

**LIPOFILNÉ EXTRAKTÍVNE LÁTKY V JADRE A BELI  
DUBA ZIMNÉHO (*QUERCUS PETRAEA* (MATTUSCH.) LIEBL.)**

**HEARTWOOD AND SAPWOOD LIPOPHILIC EXTRACTIVES  
OF OAK (*QUERCUS PETRAEA* (MATTUSCH.) LIEBL.)**

Marta Laurová – Eva Výbohová – Miroslava Mamoňová

**ABSTRACT**

The distribution of extractives from cross section zones of oak (*Quercus petraea* (Mattusch.) Liebl.) with internal sapwood was studied. The content extractives determined by the extraction with benzene – ethanol mixture (2/1, v/v) decrease in sequence: heartwood further from the pith, outer sapwood, heartwood nearer to the pith, internal sapwood.

Lipophilic extractives (fatty and resin acids, sterols, steryl esters and triglycerides chloroform soluble from benzene – ethanol fractions) were identified and quantified as groups by gas chromatography (GC) with a flame ionization detector (FID). Their content decreased in sequence: outer sapwood, heartwood nearer to pith, heartwood further from the pith and internal sapwood.

**Key words:** gas chromatography, heartwood, sapwood, internal sapwood.

**ÚVOD**

Dub z morfológického hľadiska zaradujeme medzi kruhovitopórovité jadrové drevíny, ktoré majú v strednej časti kmeňa výrazne sfarbenú tmavšiu zónu jadra a na obvode bližšie ku kôre bledšiu vrstvu beli. V ojedinelých prípadoch možno okrem týchto základných zón pozorovať na priečnom reze aj vnútornú bel, ktorá je považovaná za chybu dreva. Tvorí ju jeden alebo niekoľko ročných kruhov v jadrovej zóne listnatých drevín. Jej farba a vlastnosti sú podobné beli. Býva často sprevádzaná hnilobou. Príčinou tvorby môže byť narušenie činnosti kambia silnými mrazmi v dôsledku prieniku chladného vzduchu do dreva, napríklad cez poškodené vetvy [1, 2, 3, 4].

Extraktívne látky sú prítomné v dreve v relatívne malom kvantitatívnom zastúpení, avšak rôznorodosť jednotlivých nízkomolekulových, najmä organických látok, ktoré ich tvoria, je obdivuhodná. Zvyčajne sa delia podľa chemickej príbuznosti alebo štruktúry. Z chemického hľadiska predstavujú také látky, ako sú živice, terpény a terpenoidy, steroly, rastlinné tuky, vosky a oleje, rastlinné farbivá, nízkomolekulové fenoly a polyfenoly, aromatické aldehydy, nízkomolekulové sacharidy, acyklické kyseliny, alkoholy, bielkoviny, soli organických a minerálnych kyselín, aminokyseliny, niektoré vitamíny ai.

Ich zastúpenie v dreve závisí od mnohých faktorov, ako sú druh dreva, jeho stano-  
vište, ročné obdobie. Obsah extraktívnych látok v jednotlivých častiach stromu sa líši. Roz-  
diely možno pozorovať aj v jednotlivých zónach priečného rezu kmeňa. V belí sa  
v prevažnej miere nachádzajú sacharidy a zásobné živичné látky, jadrová časť dreva je ešte  
obohatená o látky fenolového charakteru (triesloviny), terpény a terpenoidy, ktoré prispie-  
vajú k jej tmavšiemu sfarbeniu [6, 7].

V analytickej praxi sa na ich triedenie častejšie využíva ich rozpustnosť  
v jednotlivých typoch rozpúšťadiel.

Extraktívne látky v dreve majú rôzne funkcie, pričom ovplyvňujú také vlastnosti  
dreva ako sú napríklad hustota dreva, tvrdosť dreva a pevnosť v tlaku. Niektoré z nich (ter-  
pény a niektoré glykozidy) podporujú aj odolnosť dreva voči biotickým vplyvom [8,9].

Dub má relatívne vysoký podiel extraktívnych látok. V závislosti od toho, či uvažo-  
jeme o bel'ovom alebo jadrovom dreve, ich obsah sa pohybuje v rozsahu od 1,5 do 6,1 %  
[6, 10, 11, 12, 13].

V jadrovom dreve duba letného a zimného (*Quercus robur L.*, *Quercus petraea*  
(*Mattusch.*) *Liebl.*) bolo identifikovaných metódou HPLC osem rôznych typov elagotanínov  
a dve chemicky príbuzné látky (vescalin a castalin). Metódou GC bolo stanovených ďalších  
približne 50 druhov extraktívnych látok. Išlo predovšetkým o nestabilné (prchavé) zlúčeniny  
(mastné kyseliny, deriváty furánu, jednoduché fenoly, laktóny, alkoholy, izoprenoidy a iné  
nízkomolekulové látky) [14].

Do benzén-etanolovej zmesi prechádzajú z dreva látky strednej polarita, ako sú ní-  
zkomolekulové fenoly, lignoly, aromatické aldehydy, terpenoidy, niektoré rastlinné farbivá,  
ale aj tuky, vosky, oleje, monosacharidy, cukorné alkoholy, cyklitoly a i. [15, 6].

Vytvorenie vnútornej belí v dube je príčinou neobvyklej disproporcie extraktívnych  
látok v jednotlivých jeho zónach.

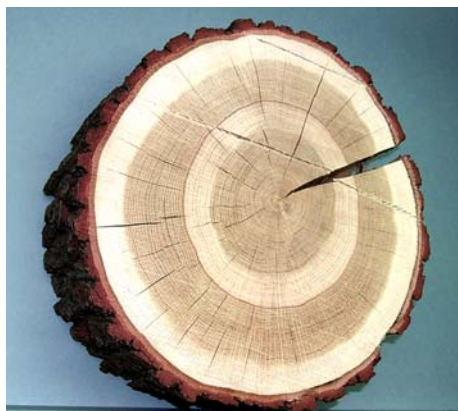
Cieľom tejto práce bolo stanoviť disproporciu extraktívnych látok v jednotlivých zó-  
nach priečného rezu duba zimného (*Quercus petraea* (*Mattusch.*) *Liebl.*) obsahujúceho  
vnútornú bel', ktoré sú rozpustné v benzén – etanolovej zmesi a lipofilných látok prítomných  
v takto získaných extraktoch.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

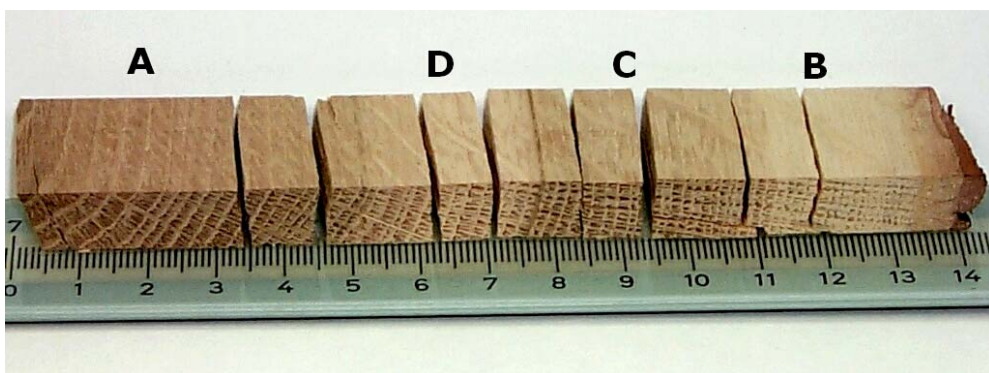
### Odber vzoriek

Vzorka kmeňa duba zimného (*Quercus petraea* (*Mattusch.*) *Liebl.*) obsahovala vnú-  
tornú bel'. Začiatok rastu stromu, z ktorého sa neskôr odobral tenký výrez, sa datuje do roku  
1931. Pásmo vnútornej belí sa chronologicky vytvorilo počas rokov 1951 – 1963. Ako  
ukázali mikroskopické analýzy, v tejto zóne neprebehlo zjadrovanie, ale preukázala sa  
tvorba tyl v cievach ako sprievodný znak metabolických premien obsahu parenchýmu strž-  
ňových lúčov ako aj axiálneho parenchýmu.

Na stanovenie distribúcie extraktívnych látok v jadrovom a bel'ovom dreve boli  
odobraté z kmeňa vzorky zo 4 zón v radiálnej prizme – jadro pri stržni (A), vnútorná bel'  
(D), jadro ďalej od stržňa (C) a bel' (B) (obr. 1,2).



**Obr. 1** Priečný rez kmeňa duba zimného s vnútornou bielou  
**Fig. 1** The cross section of mountain oak with internal sapwood



**Obr. 2** Výber vzoriek z jednotlivých zón (Označenie: jadro pri stržni – A, vnútorná biel' – D, jadro ďalej od stržňa – C, biel' – B)

**Fig. 2** Internal sapwood of mountain oak (A), selection of the tested material (heartwood nearer to the pith – A, internal sapwood – D, heartwood further from the pith – C, sapwood – B)

#### **Extrakcia benzén-etanolovou zmesou**

Vzorky zo všetkých štyroch zón dreva boli dezintegrované na piliny (frakcia 0,5 – 1 mm) a extrahované 8 hodín v Soxhletovej aparatúre zmesou benzén – etanol (2/1, v/v). Extrakt bol odparený dosucha na vákuovej rotačnej odparke. Hmotnosť extraktu bola po jeho vysušení v elektrickej sušiarňi pri teplote  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  do konštantnej hmotnosti stanovená vážením. Obsah extraktívnych látok bol prepočítaný na a.s. drevo a vyjadrený v %.

#### **Stanovenie lipofilných látok**

Na určenie distribúcie extraktívnych látok v jednotlivých zónach priečného rezu boli benzén-etanolové extrakty po odparení rozpúšťadla rozpustené v chloroforme. Jednotlivé skupiny lipofilných extraktívnych látok boli stanovené metódou plynovej chromatografie. Na analýzu bol použitý plynový chromatograf Fisons 8310 DPFC s plameňovo-ionizačným detektorom (FID) s kapilárnou kolónou DB5 (J&W) (5m x 0,32 mm I.D., hrúbka filmu 0,25 $\mu$ ). Základom na určenie podmienok analýzy bola publikovaná metodika [5]. Teplotný program stanovenia bol nasledovný: počiatočná teplota:  $140^\circ\text{C}$  – 1 min; rýchlosť zvyšova-

nia teploty: 20 °C.min<sup>-1</sup>; konečná teplota: 340 °C – 1 min; teplota injektora: 300 °C; teplota detektora: 330 °C. Ako nosný plyn bol použitý dusík (tlak 30 kPa).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Nami stanovený obsah extraktívnych látok rozpustných v benzén-etanolovej zmesi (2:1) v jednotlivých zónach duba je uvedený v tabuľke 1.

**Tab. 1 Distribúcia extraktívnych látok v zónach priečného rezu [%]**

**Tab. 1 Distribution of extractives in cross section zones [%]**

<b>zóna</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>%</b>	3,47	3,68	4,05	2,17

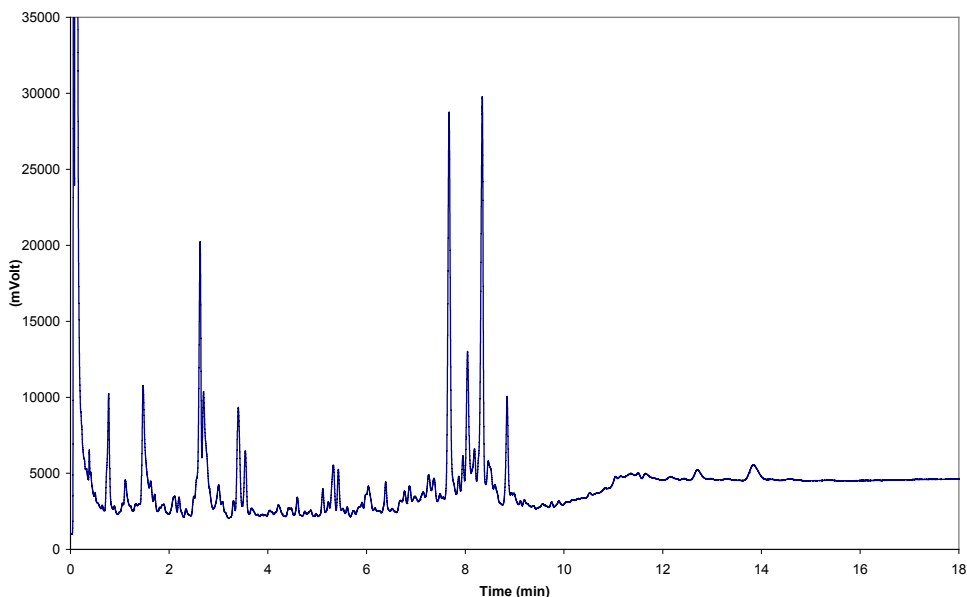
Pozn.: A – jadro pri stržni, B – beľ, C - jadro ďalej od stržňa, D - vnútorná beľ

Note: A – heartwood nearer to the pith, B – sapwood, C – heartwood further from the pith, D – internal sapwood

Ich obsah v jadrovom dreve je väčší ako beľovom dreve, čo je v zhode s literárnymi údajmi [6, 13].

Vnútorná beľ má však v porovnaní s vonkajšou (prirodzenou) beľou nižšie zastúpenie týchto látok. Možno predpokladať, že počas obdobia vegetatívneho rastu stromu sa pri tvorbe tejto zóny z rôznych dôvodov dočasne obmedzila, čo do kvantity aj kvality, tvorba extraktívnych látok, ktoré sú zodpovedné napríklad za farebné rozdiely medzi jadrom a beľou (látok polyfenolového charakteru, terpény a terpenoidy). Tiež možno predpokladať, že sa obmedzila aj tvorba tých extraktívnych látok, ktoré podporujú odolnosť jadra voči biotickým vplyvom svojou toxicitou a hydrofóbnosťou (napr. trieslovín, stilbénov, glykozidov, voskov, tukov ai.) [1, 4, 6, 15].

Jednotlivé zóny priečného rezu kmeňa dreva *Quercus petraea* (Mattusch.) Liebl. sa líšili kvalitatívnym aj kvantitatívnym zložením lipofilnej frakcie extraktívnych látok (zložky benzén-etanolového extraktu rozpustné v chloroforme). Štyri skupiny lipofilných extraktívnych látok (mastné a živичné kyseliny – MŽK, steroly – STE, sterolestery – SES, triglyceridy – TGL) boli identifikované a kvantifikované pomocou zmesi štandardov, ktorá obsahovala kyselinu palmitovú, β-sitosterol, cholesteryloleát a triheptadekanoín. Chromatografický záznam analýzy lipofilných extraktívnych látok prítomných vo vnútornej beli je zobrazený na obrázku 3.



**Obr. 3 Chromatografický záznam lipofilných extraktívnych látok prítomných vo vnútornej belí (rozsahy retenčných časov jednotlivých skupín extraktívnych látok: 0,5 – 5 minút (MŽK), 5 – 10 minút (STE), 10 – 14 minút (SES), 14 – 18 minút (TGL))**

**Fig. 3 Chromatogram of lipophilic extractives in internal sapwood (scales of retention times for particular groups extractives: 0,5 – 5 minutes (fatty and resin acids), 5 – 10 minutes (sterols), 10 – 14 minutes (steryl esters), 14 – 18 minutes (triglycerides))**

Kvantitatívne zastúpenie analyzovaných skupín lipofilných extraktívnych látok v rôznych zónach duba prepočítané na absolútne suché drevo je uvedené v tabuľke 2.

**Tab. 2 Obsah jednotlivých skupín lipofilných extraktívnych látok v rôznych zónach dreva [mg/100 g a.s. dreva]**

**Tab. 2 The content of particular groups of lipophilic extractives in a various zones of wood [mg/100 g a.d. wood]**

Skupina látok	Zóna A	Zóna B	Zóna C	Zóna D
Mastné a živičné kyseliny	22,75	17,44	12,63	29,20
Steroly	93,50	44,82	96,91	112,80
Sterolestery	14,41	5,30	11,51	3,75
Triglyceridy	0,48	0,00	0,00	0,00
<b>Spolu</b>	<b>131,14</b>	<b>67,55</b>	<b>121,05</b>	<b>145,75</b>

Najdominantnejšou skupinou lipofilných extraktívnych látok vo všetkých zónach dreva duba zimného boli steroly. Ich obsah (66 – 80%) bol niekoľkonásobne vyšší ako obsah ostatných skupín. Literárne zdroje uvádzajú, že v dreve duba bol vedľa hlavnej zložky  $\beta$ -sitosterolu identifikovaný tiež stigmasterol, kampesterol a cholesterol [6, 16].

Druhú najdôležitejšiu skupinu tvorili mastné a živičné kyseliny (10-20%). V prípade jadra aj belí bol ich obsah vo vnútorných zónach vyšší ako vo vonkajších.

Obsah sterolesterov bol zreteľne vyšší v jadrových zónach. Avšak ich zastúpenie v lipofilnej frakcii bolo relatívne nízke (2 – 11 %).

Triglyceridy boli prítomné iba v zóne vnútorného jadra, aj to v nepatrnom množstve.

Z porovnania sumárnych obsahov lipofilných extraktívnych látok v jednotlivých zónach vyplýva, že najväčšie množstvo týchto zlúčenín obsahuje zóna D – vnútorná beľ a najmenej zóna B – beľ. Rozdiely medzi zónami A, C a D nie sú markantné.

Napriek tomu, že absolútny obsah skupín lipofilných extraktívnych látok v jednotlivých zónach je rozdielny, ich relatívne zastúpenia sú porovnateľné.

Relatívne zastúpenie jednotlivých skupín lipofilných extraktívnych látok koreluje s výsledkami iných analýz dubového dreva [12, 13].

## ZÁVER

Distribúcia extraktívnych látok v dube zimnom (*Quercus petraea* (Mattusch.) Liebl.) rozpustných v benzén-etanolovej zmesi závisí od zóny, v ktorej sa vyskytujú. Vo všeobecnosti ich obsah v jadrovom dreve je vyšší ako v beľovom. V prípade výskytu vnútornej beli dochádza k ďalšiemu prerozdeleniu ich výskytu. V tejto časti duba bol stanovený nielen najmenší obsah látok rozpustných v benzén-etanolovej zmesi, ale aj lipofilných extraktívnych látok rozpustných v chloroforme.

## LITERATÚRA

1. DUJESIEFKEN, D. – BAUCH, J. Biologische Charakterisierung von Eichenholz mit Mondring. In: *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 45, 1987, pp. 365-370.
2. DUJESIEFKEN, D. – LIESE, W. – BAUCH, J. Discoloration in the heartwood of Oak-trees, In: Bauch, J. and Baas, P. *Development and characteristic of discolored wood*. Reprinted from IAWA Bulletin n.s., vol. 5, no. 2. International association of Wood Anatomist. Rijksherbarium, Leiden, Netherlands, pp. 105 – 109.
3. KLÍR, J. *Vady dreva*. Bratislava : SNTL Alfa, 1981. 232 s.
4. POŽGAJ, A. – CHOVANEC, D. – KURJATKO, S. – BABIAK, M. *Štruktúra a vlastnosti dreva*. 2. vyd. Bratislava : Príroda, a.s., 1997. 485 s. ISBN 80-07-00960-4.
5. KAČÍK, F. – KAČÍKOVÁ, D. – VELKOVÁ, V. – BUBENÍKOVÁ, T. Analýza lipofilných extraktívnych látok z dreva a drevných materiálov plynovou chromatografiou. In: „*Vybrané procesy pri spracovaní dreva*“ : [elektronický zdroj CD] : V. medzinárodné sympóziu. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2004, s. 186. ISBN 80-228-1329-X.
6. FENGEL, D. – WEGENER, G. *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reaction*. Berlin-New York : Walter de Gruyter, 1984. 613 p. ISBN 3 II 0084813.
7. MELCER, I. – BLAŽEJ, A. – ŠUTÝ, L. *Chémia dreva*. Bratislava : Alfa, 1976. 326 s.
8. DIETENGERG, M. et al. *Wood Handbook : Wood as an Engineering Material* [online]. Madison, WI : U. S. Department of Agriculture, Forest service, Forest products Laboratory, 1999 [cit. 2006-09-10]. Dostupné na internete: <<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr113/fplgtr113.htm>>
9. SOLÁR, R. *Chémia dreva*. Zvolen : TU vo Zvolene, 2001. 101s. ISBN 80-228-1007-X.
10. WAGENFÜHR, R. – SCHEIBER, CHR. *Holz atlas*. 2. Auflage. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1985. 720 p.
11. BALABAN, M. – YILGÖR, N. – STROBEL, C. Chemical characteristics of endemic oak-wood *Quercus vulcanica* Boiss. In: *Holz als Roh - und Werkstoff*, Vol. 57, 1999, No 2/april, pp. 152 – 153.
12. VÝBOHOVÁ, E. Vplyv skladovania na obsah lipofilných extraktívnych látok v dubových štiepkach. In: *Vybrané procesy pri spracovaní dreva* [elektronický zdroj] : VI. medzinárodné sympóziu. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2005, s.199-204. ISBN 80-228-1484-9.

13. GEFFERTOVÁ, J. – GEFFERT, A. – FURTÁK, V. Vplyv rozdielnych charakteristik jadrového a beľového dubového dreva na vybrané charakteristiky sulfátových buničín. In: *Acta Facultatis Xylogologiae*, XLVIII, č.2, 2006, s. 23 – 32.
14. MOSEDALE, J. R. – FEUILLAT, R. – BAUMES, J. – DUPOUEY, L. – PUECH, L. Variability of wood extractives among *Quercus robur* and *Quercus petraea* trees from mixed stands and their relation to wood anatomy and leaf morphology. In: *Canadian Journal of Forest Research*, vol. 28, 1998, no. 7, pp. 994- 1006.
15. KAČÍK, F. – SOLÁR, R. *Analytická chémia dreva*. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1999. 369 s. ISBN 80-228-0882-0.
16. KEREKEŠ, J. – LUŽÁKOVÁ, V. – ŠURINA, I. Analýza sterolových štruktúr v zmesi lipofilných extraktívnych látok dreva. In: *Zborník z medzinárodnej konferencie „Buničina a papier – technológia, vlastnosti, životné prostredie“*, Bratislava, STU, 2001, s. 227-232. ISBN 80-227-1566-2.

## SUMMARY

The content of benzene-ethanol soluble extractives is different in the several cross section zones of wood. Its distribution in cross section of oak (*Quercus petraea* (Mattusch.) Liebl.) is influenced by the presence of internal sapwood. Its content in heartwood is higher than in sapwood.

Lipophilic extractives which are soluble in benzene-ethanol mixture and as well as in chloroform are present at all zones. Fatty and resin acids, sterols, steryl esters and triglycerides were quantified as groups. Sterols had a dominating presence from all groups.

Internal sapwood contains the least amount of benzene – ethanol and lipophilic extractives.

### Pod'akovanie

Autorky ďakujú Slovenskej vedeckej grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu projektu č. 1/2404/05, v rámci ktorého vznikol tento príspevok.

### Adresa autora:

<sup>1</sup>RNDr. Marta Laurová, PhD.

<sup>1</sup>Ing. Eva Výbohová, PhD.

<sup>2</sup>Ing. Miroslava Mamoňová, PhD.

<sup>1</sup>Katedra chémie a chemických technológií

<sup>2</sup>Katedra náuky o dreve

Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene

T. G. Masaryka 24

960 53 Zvolen

Slovensko

e-mail: [laurova@vsld.tuzvo.sk](mailto:laurova@vsld.tuzvo.sk)  
[vybohova@vsld.tuzvo.sk](mailto:vybohova@vsld.tuzvo.sk)  
[mamonova@vsld.tuzvo.sk](mailto:mamonova@vsld.tuzvo.sk)