekommer hovedsakelig i form av trådlignede dannelser, mikrofibriller. Cellulosemolekylene er ofte ordnet regelmessig og danner en slags krystaller som kalles miceller. Ved hjelp av røntgenstråler er det målt at micellene er ca. 40 Å tykke, 100 Å breie og 60 Å lange (fig. 5.1).

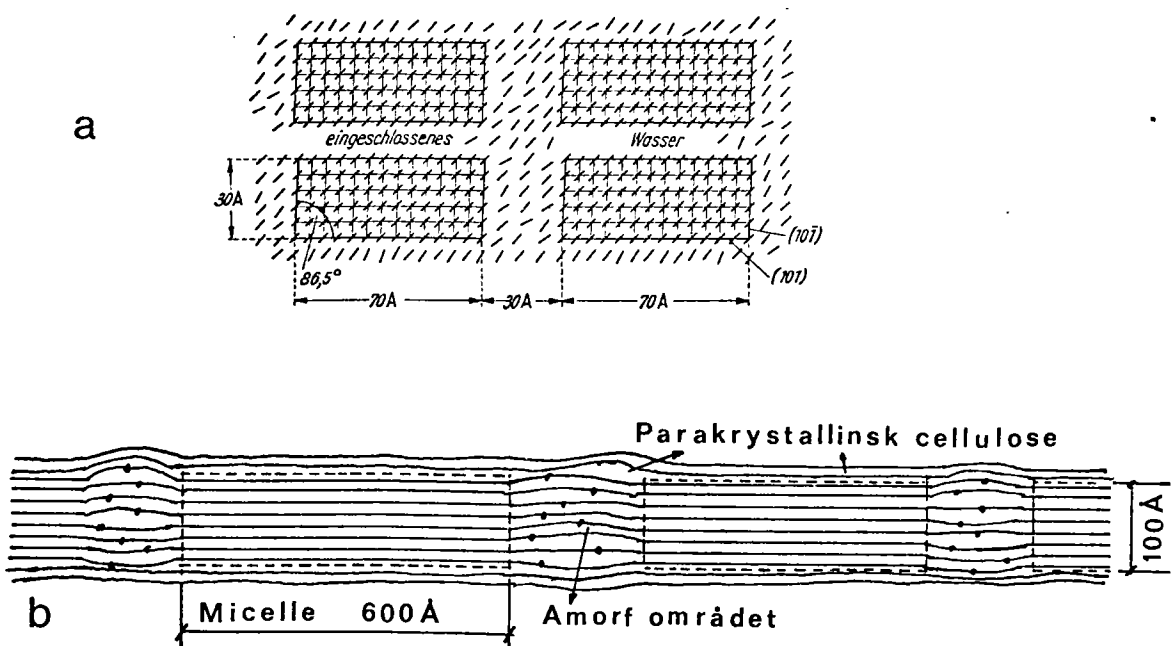


Fig. 5.1 Skjematisk framstilling av micellene og mikrofillens struktur. a = tverrsnitt. Etter FREY-WYSSLING (1959), b = lengdesnitt. Etter RÅNBY (1958).

Micellenes lengde, bredde og tykkelse er ikke klart avgrenset. Cellulosemolekylene som omgir micellene er ikke ordnet regelmessig, de danner et amorf sjikt rundt disse, parakrystallinsk cellulose. I lengderetningen er micellene bundet til hverandre.

ved hjelp av gjennomgående cellulosemolekyler, som i overgangen mellom micellene er uordnet og danner et amorf område. En cellulosemolekyl går gjennom mange miceller og binder disse sammen til en micellestreng eller elementærfibrill. Flere slike elementærfibriller danner en mikrofibrill.

Micellenes krystalinske kjerne er hydrofob, dvs. at de molekylære krefter mellom cellulosemolekylene er meget sterke. Som følge av dette, er vannabsorpsjonen mulig bare på overflaten av micellene som består av amorf, parakrystalinsk cellulose. Om tilfelle ikke var så, ville fibrene svulle i vann ubegrenset og til slutt løses opp.

Amorafe områder er likevel å regne som svake punkter i micellestrengene. Det er i disse punktene micellestrengene løses opp ved innvirkning av syrer.

5.2 Vedpolyoser

Vedpolyoser er definert som alle polysakkarider i trevirket med unntakelse av cellulose (STAUDNINGER und REINECKE 1939).

I likhet med cellulose er også vedpolyoser bygget opp av enkle sukkerarter, men vedpolyoser lar seg lettere løse opp i for-
tynnet 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.

5.21 Pentosaner

Pentosaner ($C_5H_8O_4$)_x 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 mineralsyrer, men dog slik at pentosaner oppløses mye lettere.

En kan utvinne pentosaner av vedsubstans 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 (DØRR 1941), eller kanskje bundet sammen ved hjelp av tverrforbindelser, frie valenser.

Xylan. Det er en påfallende likhet mellom xylan og cellulose både hva struktur og egenskaper angår. Strukturformelen for xylan er oppbygget helt analogt med cellulose (fig. 5.2).

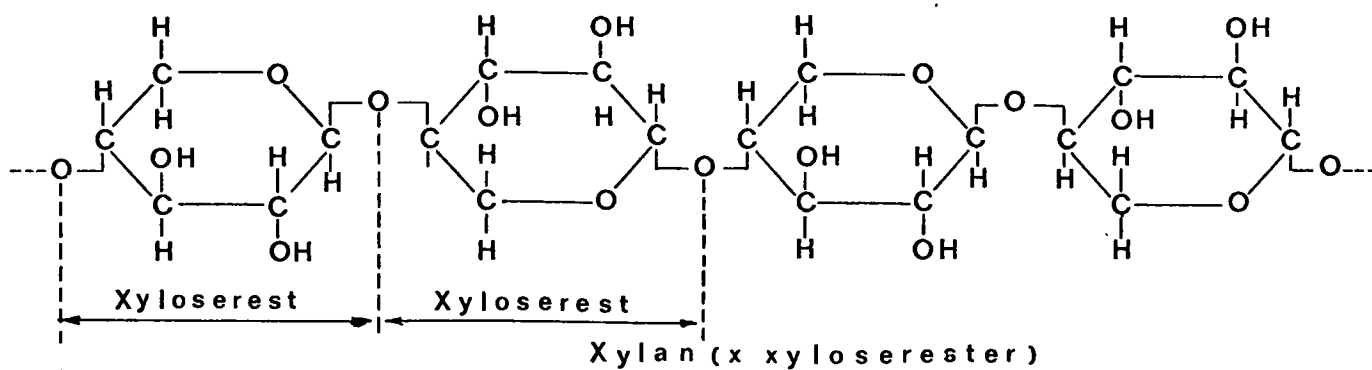


Fig. 5.2 Strukturformelen av polysakkaridet xylan ($C_5H_8O_4$)_x.

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 en 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 xylose.

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

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. STOCKMAN & HÄGGLUND (1948) har funnet at "arabaner" av gran hydrolyserer fullstendig allerede i kokende vann. I hydrolysaten ble det funnet 0,8 % arabinose regnet av vedens tørrvekt.

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.

5.22 Heksosaner

Av heksosaner i trevirke kan nevnes mannan, gluknan, galaktan og fruktan.

Mannan ($C_6H_{10}O_5$)_x 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.

Mannininnholdet 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.

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

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

Glukan inntar en mer beskjedne plass blant vedpolyosene. STOCKMAN og 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.

Polysakkaridet galaktan forekommer både i lauv- og bartrær. Det er et forholdsvis lett hydrolyserbart stoff som under hydrolysen gir monosakkaridet galaktose. Det er funnet følg-

ende 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 framhever 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.

Fruktan. 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 vedpolyoser. Imidlertid hevder SUNDMAN (1950) at fruktose kan dannes av glukose eller mannose under påvirkning av sterke syrer (empimerisasjon).

5.3 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) og er selve byggesteinen i pektin.

Den viktigste av uronsyrene er galakturonsyre (FREY-WYSSLING 1959). Av denne er så avledet pektinsyre og pektin. Pektinsyremolekylet består således av polymerisert galakturonsyrerester (fig. 5.3).

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 andre av virkets bestanddeler. Pektinstoffene har således stor betydning for trevirkets fysiske egenskaper.

FREY-WYSSSLING (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.

5.4 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 i dag få anvendelsesmuligheter for lignin, og store mengder går daglig tapt med spillvannet ved celluloseframstilling. Lignin er på mange måter en uønsket innblanding i trevirket sett fra celluloseindustrienes synspunkt. Derimot i trevirke som blir anvendt som byggemateriale er lignin ønskelig, da det gir trevirket nettopp de søkte egenskaper.

Vi vet lite om ligninets kjemiske konstitusjon. Forskerne HIBBERT (1942) og RUSSELL (1947) har påvist at lignin er en aromatiske forbindelse. Det er videre kjent at ligninet i de forskjellige treslag har vidt forskjellig konstitusjon.

Lignin som forekommer i lauvtrærne er sammensatt av guaiacylpropan og syringylpropan (fig. 5.4)

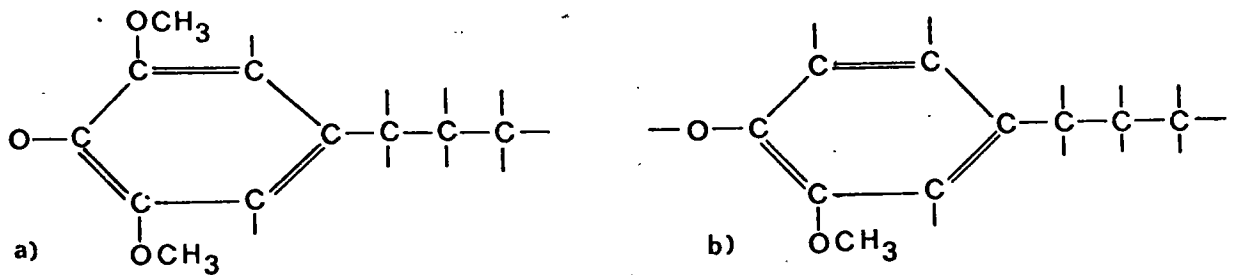


Fig. 5.4 a) Syringylpropanenhet - ligninmonomer i lauvtrær
b) Guaiacylpropanenhet - ligninmonomer i bar-
lauvtrær

Lignin i bartrærne består av guaiaculpropan som hovedbestanddel (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 forvedeste cellene kan påvises ved hjelp av fargestoffer. De mest brukte fargestoffer er phloroglucin og anilinsulfat.

5.41 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 praktiske interesse.

Ligninet er ikke jevnt fordelt i celleveggen. Mest lignin finnes det i midtlamellen og primærveggen, og minst i sekundærveggen (FREUDENBERG 1929).

Midtlamell og primærvegg hos *Pseudotsuga taxifolia* fiber er sammensatt av ca. 71 % lignin, 14 % pentosaner og 4 % cellulose. (BAILEY 1936a og 1936b). Forholdet mellom lignin- og pentosaninnholdet er ganske konstant. Dette kan tyde på at pentoser spiller en aktiv rolle ved lignindannelse. Hos gran inneholder midtlamellen 60-90 % lignin og sekundærveggen 10-12 % (LANGE 1945).

Lignende undersøkelser er foretatt på *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.

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, så til sekundærveggen og til slutt til tertiærveggen (WARDROP and BLAND l.c.).

5.42 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 ligningfrie.

I trakeider av forskjellige bartrær derimot avtar lignininnholdet noenlunde jevnt fra midtlamellen mot cellelumen. Lignende forhold som for trakeider er også funnet for vedkar.

Margstråleceller inneholder adskillig mindre lignin enn de andre celletyper (HARLOW 1928, WARDROP og DADSWALL 1951).

Tennarvedfibre 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 (COTÉ m.fl. 1966).

5.5 Fordeling av polysakkarider i de forskjellige deler av celleveggen.

Fordeling av polysakkarider i en sommervedtrakeide av furu framgår av fig. 5.5.

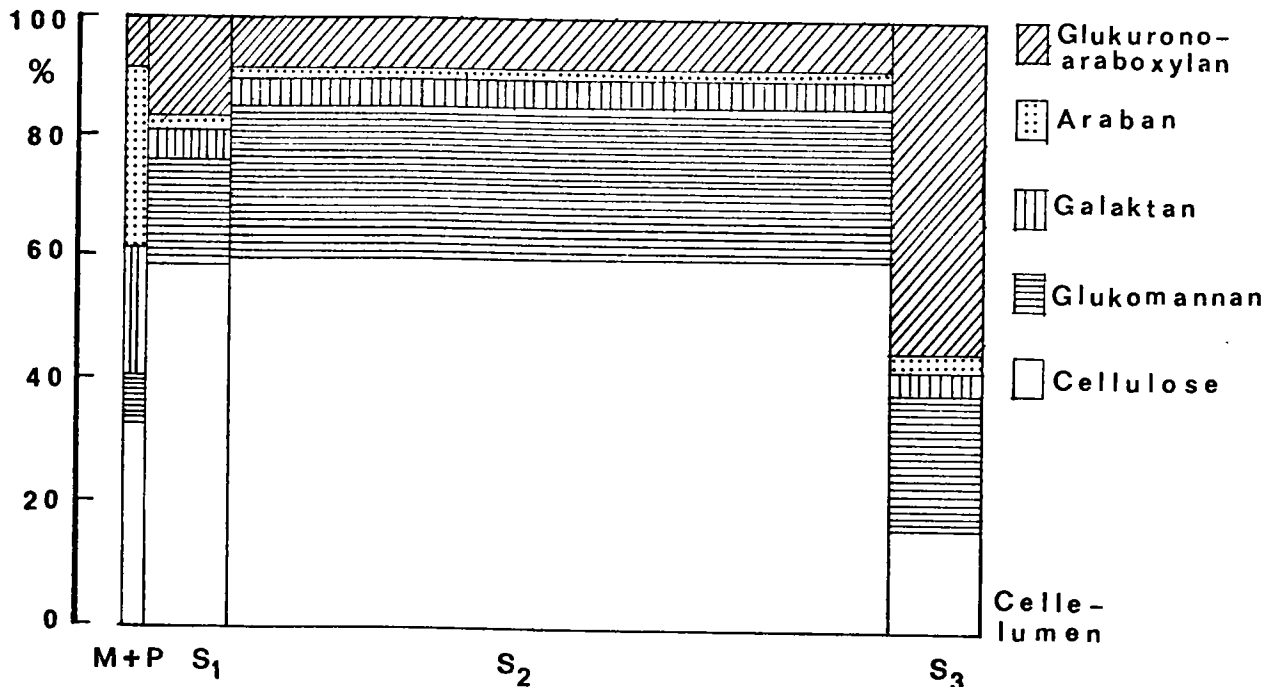


Fig. 5.5 Fordeling av polysakkarider i en sommerved-trakeide av furu (*Pinus silvestris* L.) (MEIER and WILKIE 1959).

Midtlamellen og primærveggen består hovedsakelig av galaktan og araban. Overgangssjikt, S_1 , er rikt på cellulose og inneholder to omtrent like store deler av glukuronoaraboxytan og glukomannan. Den tykke sekundærveggen, S_2 , inneholder ved siden av cellulose, en betydelig mengde av glukomannan og noe mindre glukuronoaraboxytan enn overgangssjiktet, S_1 . I tertiærveggen danner glukuronaraban over 50 % av celleveggmassen. Celluloseinnholdet er derimot lite i tertiærveggen sammenlignet med andre deler av celleveggen.

5.6 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 glukuronoaraboxytan. Da S_2 -sjiktet er relativt tynt hos vårvedceller kan en vente at vårved vil inneholde mindre glukomannan og mere glukuronoaraboxytan enn sommerved. At denne er tilfelle bekrefter bl.a. undersøkelser av MEIER and WILKIE (1959). (tabell 5.1).

Tabell 5.1 Prosentisk innhold av polysakkarider i vår- og sommervedtrakeider av furu (MEIER 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
Glukuronoaraboxytan	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 lignininnholdet 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
- 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

For celluloseindustrien er det av interesse å vite hvordan celluloseutbyttet av vår- og sommerved varierer med de forskjellige framstillingsprosesser.

HÄGGLUND och JOHNSON (1926) 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.

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

6 EKSTRAKTSTOFFER

6.1 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 framstilling 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. Trevirke er et organisk materiale og angripes lett av insekter og destrueres raskt under ugunstige forhold.

Det som gjør enkelte treslag og vedtyper mer varige enn andre, skyldes hovedsakelig innholdet av enkelte spesielle stoffer eller stoffgrupper. Det kan være innleiring av uorganiske stoffer i celledomen, 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 relativt lite av disse i trevirke. Det kan dreie seg om 5-10 % 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, hardhet, styrke, svelling og krymping kan være sterkt påvirket (LUXFORD 1931, NARAYANAMURTI 1957).

Det er først i de siste 30 år at ekstraktstoffene er blitt gjenstand for nærmere undersøkelser, bl.a. p.g.a. de tekniske vanskeligheter som oppsto i forbindelse med cellulosekoking (tanninskader). De resultater ekstraktstoffkjemien er kommet fram 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 "gullgruve" hvor man kan finne en rekke viktige organiske stoffgrupper.

Det har lenge vært kjent at ekstraktstoffene kan påvirke trevirkets varighet. Selv små mengder av enkelte ekstraktstoffer, 0,05 % eller mindre, kan gjøre trevirket meget motstandsdyktig mot visse sopp- og insektangrep (ERDTMAN 1949, WOLCOTT 1953, RENNERFELT 1956, RUDMAN and DA COSTA 1959).

Av stoffer som er effektive mot destruksjonssopper, kan nevnes pinosylvin i slekten furu, resveratol i slekten *eucalyptus*, thujaplicen i *Thuja plicata*, nootkatin og chamik og isochamiksyre i *Chamaecyparis spp.*

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. 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 føre til en vesentlig endring i vedens mikrokjemiske sammensetning.

Det australske treslag *Eucalyptus camaldulensis* er kjent for å ha en meget varig ved. Men det viser ikke lenger de samme gode egenskaper når det vokser i plantasjer utenom dets naturlige utbredelsesområde. 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.

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) og tobakkplanter (THRESH 1956).

Disse resultater er interessante også for skogbruket. Det må være tillatt å anta at skogtrærne stort sett reagerer på samme måte som andre treaktige planter.

Det er meget sannsynlig at polyfenoler og andre bestanddeler av ekstraktstoffer også spiller en viktig rolle for skogstrærnes sunnhetstilstand. I den moderne skogskjøtsel foretar man ofte inngrep som går mot naturens egen utvikling. Dett 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 utnyttet til det beste for skogbruket. Det er mye som tyder på at variasjonen i ekstraktstoffinnholdet kan skyldes treets arveanlegg (HILLIS 1962). Dette er et moment en bør ta i betraktning i forbindelse med vekstforedlingsarbeidet. Ved heldige kryssninger og utvalg kan en kanskje komme fram til treraser som står bedre mot skogsråte enn det materiale vi nå har.

6.2 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.

Fargen i lagret last skyldes flobofener (oksyderte garvestoffer). Den rødbrune farge på kjerneved og bark kan også skyldes oksyderte garvestoffer.

Garvestoffer forekommer i nesten alle treslag. Særlig garvestoffholdig er barken av 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 spp.*) mest kjente som garvetrær.

Kjerneveden av eik (*Quercus pendunculata*) inneholder i alminnelighet 5-10 % garvestoffer, yteveden 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 yteved 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 barken 6-15 % garvestoffer. Dette er bare ubetydelig mindre enn hva en finner i eikebarken. Granbarken var 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 sulfitt 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.

6.3 Kvae - harpiks, terpentin

6.31 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 vi med kvaer forstår både harpiks og en rekke andre stoffer som er oppløselige i terpentinolje.

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

Patologisk kvaer dannes på grunn av mekaniske skader på treet. Ved beskadigelse av yteved eller bark åpnes harpiksgangene og kvaeinholdet strømmes ut. Det begynner da en kvaedannelse som vanligvis vedvarer i lengre tid.

Dette utnytter en ved innsamling av kvaer på stående trær. En intensiv kvaeutsondring kan en også få ved hjelp av pirrende kjemiske midler. I USA og Tyskland ble det brukt saltsyre og svovelsyre for dette formål. I den senere tid har en oppnådd gode resultater ved bruk av preparatet paraquat (DREW 1978). Patologisk kvaer inneholder 20-25 % terpentin (SANDERMANN 1956).

Av treslag som egner seg for kvaeinnsamling har slekten *Pinus* størst interesse. I middelhavslandene Frankrike, Spania og Portugal samler en inn kvaer på strandfuru (*Pinus maritima*) som er en av de beste kvaefuruartene i Europa. Den gir 1,5-2,0 l kvaer pr. tre og år.

De amerikanske *Pinus*-artene, *Pinus palustris* og *Pinus caribaea* utsondrer i gjennomsnitt over 4 l kvaer pr. tre og år. I Østerrike utvinnes en kvaer av svartfuru (*Pinus nigra*), og til dels også av lerk (*Larix europea*). Lerkekvaer er meget fin og anvendes i medisinen. Den er kjent under navnet "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 for framstilling av kamfer, celluloid, lakk, ferniss, linoleum m.v.

6.32 Harpiks

Den kvae som strømmes ut fra sårflatene hos de forskjellige bartrær er, fordi den inneholder 30-60 % terpentinolje, en forholdsvis lettflytende masse. I fri luft fordamper flyktige oljer, og de igjenstående 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. Hovedbestanddelene 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 harpikssåpa på overflaten av svartlut, 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 og lim i papirframstilling.

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.

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	
	Harpiks og fett	Terpentin olje
Furu	6,0	0,35
Gran	2,3	0,05

Råharpiksinholdet kan variere vidt selv for et og samme treslag avhengig av voksested, treets alder m.m. Det kan også være store variasjoner i de forskjellige deler av stammen (fig. 6.1).

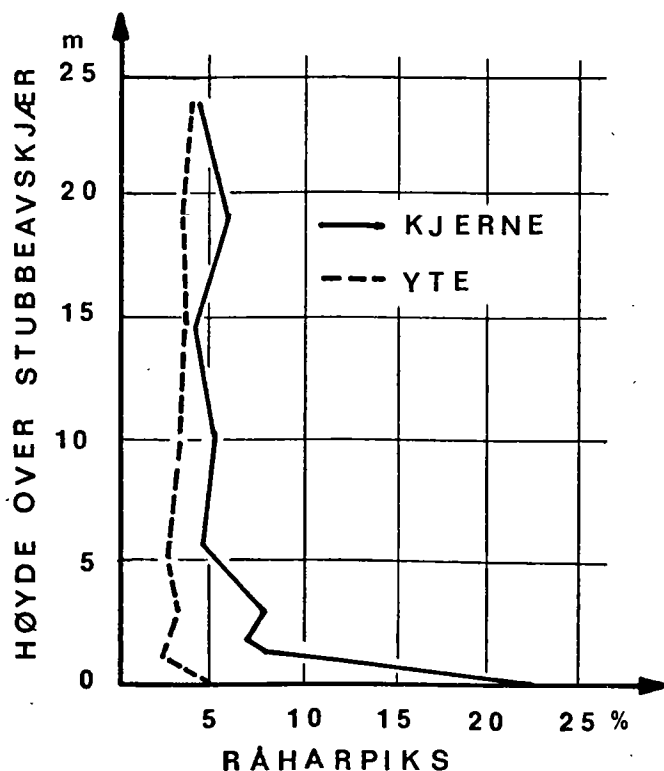


Fig.6.1 Fordeling av råharpiks i furustammens lengderetning (ŽANKOFF 1943).

Kjernen inneholder gjennomgående mere råharpiks enn yteveden. Særlig rik på råharpiks er kjerneved mellom stubbeavskjær og 2 m høyde. Høyere opp i stammen er råharpiksinholdet noenlunde konstant. Hos gran og andre harpiksførende treslag er det ikke så stor forskjell i råharpiksinholdet mellom kjerne- og yteved som hos furu. Dessuten er råharpiks fordelt mer jevnt over hele treets lengde.

6.33 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 terpenener i forskjellig blanding. Ifølge 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 også et viktig utgangsmateriale ved tilvirkning av syntetisk kamfer.

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

6.4 Voks

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

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

6.51 Fettinnholdet hos stående trær og variasjon med årstidene

Hos trær på rot kan fettinnholdet variere sterkt med årstidene. Som regel finner en mere fett hos vinter- enn sommerhogd virke. LIESE (1950) påviste hos vinterhogd lind, *Tilia parvifolia*, 13,3 % fett.

ARRHENIUS (1942) fant hos sommeravvirket furu 1,3-3,5 % fett og hos vinteravvirket 3,3-6,3 %. Av andre treslag som ARRHENIUS (l.c.) undersøkte viste alle en viss variasjon i fettinnholdet med årstidene.

For bjørk, osp, gran, lønn og eik er endringene i fettinnholdet med årstidene vist i fig. 6.2.

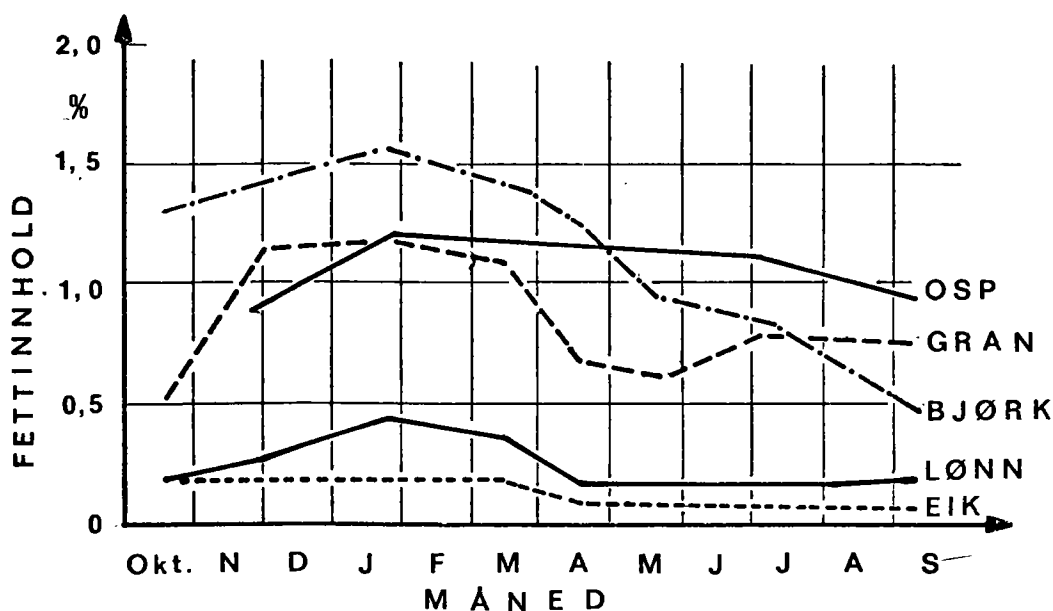


Fig. 6.2 Den sesongmessige variasjon i fettinnholdet hos gran, bjørk, eik, lønn og osp (ARRHENIUS 1942).

Ved siden av de årlige variasjoner må en regne med at det er 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 1,2 % fett. Variasjon i fettstoffinnholdet hos bøk med årstidene framgår av fig. 6.3.

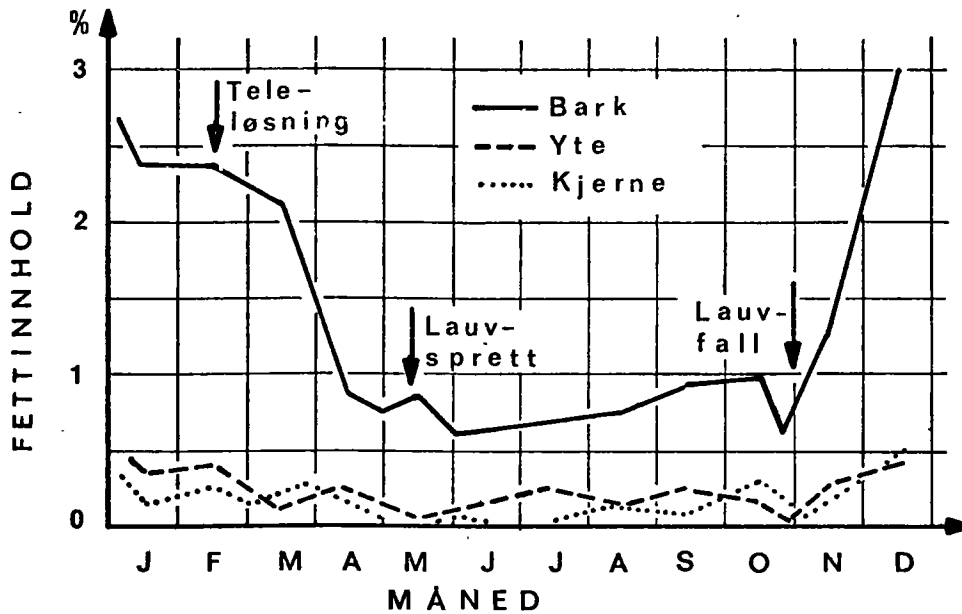


Fig. 6.3 Den sesongmessige variasjon i fettinnholdet hos bøk. (GÄUMANN 1935).

Både relativt og absolutt sett viser barken størst variasjon i fettinnholdet med årstidene. Barkens fettinnhold minker sterkt like etter teleløsningen. Fra lauvsprett av og utover sommeren er det lite variasjon. Etter lauvfall (oktober/november) er det en sterk stigning i fettinnholdet i barken.

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 (fig. 6.4).

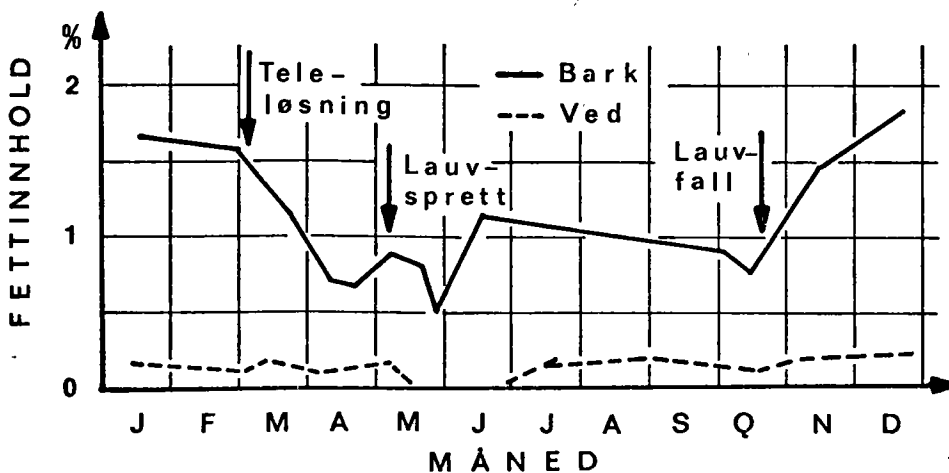


Fig. 6.4 Variasjon i fettinnholdet i bøkekvist i løpet av året (GÄUMANN 1935).

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

Ifølge GÄUMANN (l.c.) er det lite sannsyelig at fett kan omdannes 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.

6.6 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). Molekylene er ikke lange, men sterkt forgrenet. Lengden kan variere fra 24-30 glukoserester.

6.61 Stivelsesinnholdet og variasjon med årstidene

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 en finner forholdsvis lite 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, og nye reserver dannes 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. Sukkeropløsning har et lavere frysepunkt, og beskytter trærne mot frostska-der.

6.7 Fargestoffer

Fargestoffer har forskjellig kjemisk struktur. Det kan være ketoner, kinoner, hydrokinoner og flavoner. Det er vanligvis amorfe forbindelser som likner på garvestoffer.

Fargestoffer gjennomtrenger cellulosen og ligninet eller de er absorbert 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 camperhianum* L.), rødtre (f.eks. pernambuk- og sappantre), ekte gultre (*Chlorophora tinctoria* Gand.) og rødsandeltre (*Pterocarpus santalinus* L.)

Kjerneved av blåtre inneholder hämatoxylin (antagelig som glukosid) som ved oksydasjon omdannes til hämatein. Hämatein ble tidligere brukt i ullvareindustrien for produksjon av sorte og fiolfargete varer. I dag nyttes hämatein 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

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

6.8 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 og kokain.

De har en spesiell virkning på sentralnervesystemet. Mange alkaloider, som f.eks. stryknin og brucin i veden av struknintre (*Stryknos nux vomica*) taxin i veden av barlind (*Taxus baccata*) og i kokoboltre (*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 fargeindustrien og i medisinen.

6.9 Gummi (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 innsamling av kvaer. Den oppsamlede saft bringes ved hjelp av syrer til å koagulere og presses så til råg.

Det finnes ca. 50 forskjellige gummitrearter som alle hører med til slekten *Hevea*. Viktigst av disse er parakautsjuktreet (*Hevea brasiliensis*). Det vokser vilt i Amasonasområdet. Brasil hadde monopol på produksjon av gummi til det i 1876 ble smuglet ut frø av *Hevea brasiliensis*, hvormed de britiske plantasjer i Sørøst-Asia ble grunnlagt. I dag dyrkes trær av slekten *Hevea* på plantasjer rundt om i hele verden (SCHULTES 1977).

Hevea-plantasjer produserer 5-6000 kg latex pr. ha og år. 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. Viktigst er arabisk gummi som utvinnes av en akasieart. Stoffet brukes som klister m.m.

7 PROTEINSTOFFER

Proteinstoffer er bygget opp av aminosyrer. De er viktige bestanddeler av plasma, dvs. levende substans, og kalles derfor proteiner (protus = først, opprinnelig). En elementar-analyse 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. Innholdet av protein i trevirke bestemmes på grunnlag av nitrogeninnholdet. Det er gjennomgående mindre proteinstoffer i bær- enn i lauvtrær.

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

7.1 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 furu, (*Pinus silvestris*) avtar proteininnholdet 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 % (fig. 7.1).

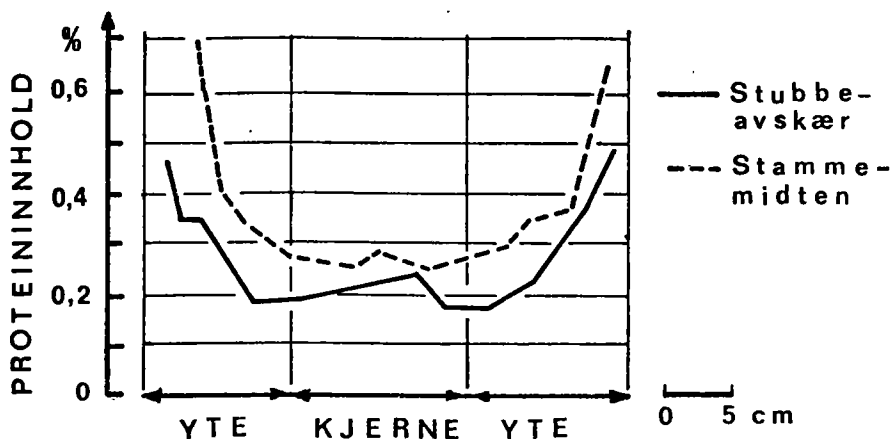


Fig. 7.1 Fordeling av protein i stammeverrsnitt av furu (*P. silvestries*) (BECKER 1962).

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

7.2 Variasjon i proteininnholdet i vår- og sommerved

Proteininnholdet kan være forskjellig i vår- og sommerved. Således fant BECKER (1962) at vårved av *Pinus taeda* inneholder nesten dobbelt så meget protein som sommerved (fig. 7.2).

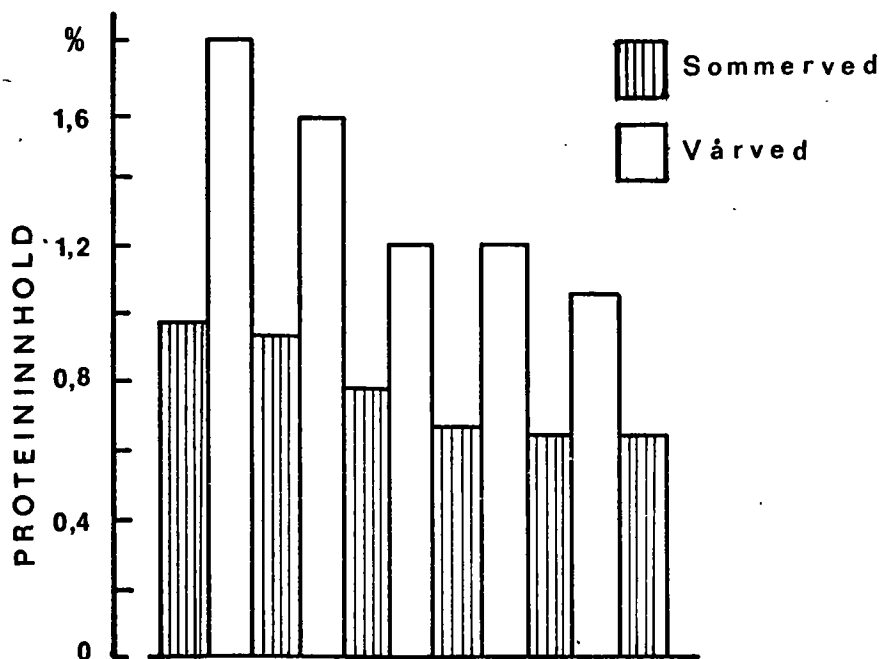


Fig. 7.2 Proteininnholdet i vår- og sommerved hos *Pinus* sp. (*taeda* eller *palustris*). Prøvene stammer fra et raskt voksende tre og er tatt fra den ytre stammedel (BECKER 1962).

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

Barken inneholder vanligvis mere protein enn veden. Mengden varierer sterkt med årstidene. Proteininnholdet er størst om vinteren (BROWNING 1963).

Bjørkeved inneholder i gjennomsnitt 1,9 % protein, og barken fra 3,8 til 5,8 % (JENSEN et.al. 1949).

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

8 BARK

Barkens kjemiske sammensetning er på mange måter forskjellig fra vedens. Barken inneholder mindre cullulose og lignin og mere ekstraktivestoffer. Celluloseinnholdet i barken ligger som regel under 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 lignin fra barken har færre metoksy- og karboksylgrupper enn lignin fra veden (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 1946).

En kjemiske analyse av bark av furu, gran og bjørk er vist i tabell 8.1.

Tabell 8.1 Kjemisk sammensetning av bark av furu, gran og bjørk i prosent av tørrvekt (JENSEN et al. 1963, TAMMINEN 1964 og 1970).

Bestanddel	Furubark		Granbark		Bjørkebark	
	Ytter.	Innerb.	Ytterb.	Innerb.	Ytterb.	Innerb.
Cellulose	19,8	24,2	14,3	23,2	-	-
Hexosaner	10,5	20,2	7,7	9,3	3,4	18,5
Pentosaner	8,3	13,1	7,1	9,7	1,1	20,2
Lignin	43,6	12,1	27,4	15,6	1,3	20,3
Uronsyrer	3,8	9,4	4,0	6,0	-	-
Suberin	2,9	0	2,8	-	38,7	1,2
Ekstr.st. m.m.	8,5	2,0	34,4	34,0	44,1	19,6
Andre stoffer	-	-	-	-	11,1	18,4
Aske	2,7	4,0	2,3	2,3	0,4	1,8

8.2

Det framgår av tabellen at hos furu og bjørk inneholder den indre delen av barken mere aske enn den ytre. Dette er forstå-vidt helt logisk da vi vet at det er i den indre delen av barken transport av nærings- og mineralstoffer foregår. Det er derimot mer uventet å finne litt innhold av aske i ytre og indre bark hos gran.

Innholdet av cellulose og vedpolyoser er størst i den indre delen av bark.

Vi kan ellers merke oss at den prosentiske sammensetning av barken hos furu og gran er meget forskjellig.

En meget stor del av gran og bjørkebark er ekstraherbar med alkohol-bensen.

Hos kanadiske bartreslag er det funnet at 27-50 % av barken kan ekstraheres med alkohol-bensen (CLERMONT and SCHWARTZ 1948). Med varmtvann kan man ekstrahere 10-35 % av furu- og granbark og 5-20 % av bjørkebark. Bjørk med høyt floemprosent gir mest ekstrakt (SOLBRAA 1979).

I Norge produseres det årlig ca. 2,4 millioner m³ bark. Av dette er 80 % granbark, 15 % furu og 5 % bjørkebark (SOLBRAA 1977).

Tabell 8.2 viser de viktigste bruksmåter for bark i Norge.

Tabell 8.2 Bruksmåter for bark (SOLBRAA 1977).

Fy- ring	Deponering, fylling	Kom- postering	Veifun- damentering	Dekk- materiale	Ha- ger	Di- verse	Sum
1000 1 m ³							
1095	957	75	59	53	53	41	2332
ca. %							
47	41	3	3	2	2	2	100

Bark har alltid vært et billig råstoff. For treforedlingsindustrien og for sagbrukene har den vært et stort problem, den ble betraktet som avfall. Det er enda store mengder av bark som blir deponert og kjørt på fyllinger.

Dette er imidlertid i ferd med å endre seg. Barken begynner å bli et interessant råstoff som finner flere og flere anvendelser. Mange bedrifter har funnet det økonomisk å bruke bark som energikilde istedenfor olje. En del industrier kan delvis utnytte bark i sin produksjon (fiber- og sponplateindustriene). Kompostering og bruk av bark som jordforbedrende middel har også store muligheter hos oss.

Selv om andelen av bark som brukes til energiutvinning sannsynligvis vil øke, står allikevel et meget stort kvantum til disposisjon for andre bruksmåter.

9 LITTERATUR

- ANDERSON, D.B. and KERR, T. 1938. Growth and structure of cotton fiber. *Industrial and Engineering Chemistry* 30.
- ARRHENIUS, O. 1942. Fättmängdens 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 das Eiweiss-Gehalt von Nadelhölzern. *Holz als Roh- und Werkstoff* 9, 368-375.
- BERGSTRØM, 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 utilization 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.
- DREW, J. 1978. Extrative enhancement in pines by paraquat treatment. *Forest Products Journal* 28: 9, 21-26.
- 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 Inhaltstoffe des Kiefern-kernholzes, ihre physiologische Bedeutung und hemmende Einwirkung auf die normale Aufschlissbarkeit des Kiefern-kernholzes nach dem Sulfitverfahren. *Liebig's Annalen der Chemie* 539, 116-127.
- ERDTMAN, H. 1949. Heartwood extratives of conifers. Their fungicidal and insect repellent properties and taxonomic interest. *Tappi* 32, 305-310.
- FINDLAY, W.P.K. 1974. Timber: Properties and uses. Crosby lockwood Staples. London. 224 s.

- 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, 1, 383-386.
- FREUDENBERG, K. MOLTER, H. und DIETRICH, G. 1947. Bereitung von Xylose aus Buchenholz. Bemerkung über Diacetonglucose. Chem. Ber. 80, 53-55.
- GOLDSTEIN, I.S. 1975. Potential for converting wood into plastics. Science 189, 4206, 847-852 .
- 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. 1930. On the origin 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 extratives and their Significance to the pulp and paper industries. Academic Press Inc. 513 s.
- HUSEMANN, E. 1940. Über die Konstitution von Salepmannan. 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. SIERIZĂ, P. and WARTIOVAARA, V. 1963. 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.
- KLOSTERMEYER, H. und KAUFMANN, W. 1974. Nahrungseiweiss - Probleme und Notwendigkeiten. Chemie in unserer Zeit 8, 1-9.
- 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.
- KÜRSCHNER, K. und HOSTOMSKY, 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.
- LEITH, H. 1974. Basis und Grenze für die Menschkeitsentwicklung- Stoffproduktion der Pflanze. Umschau 74:6, 169-174.
- LEVY, J. and JAHN, E.C. 1939. Paper Trade Journal 109.
- LUXFORD, F.R. 1931. Effect of extratives 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*). Meddelser 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 Holzextractstoffe. Holz als Roh- und Werkstoff 15, 370-380.
- NIKITIN, N.I. 1955. Die Chemie des Holzes. Akademie-Verlag, Berlin.
- NODDACK, W. 1937. Der Kohlstoff im Haushalt der Natur. Angewandte Chemie 50, 505-510.

- NORMAN, A.G. and OTTO, E. 1946. Cellulose and cellulose derivatives. New York.
- NORMAN, A.G. and SHRIKHANDE, J.G. 1935. The hemicellulose II. The association of hemicelluloses with lignin. Biochemical Journal 29: 2, 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.
- NESS, A.A. 1979. Økt oppmerksomhet om trevirkets egenskaper. Makin 12.
- PAYEN, A. 1938. Compt. rend. 7, 1052.
- 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. Industrial Engineering Chemistry 18, 608.
- ROFFAEL, E. 1976. Holz als Chemierohstoff. Forstarchiv 47:6 117-123.
- ROGOVIN, Z.A. 1974. Chemical modification of viscose fibers by graft copolymerization. Tappi 57:7, 65-68.
- 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. 1963. Chemische Holz Verwertung. BLV Verlagsgesellschaft München, Basel, Wien. 305 s.
- 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.
- SCHULTES, R.E. 1977. The odyssey of cultivated rubber tree. Endeavour 1:314, 133-138.
- SCHWEERS, W. und EZZAT, S. 1975. Erfahrungsstudie über die Möglichkeiten einer umweltfreundlichen Herstellung von Sulfatcellstoff. Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Hamburg - Reinbek Nr. 106, 1-39.

- SOLBRAA, K. 1977. Produksjon og bruk av bark i Norge. Norsk Skogindustri 3, 71.
- SOLBRAA, K. 1979. Composting of bark I. Different bark qualities and their uses in plant production. Meddelelser fra Norsk institutt for skogforskning 34.13, 285-333.
- STAUDINGER, H. 1937. Über die Konstitution der Cellulose. Svensk Kemisk Tidsskrift 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, 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 Papperstidning 51, 269-274.
- SUNDMAN, J. 1950. Vedfruktosaner. Papperi ja Puu B. 10, 306-308.
- TAMMINEN, Z. 1964- Fuktighet, volymvikt m.m. hos ved og bark II. Gran. Institutionen för Virkeslära. Skoghögskolan, Stockholm. Nr. R 47.
- TAMMINEN, Z. 1970. Fuktighet, volymvikt m.m. hos ved och bark III Björk. Rapport Institutionen för Virkeslära, Skoghögskolan, Stockholm. Nr. R. 63.
- THRESH, J.M. 1956. Some effects of tannin 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.
- TREIBER, E.E. and EHRENGÅRD, D. 1974. Spinning of viscose fibers with a continuous core structure for nonwovens. Tappi 57:7, 69-72.
- 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-Verlag.
- 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, 2, 92-116. Vienna. Pergamon Press.
- WEINBERG, A.M. 1977. Persepolis and Miami Beach. Nature 267, 520.
- 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.

