

SVEU ILIŠTE U ZAGREBU

ŠUMARSKI FAKULTET

MATIJA LOZAN I i SEBASTIJAN ŠTRIGA

**KEMIJSKA SVOJSTVA OPOŽARENE BIOMASE
ALEPSKOG BORA (*Pinus halepensis* Mill.) I
CRNOG BORA (*Pinus nigra* Arn.)
ZA PROIZVODNJU BIOPROIZVODA**

Zagreb, 2018.

Ovim radom istraživani su alepski bor (*Pinus halepensis* Mill.) i crni bor (*Pinus nigra* Arn.) koji su uzorkovani u šumskim sastojinama tvrtke Hrvatske šume d.o.o. i to u njihovoj Upravi šuma podružnica Split – Šumarija Šibenik gospodarska jedinica Jelinjak, Jamina i Konjička draga, te Upravi šuma podružnica Split – Šumarija Biograd gospodarska jedinica Biograd. Uzorkovanje je izvršeno pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Damira Barić a. Određivanje grupnog kemijskog sastava drva alepskog i crnog bora izvršene su u Laboratoriju za kemiju drva, Zavoda za tehnologije materijala, Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Alana Antonovića. Rad pod naslovom Kemijska svojstva opožarene biomase alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* Arn.) za proizvodnju bioproizvoda predan je na Natječaj za dodjelu Rektorove nagrade za individualni znanstveni i umjetnički rad u akademskoj godini 2017./2018.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. DRVNA BIOMASA	4
2.1. UVOD U DRVNU BIOMASU	4
2.2. MAKROSKOPSKA STRUKTURA DRVNE BIOMASE	5
2.3. OSNOVNE KEMIJSKE KOMPONENTE DRVNE BIOMASE	6
2.3.1. Celuloza	8
2.3.2. Drvne polioze (Hemiceluloza)	10
2.3.3. Lignin	11
2.3.4. Akcesorne tvari (Ekstraktivne tvari)	13
2.3.5. Mineralne tvari	14
2.4. DISTRIBUCIJA KEMIJSKIH KOMPONENATA UNUTAR DRVA	14
3. UVOD U ŠUMSKE POŽARE	18
4. CILJEVI RADA	20
5. MATERIJALI I METODE	21
5.1. VRSTA DRVA/MATERIJALA – ALEPSKI BOR (<i>PINUS HALEPENSIS</i> MILL.)	21
5.2. LOKALITETI UZORKOVANJA I KARAKTERISTIKE POŽARA	24
5.3. UZORKOVANJE, USITNJAVANJE I PROSIJAVANJE UZORAKA DRVA	25
5.4. METODE IZOLACIJE GLAVNIH KEMIJSKIH KOMPONENATA DRVA	27
6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA S RASPRAVOM	32
6.1. MINERALNE TVARI (PEPEO)	33
6.2. AKCESORNE TVARI (EKSTRAKTIVNE TVARI)	34
6.3. CELULOZA	35
6.4. LIGNIN	36
6.5. DRVNE POLIZE	37
7. ZAKLJUČAK	39
8. ZAHVALE	41
9. POPIS LITERATURE	42
10. SAŽETAK	44
11. SUMMARY	45
12. ŽIVOTOPISI	46

1. UVOD

Zamjena različitih proizvoda proizvedenih iz fosilnih izvora s bioproizvodima proizvedenim iz obnovljivih izvora sirovina prioritet je u mnogim zemljama. Proizvodnja bioproizvoda iz obnovljivih izvora alternativa je proizvodnji goriva iz fosilnih izvora, ali i izazov na ekološkoj, društveno-političkoj i tehnološkoj razini. Ekološka razina vezana je uz povećanu emisiju CO₂ i drugih stakleničkih plinova tijekom proizvodnje i korištenja fosilnih izvora. Uz ekološki i društveno-politički, treći razlog poticanja biotehnološke proizvodnje bioproizvoda je ekonomski, a odnosi se na stvaranje dodatne vrijednosti (ekonomska održivost). Društveno-politička razina odnosi se na ruralni razvoj i energetske neovisnost, a određena je cijenom, dostupnošću i rasprostranjenošću sirovina koje se koriste u proizvodnji bioproizvoda. Proizvodnja bioproizvoda u Europskoj uniji (EU) i Hrvatskoj, određena je strateškim dokumentima EU, koje se Republika Hrvatska mora pridržavati. Hrvatska ima osobito veliki potencijal u proizvodnji ovakvih bioproizvoda iz drvne biomase, jer je nešto manje od polovice kopnenog teritorija pokriveno šumama. Nadalje, navedeni razlozi poticanja proizvodnje bioproizvoda uključeni su u tri temeljne pretpostavke održivog razvoja: ekonomski rast, ekološka ravnoteža i društveni napredak.

Nije pretjerano ako kažemo da je drvo jedan od najvažnijih proizvoda prirode. Drvo je multikomponentan, higroskopan, anizotropan, vlaknast, porozan, biorazgradiv materijal i sirovina obnovljiva izvora, a sva svojstva drva nalaze se u dobroj ravnoteži, što je jedan od razloga da je drvo tako blisko uvijek. Danas je oko 1/3 svjetske površine zemlje pokriveno šumama sadrži i ukupnu drvnu zalihu od oko 300 000 mil. m³ drva. Od ove zalihe posjete se oko 6 000 mil. m³ godišnje (Antonovi, 2010). Republika Hrvatska bogata je šumama prirodnog sastava te spada među šumovitije zemlje u Europi. Svojom šumovitošću od 47% pokrivenog ozemlja, znatno je iznad europskoga prosjeka od 28%. Površinom šuma od 0,52 ha po stanovniku Hrvatska je iznad europskoga prosjeka od 0,34 ha po stanovniku. Površina šuma i šumskog zemljišta u Republici Hrvatskoj iznosi 2.688.687 ha. Što se tiče vlasništva, država gospodari s 75% šuma, dok s 25% šuma odnosno šumskoga zemljišta gospodare privatni šumoposjednici i druge pravne osobe (www.hrsume.hr).

Lignocelulozna drvna biomasa, kao obnovljiva sirovina, široko je dostupna kao obnovljivi potencijalni izvori sirovina za proizvodnju različitih bioproizvoda. Bioproizvodi proizvedeni iz obnovljive lignocelulozne drvne sirovine može dovesti do smanjenja emisije plinova koji izazivaju efekt staklenika, ali i energetske krize izazvane ograničenim rezervama fosilnih goriva. Međutim, složena struktura lignocelulozne sirovine predstavlja izvor mnogobrojnih problema u pretvorbi takve biomase u bioproizvode.

Republika Hrvatska, kao i ostatak mediteranskih europskih država, sve se više suočava s problemom požara i njegovim posljedicama, odnosno opožarenih šuma drva koje je potencijalno moglo imati veliku tržišnu vrijednost kao tehnička sirovina. Nadalje, požari su ključan imbenik u smanjenju površina pod šumama na Sredozemlju. Osim što uzrokuju iznimno velike materijalne i gospodarske štete, u velikom broju slučajeva negativno utječu na biološku i krajobraznu raznolikost. U razdoblju od 1995. do 2014. godine u Republici Hrvatskoj bilo je 5377 požara šumskog i ostalog zemljišta, a ukupno je opožareno 259.003,17 ha. Godišnji prosjek za navedeno razdoblje je 283 požara, a godišnja spaljena (opožarena) površina je 13.631,74 ha. U Hrvatskoj je značajno ugroženo područje požarima poglavito područje sredozemnog krša. Prosječna izgorena površina po jednom požaru za krško područje iznosi 55,67 ha (Bakšić, Vučković i Španjol, 2015).

Prema nekim istraživanjima, oko 95% požara uzrokuje uvijek svojom aktivnošću (nehato ili zlonamjerno), a samo 5% zbog atmosferskih nepogoda, u pravilu zbog udara groma. Uzroci požara, kao posljedica određene aktivnosti uvijek raznovrsni su i mnogobrojni. Potrebno je stoga organizirati dobru preventivnu zaštitu, kako bi mogućnost njihova nastanka bila što manja. Šumski požari u Dalmaciji javljaju se kao prizemni. Gori suha trava kojom se požar širi velikom brzinom, toveom što je travnati pokrov gušći, a vjetar jači. Sastojine alepskog bora stradaju od požara dok su mlade. U mladim sastojinama grane su još niske, sežu skoro do zemlje, a kora debela je tanka. Kada plamen zahvati donji dio krošnja mladih sastojina one potpuno izgore. Starije sastojine, koje su krošnje visoke i u kojima su vršene redovite njege, išćenja, potkresivanje donjih grana i prorede, ostaju pošteđene (Prgin, 2005).

U svijetu kemijskog inženjerstva, a uz sve veću potražnju za visokovrijednim proizvodima, sve više se istražuju potencijali drvenastih biljaka, kulturi kratkih ophodnji i ostale lignocelulozne sirovine niske vrijednosti za proizvodnju kemijskih bioproizvoda visoke vrijednosti. Opožarena drvena biomasa sigurno spada u takav potencijal u Republici Hrvatskoj i ostalim mediteranskim zemljama. Problematika pretvorbe drvene biomase u različite bioproizvode se javlja u ekonomičnosti proizvodnje i dostupnosti sirovine. Problem ekonomičnosti može se riješiti na više načina. Jedan od njih je uvođenje jeftinije sirovine u cjelokupni proizvodni postupak, te je stoga u ovom radu istražen sam potencijal opožarenog drva alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* J.F. Arnold), kao najzastupljenijih vrsta drva krša Republike Hrvatske a samim time i vrstama drva koja su najizloženija požaru.

Iskorištavanje drvene biomase za proizvodnju bioproizvoda ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima. Od kemijskih svojstava možemo navesti sljedeća: (1) kemijska svojstva drva – (a) makromolekularne tvari - celuloza, hemiceluloza i lignin; (b) niskomolekularne tvari – akcesorne (ekstraktivne) i mineralne tvari; (2) Sadržaj vode; (3) Sadržaj pojedinih mineralnih tvari (a) glavni

elementi; (b) elementi u tragovima; (4) Elementarni sastav organske tvari (C, H, N, S, O) (Strezov i Evans, 2015).

Kao što smo već spomenuli, šumski požari pojava su nekontrolirane vatre u šumama, nanose velike štete, što ovisi o starosti šume, vrstama drveća, odnosno vegetacije te o vrsti požara i njegovoj jačini, a nastaju rjeđe prirodni uzroci a najčešće ljudskom djelatnošću. Stabilnost šumskih ekoloških sustava ugrožena je požarima jer vatra se uz povoljne uvjete podneblja (temperatura i vjetar) može u vrlo kratkom vremenu proširiti na prostrana šumska područja. U Republici Hrvatskoj šumski požari prijavljuju najveće štete šumama i šumskim ekološkim sustavima primorskog krša a najčešće se pojavljuju u Dalmaciji, otocima i Dalmatinskoj zagori. Kako na navedenim područjima nakon požara zaostanu znatne količine opožarenih stabala postavlja se pitanje u kojem stupnju su ona kemijski degradirana, odnosno da li ona i dalje posjeduju sva svojstva za daljnju primjenu u mehaničkoj ili kemijskoj preradi za dobivanje bioproizvoda.

Iz svega navedenog, kao jedan od temeljnih svojstava drvene biomase, u ovom radu istraživana je kemijski sastav drva alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* J.F. Arnold), kao najzastupljenijih vrsta drva krša Republike Hrvatske. Na temelju dobivenih rezultata istraživanja u ovom radu, predstaviti će se vrlo vrijedne informacije o grupnom kemijskom sastavu alepskog i crnog bora prije i poslije nastanka požara te nam dati odgovore na pitanje da li opožareno drvo zadržava mogućnost daljnje i šire primjene. Nadalje, rezultati će pridonijeti boljem razumijevanju mogućnosti primjene opožarenih vrsta drva (ekološko-proizvodnom potencijalu) te će kao takvo poslužiti u daljnjem istraživanju i razvoju pridobivanja bioproizvoda temeljenih na opožarenom drvu, kao vrlo velikoj sirovinskoj bazi u Republici Hrvatskoj.

2. DRVNA BIOMASA

2.1. UVOD U DRVNU BIOMASU

Biomasa, u širem smislu, je organska tvar, a time ju čine živa bića i različiti produkti iz biljnog i životinjskog svijeta, kao što su: drvo, plodovi, neiskorišteni ostaci poljoprivrednih kultura, životinjski izmet i dr. Biomasa time i organske tvari iz industrijskog otpada i ostalog otpada nastalog ljudskom djelatnošću (otpadni papir, ostaci hrane itd.). Biomasa se, tako, može podijeliti na: drvnu – ostaci iz šumarstva i drvne industrije, brzorastu drveće, otpadno drvo iz drugih djelatnosti, te drvo koje nastaje kao sporedni proizvod u poljoprivredi; nedrvnu – ostaci, sporedni proizvodi i otpad iz bilnogojstva te biomasa dobivena uzgojem uljarica, algi i trava; biomasa životinjskog podrijetla – otpad i ostaci iz stojarstva.

Drvnu tvar ili lignocelulozu proizvode samo žive biljke. U srednjoj geološkoj prošlosti Zemlje (mezozoik-karbon) glavni proizvođač drvene tvari bilo su niže vaskularne biljke iz skupine papratnjača (Pteridophytae), dok danas drvnu tvar od praktičnog značenja proizvodi samo više vaskularne biljke iz skupine sjemenjača, odnosno golosjemenjače (gimnospere) i kritosjemenjače (angiosperme). Osnovni strukturni dijelovi stabla uključuju deblo, krošnju, grane, korijenje, koru i lišće. Od ovih dijelova stabla, za njegovu komercijalnu upotrebu najvažniji je otkorano deblo. Općenito, drvo je nejednolik ili anizotropan materijal, s obzirom na njegova anatomska, fizička i mehanička svojstva, razgradljiv je npr. pomoću gljiva, mikroorganizama i topline. Drvo je izgrađeno od različitih tipova stanica, koje izvode sve potrebne funkcije mehaničke potpore, transport vode (otprilike polovicu mase živog stabla čini voda), te za izmjenu tvari. Dijelovi anatomske građe drva, kao što su vrste stanica drva, njihov postotak i raspored, te koja su karakteristična za gimnospere i angiosperme razlikuju se međusobno između različitih vrsta stabala.

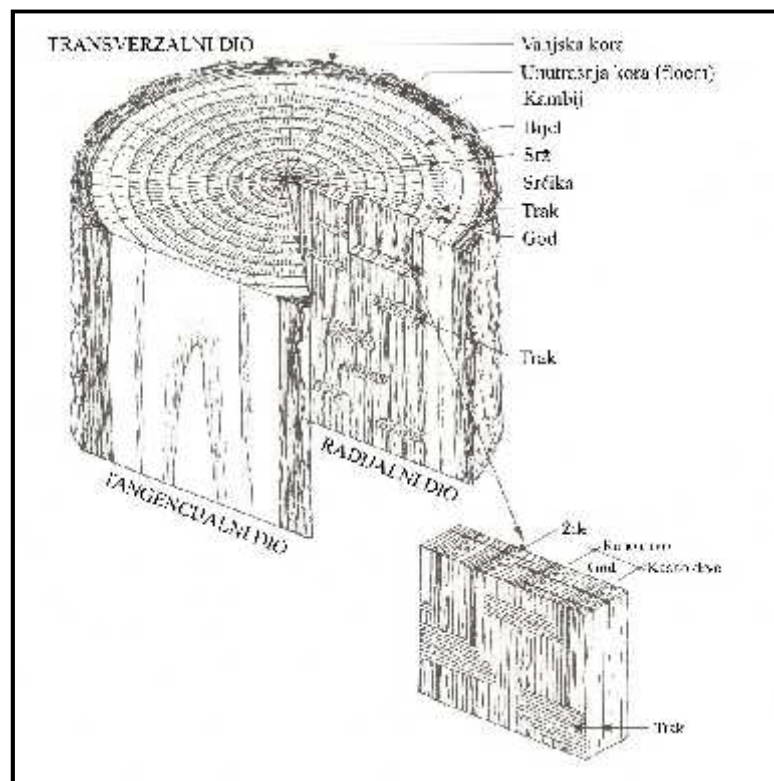
Općenito je jasno da drvo posjeduje jedinstvene strukturne i kemijske karakteristike koje prikazuju mogućnost širokog spektra krajnjeg iskorištenja drva. Iz ovih razloga, može se pretpostaviti, da je osnovno znanje o strukturnom i kemijskom sastavu drva od izuzetne i velike važnosti, s obzirom na optimiziranje izbora određenih vrsta drva za različitu uporabu.

Sa stajališta šumarske struke biomasa je drvna tvar i time ju čini drvna masa dobivena uzgojnim zahvatima kao što su kose i prorede ili kao ostatak od sječe (granjevina, ogrijevno drvo). Prema nekim procjenama od šumarske djelatnosti u Hrvatskoj je moguće pridobiti oko 2.043.000 m³ biomase godišnje za energetske i ostale potrebe. U navedenu biomasa uključeni su ostaci od sječe (sitna granjevina), ostaci od prerade drveta, prostorno drvo, otpad i gubici pri sječi, te biomasa s opožarenih površina i degradiranih šuma. Nadalje, biomasa šumskih vrsta drveća može se proizvoditi i intenzivnim uzgajanjem brzorastućih vrsta drveća kao što su vrbe, topole, joha, breza, bagrem, paulovnja, eukaliptusi i dr. Ovakav način proizvodnje biomase šumskih vrsta poznat je pod

nazivima kulture kratkih ophodnji ili intenzivne kulture kratkih ophodnji. Kulture kratkih ophodnji je termin koji obuhvaća šumarsku djelatnost kao specifičnu način uzgajanja drveća u pravilnom rasporedu na kultiviranom tlu, slika nije uzgajanju poljoprivrednih kultura nego klasičnom šumarstvu. Intenzivne kulture kratkih ophodnji su najintenzivniji oblik uzgajanja šumskog drveća a s ciljem maksimalnog povećanja produkcije drvne mase, odnosno kao intenzivne nasade brzorastuće drveća a na tlima koja su napuštena, na kojima poljoprivredna proizvodnja nije rentabilna ili su nepodesna za uzgoj vrijednijih vrsta. Zajedničko je svim definicijama da je plantažni uzgoj u kratkim ophodnjama intenzivan sistem uzgajanja brzorastuće vrste šumskog drveća a s ciljem postizanja najveće moguće produkcije drvne mase, najčešće za energetske potrebe. Takve plantaže brzorastuće drveća nazivaju se i energetske nasade ili energetske plantaže.

2.2. MAKROSKOPSKA STRUKTURA DRVNE BIOMASE

Makroskopska struktura drva je ona struktura kako ju vidimo golim okom. Promatranje drva bez optičkih pomagala pokazuje razlike ne samo između vrsta drveća a i lista a kao i između različitih vrsta drva, nego i razlike unutar jednog drva, i to između srži i bijeli, godova, ranog i kasnog drva, kao i po rasporedu pora. Sve ove razlike su rezultat razvitka i rasta drvnog tkiva. Ova tkiva su tako izgrađena da zadovoljavaju sve potrebe drva, pa prema tome sadrže stanice koje osiguravaju vrsto u tkiva, transport vode i minerala, te pohranjivanje hranjivih tvari kao zaliha rezerve.

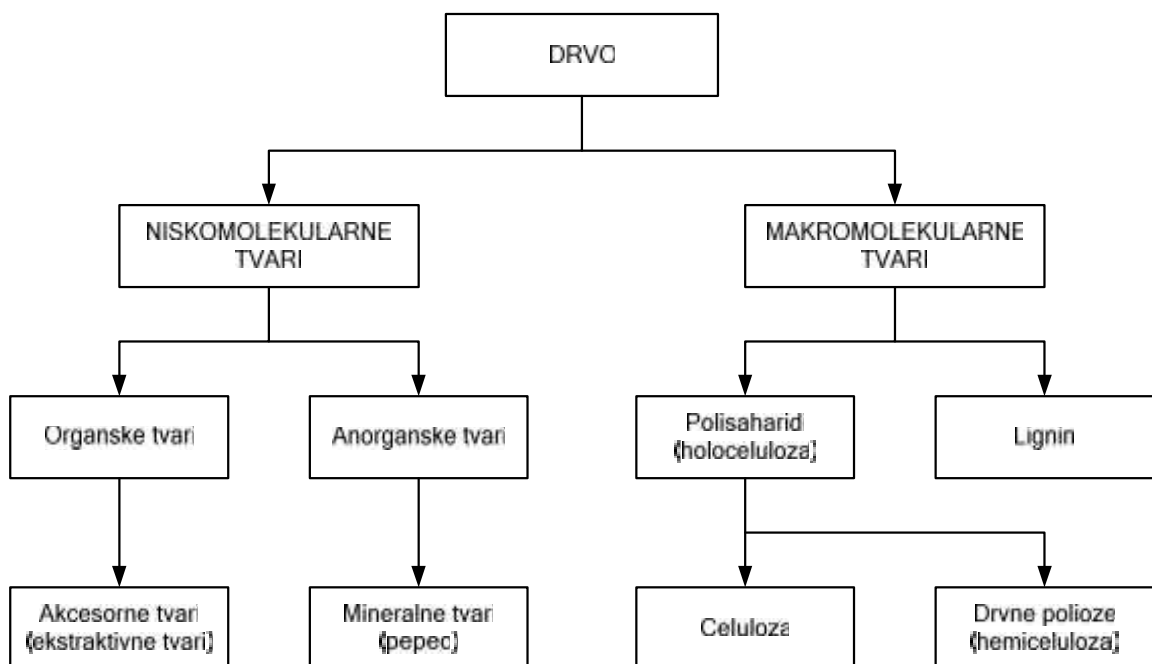


Slika 1. Različiti pogledi ispiljenog debla drva koji pokazuju transverzalni (poprečni), radialni i tangencijalni presjek

Poprečni (transverzalni) presjek debla stabla prikazuje makroskopsku strukturu drva ("ksilem") i koru. S obzirom da je drvo anizotropan materijal, različita stajališta njegove celularne strukture može se jedino predložiti ako imamo pogled na strukture iz različitih smjerova. Iz ovog razloga, u mnogo slučajeva je slikovitije ako također proučavamo i longitudinalan ili radijalni i tangencijalni presjek zajedno s poprečnim (slika 1).

2.3. OSNOVNE KEMIJSKE KOMPONENTE DRVNE BIOMASE

Drvene stanice kemijski heterogene (raznovrsne) i tvore polimernu mrežu strukturnih komponenata: ugljikohidrate, uglavnom su to polisaharidi celuloza i hemiceluloza (drvene polioze), i lignin. Te makromolekularne tvari nisu jednolično raspoređene unutar staničnih stijenki drva, te njihova relativna koncentracija varira između različitih dijelova stabla, no prisutni su u svim vrstama drva. Nestrukturne komponente, kao što su niskomolekularne tvari (akcesorne i mineralne) samo su mala frakcija te su uglavnom sastavljene od težinski niskomolekularnih komponenata, uglavnom smještenih izvan staničnih stijenki, te su općenito više vezane za određene vrste drva (Fengel i Wegener, 1989) (slika 2).



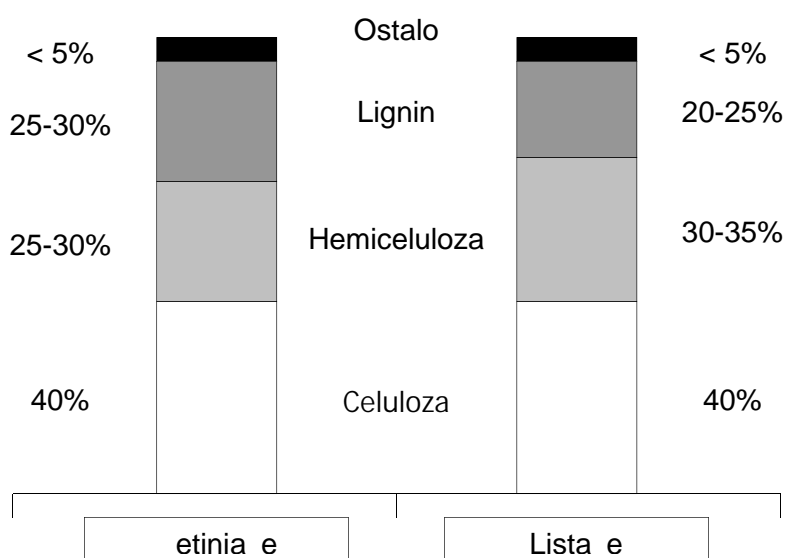
Slika 2. Grupni kemijski sastav drva (prema Fengelu i Wegeneru, 1989)

Općeniti kemijski sastav drva razlikuje se unutar pojedinih dijelova stabla. Također je poznato da postoje razlike u kemijskom sastavu drva unutar istog stabla, pogotovo u radijalnom smjeru, kao i između normalnoga i reakcijskog drva. Drvo je, kao i svi lignocelulozni materijali, kompleks različitih kemijskih tvari. Pojam "kompleks" znači da nije poznato kako su pojedine tvari drva međusobno povezane u staničnim stjenkama te jesu li te veze kemijske (kovalentne veze) ili fizikalne

(molekularne veze) prirode (Fengel i Wegener, 2003). Što su se više razvijale metode analize kemijskog sastava drva, dolazilo se do spoznaje da kemijski sastav drva nije jednostavan i da ovisi o nizu različitih faktora, o kojima se mora voditi briga. To su vrsta drva, dio stabla koji se uzorkuje (srž, bijel, baza, korijen, krošnja itd.), geografska lokacija, stanište, starost, klimatska obilježja, napad štetočina (ksilofagni organizmi), zdravstveno stanje drva, vrijeme i datum obaranja, fitocenološki kriteriji (tip šume, klima, visina terena, okolina), veličina uzorka, metoda sušenja i sl., kao i analitičke metode i tehnike izražavanja i izvještaja.

Poznato je da se rast stabla odvija pod kontrolom reakcije fotosinteze, koja uključuje reakcije proizvode i različite ugljikohidrate iz ugljikovog dioksida i vode uz prisutnost klorofila i Sunčevog svjetla. To znači da je elementarni sastav drva sastavljen iz elemenata ugljika (C), vodika (H) i kisika (O), a apsolutna suha tvar raznih vrsta drva (sušeno pri 103 ± 2 °C do konstantne mase) pokazuje male razlike u elementarnom sastavu. Prosječan elementarni sastav drvene tvari je: C = 49.5%, H = 6.3% i O = 44.2%. Također je poznato da u elementarni sastav drva ulazi i dušik (N), no on se zbog svog relativno malog udjela niti ne uračunava u ukupni elementarni sastav (za različite vrste drva varira između 0.10-0.17%).

Prihvatajući, kao uobičajeni pojam, da dvije trećine suhe tvari drva sastavljeno od polisaharida (celuloze i različitih hemiceluloza). Međutim, kada se proučava detaljnije, vidimo da se kora i lista međusobno razlikuju na osnovu njihovih kemijskih sastava. U oba slučaja, sadržaj celuloze je više ili manje isti (40-45% na apsolutno suhu tvar), ali kora u pravilu sadrži manje hemiceluloze a više lignina.



Slika 3. Prosječni kemijski sastav kora i lista

Sadržaj hemiceluloze u etinja ama je između 25-30%, a kod lista ama 30-35% gledano na apsolutno suhu tvar. Sadržaj lignina etinja ama se uglavnom kreće od 25-30%, dok se sadržaj lignina u lista ama iz umjerenih zona kreće između 20-25% na apsolutno suhu tvar. Ostali sastavni dijelovi (uglavnom akcesorne tvari) u drvu iz umjerenih zona uobičajeno imaju vrijednosti oko 5% gledano na apsolutno suhi uzorak (Antonovi, 2010) (tablica 1).

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav nekih domaćih vrsta drva u %

Vrsta drva	Celuloza	Lignin	Drvne polioze		Akcesorne tvari	Pepeo
			Pentozani	Heksozani		
Borovina	42.0	29.5	10.8	12.8	4.3	0.50
Smrekovina	50.0	30.0	6.3	18.0	3.3	0.70
Bukovina	45.4	22.7	24.3	4.3	2.2	0.96
Topolovina	47.4	22.5	22.7	2.6	4.0	0.84
Brezovina	42.0	28.3	25.8	4.6	3.7	0.70

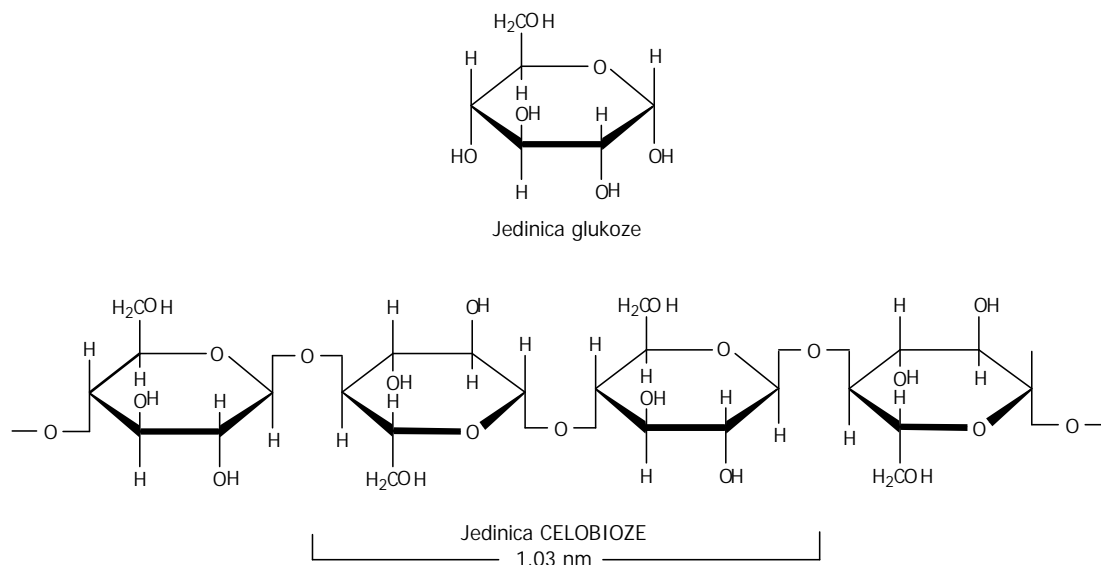
Prema tome, u vrstama drva iz umjerenih zona, makromolekularne tvari koje su sastavni dijelovi stanične stijenke tvore oko 95% ukupnog drvnog materijala. Udio i kemijski sastav lignina i polioza razlikuje se u etinja ama i lista ama, dok je celuloza jednolik sastavni dio u svim vrstama drva. Nadalje, komponente temeljene na akcesornim tvarima koje su prisutne u ovim dvjema vrstama se razlikuju u količini i strukturi.

2.3.1. Celuloza

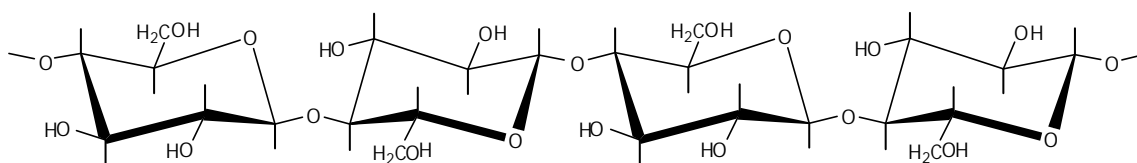
Celuloza je osnovni strukturni temelj biljnih stanica, te je kao takva najvažnija prirodna tvar koju proizvode živi organizmi. U biosferi se $27 \cdot 10^{10}$ t ugljika nalazi u živim organizmima, od toga se 99% odnosi na biljke. U celulozi se nalazi 40% ukupnog ugljika biljaka (u ligninu 30%, u ostalim polisaharidima 26%) što odgovara količini oko $26,5 \cdot 10^{10}$ t celuloze u svim biljkama. Distribuirana je u svim biljkama od visoko razvijenih stabala pa sve do primitivnih organizama, kao što su morske trave, jednostanični organizmi i bakterije. Najčišća celuloza u prirodi je vlakno pamuka, koje sadrže 95-99% celuloze iskazano na apsolutno suhu tvar, lan sadrži 80-90% celuloze, konoplja 65-75%, juta 60-70% i ramija oko 85% celuloze. Celuloza, kao glavni građevni element drva, tvori oko 40% suhe tvari u većini vrsta drva (i u etinja ama i u lista ama), te je predominantno smještena u sekundarnoj staničnoj stijenki. Celuloza je netopiva u vodi i organskim otapalima, što ju čini idealnim materijalom za stvaranje trajnih, a za vodu propusnih sustava kao što su biljne stanice. S tehničkog gledišta, celulozna vlakna imaju i znatnu mehaničku vrstou.

Celuloza sadrži jedinice β -D-glukopiranoze koje su tako povezane da tvore molekularni lanac. Prema tome, celuloza se može opisati kao linearno polimerni glukans s jednolikom strukturom lanca.

Jedinice su me usobno povezane β -(1,4)-glikozidnim vezama. Dvije susjedne jedinice glukoze povezane su me usobno eliminacijom jedne molekule vode izme u njihovih hidroksilnih grupa na ugljiku 1 i ugljiku 4. β -pozicija OH-grupe na C1 zaokrenuta je za 180° na slijede u jedinicu glukoze oko C1-C4 osi prstena piranoze. Ponavljaju a jedinica celuloznog lanca se naziva celobiozna jedinica (osnovna gra evna jedinica je zapravo disaharid) s dužinom od 1,03 nm (slika 4 i slika 5). Kao rezultat, linearni celulozni lanac je žilav i ravan u usporedbi s heli nom tvorevinom frakcije - vezane amilaze škroba.



Slika 4. Kemijska formula glukoze i celuloznog lanca



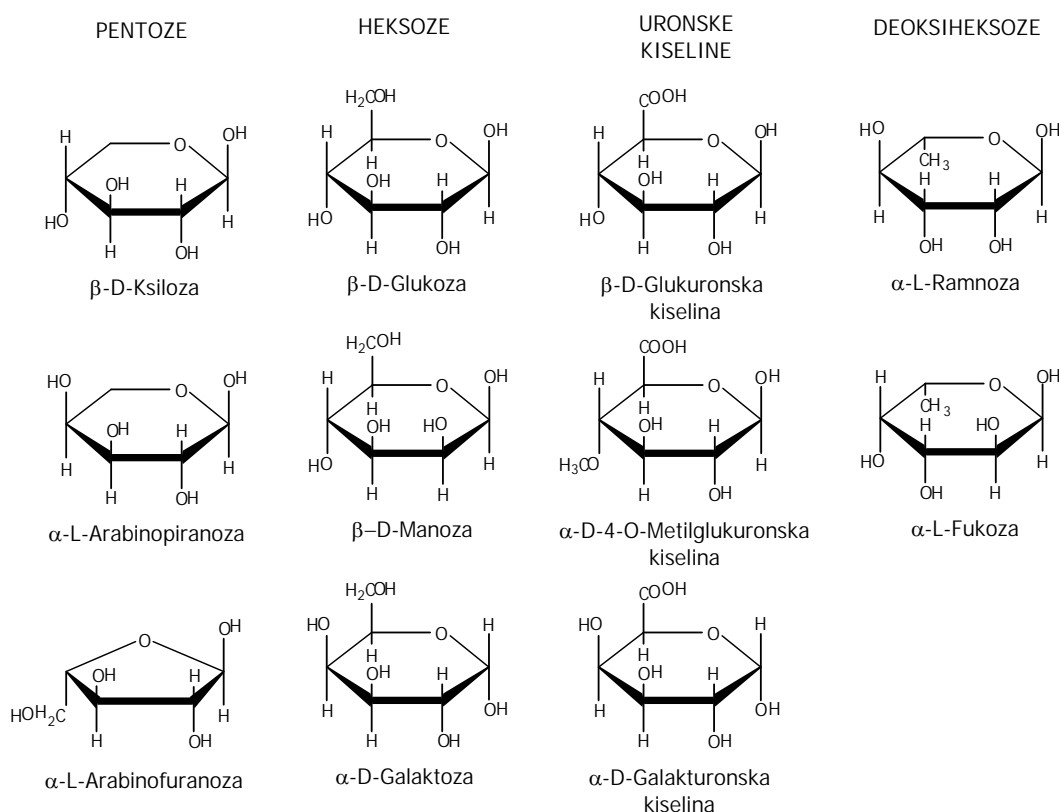
Slika 5. Stereo-kemijska formula celuloze

Molekularna težina celuloze široko varira (50 000-2,5 mil.) ovisno o izvoru uzorka. S obzirom da je celuloza linearni polimer s jednolikim jedinicama i vezama, veli ina lanca molekule se uobi ajeno definira kao stupanj polimerizacije i kre e se od 7 000-15 000 za celulozu iz biljnog materijala, a može biti manji od 1 000 za regeneriranu celulozu, pa sve od 7 000-10 000 za drvna vlakanca, te najve i od 15 000 za pamuk. Intenzivna kemijska tretiranja kao što su vlaknjenje, bijeljenje i transformacija smanjuju jako stupanj polimerizacije. Degradacija celuloze dešava se na $240-350^\circ\text{C}$ te se tako dobiju anhidroceluloza i levoglukozan.

2.3.2. Drvne polioze (Hemiceluloza)

Uz celulozu, u drvu kao i u ostalim biljnim tkivima još je prisutan i veliki broj različitih polisaharida koji se nazivaju polioze ili hemiceluloze, a nazivaju se još i nisko molekularne celuloze. Sadržaj hemiceluloza se kreće između 20-30% od ukupne mase drva, a uglavnom se nalaze u primarnim i sekundarnim staničnim stjenkama, te se nalaze u izrazito malim količinama i u središnjoj lameli stanica drva. Danas je poznato da hemiceluloza pripada grupi heterogenih polisaharida koji se stvaraju kroz biosintetske puteve različite nego celuloza, te je poznato da celuloza pripada grupi homopolisaharida, a hemiceluloza heteropolisaharidima. Da bi se izbjegle zabune necelulozne polisaharide možemo nazivati drvne polioze.

Drvne polioze se razlikuju od celuloze po sastavu različitih jedinica šećera, po mnogo kraćem molekulskom lancu i po granjanju lanca molekula. Jedinice šećera (anhidro-šećeri) koji tvore polioze mogu se podijeliti na grupe kao što su pentoze, heksoze, heksouronske kiseline i deoksi-heksoze (slika 6). Glavni lanac polioza može sadržavati samo jednu jedinicu (homopolimer), npr. ksilani, ili dvije ili više jedinica (heteropolimer), npr. glukomanani. Neke od ovih jedinica su uvijek ili ponekad bočne grupe glavnog lanca, npr. 4-O-metilglukuronska kiselina, galaktoza, itd.



Slika 6. Formule šećernih komponenata polioza

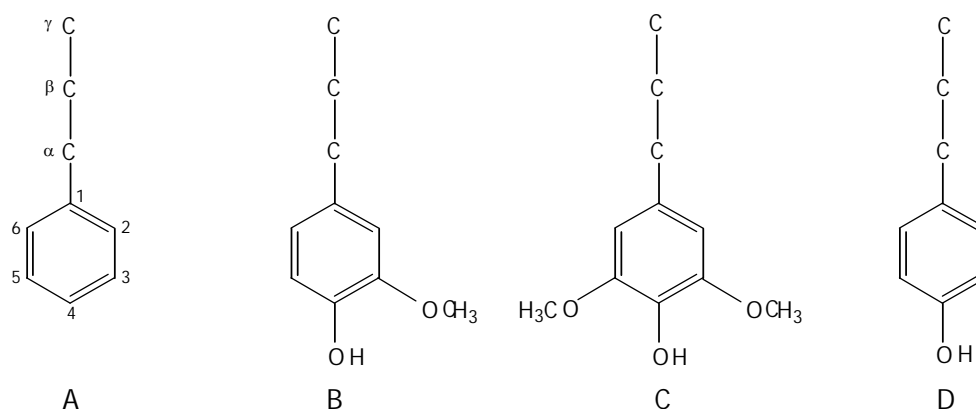
Klasifikacija podjela polioza je na heksozane, pentozane i poliuronide. Ovo je dosta gruba podjela koja ne uzima u obzir da su jedinice šećera iz različitih grupa pomiješane u većini polioza. Druga

podjela koja je bazirana na ponašanju u vezama prema odvajanju od celuloze dijeli na polioze koje se mogu ekstrahirati iz holoceluloze i nazivaju se necelulozni glikozani i na ostatak koji se naziva celulozni glikozani, koji se dalje dijele na celulozne i neglukozne celulozne glikozane. Klasifikacija prema glavnim komponentama polioza pokazala se korisnom do danas, a u tom sustavu polioze se dijele na ksilane, manane, galaktane, itd. Lista e i etinja e ne samo da se razlikuju u postotku ukupnih polioza, nego isto tako i u postotku pojedinih polioza i sastavu tih polioza.

2.3.3. Lignin

Lignin je treća velika komponenta stanične stijenke drva (20-40%), smješten je u staničnoj stijenci i srednjoj lameli kao obložna tvar, slijede i tvorbu polisaharida, a služi kao cement između drvnih vlakana, kao sredstvo ukrivanja unutar vlakana, kao brana enzimskoj razgradnji stanične stijenke, te je njegova fizikalna uloga ojačanje drvene strukture što relativno usko deblo može nositi cijelo stablo koje je često više i od 100 m. Kemijska je i morfološka komponenta staničnih viših biljaka, gdje izgrađuje provodno stanično je specijalizirano za provod tekućine, nosilac je mehaničkih svojstava, tj. na sebe prima sva statička i dinamička naprezanja koja se u drvu javljaju, a ima i obrambenu ulogu prilikom zarađivanja ozljeda mehaničkog podrijetla na stablima.

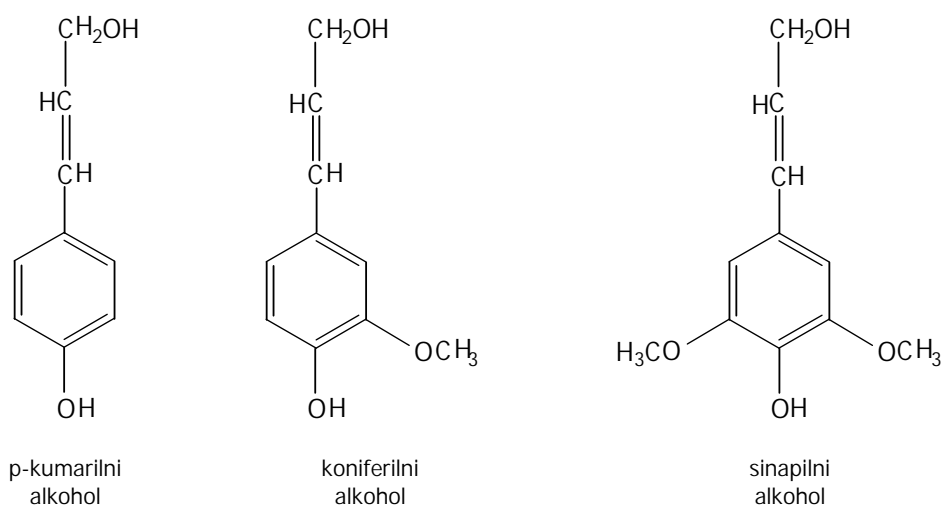
Lignini su amorfne trodimenzionalne mreže polimera fenilpropanskih jedinica (slika 8) s mnogo različitih kemijskih veza između monomera koji dovode do složene strukture koja se može objasniti samo u kontekstu i rasprostranjenosti različitih veza. Ova slučajna struktura nastaje iz enzimatski iniciranog slobodnog radikala polimerizacije ligninskih prethodnika u p-hidroksicinamil alkoholne oblike. U etinja (koniferima), gvajacilni lignin stvara se iz koniferilnog alkohola (3-metoksi-4-hidroksi-cinamil alkohol), a u lista (ama), gvajacil-siringilni lignini stvaraju se iz koniferilnog alkohola i sinapilnog alkohola (3,5-dimetoksi-4-hidroksicinamil alkohol) (slika 7). Prema tome, lignini etinja i lista razlikuju se po sadržaju metoksila, ali treba napomenuti da ove grupe nedozvoljavaju potencijalna reaktivna mjesta i smanjuju poprečno vezivanje.



Slika 7. Tipovi fenilpropanskih jedinica: (A) fenilpropanska jedinica, (B) gvajacilpropanska jedinica, (C) siringilpropanska jedinica, (D) p-hidroksifenilpropanska jedinica

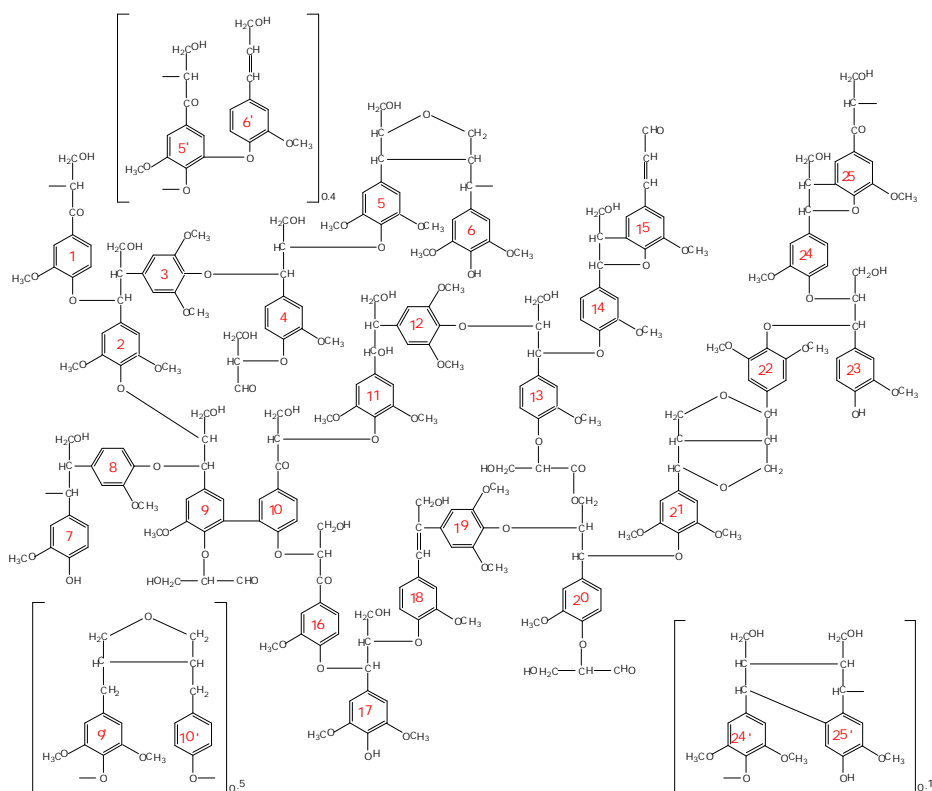
Aromatski i fenolni karakter lignina ovisi o svom izvorniku, kao i o metoksilnom sadržaju. Više od dvije trećine fenilpropanskih jedinica u ligninu su vezane ugljik-kisik (eterskim) vezama, dok su ostale ugljik-ugljik veze. Ovo objašnjava utvrđene uvjete potrebne za njegovu depolimerizaciju i nesposobnost postizanja vrhunske u prvobitne monomere. Različiti tipovi funkcionalnih grupa su prisutne i u aromatskom prstenu i u bočnom lancu propana, utječu na svojstva i reaktivnost lignina.

Već je dugo poznato da se lignini etinja, lista i ostalih lignoceluloznih biljaka razlikuju ovisno o njihovom sadržaju gvajacilnih (G), siringilnih (S) i *p*-hidroksifenilnih (H) jedinica. S obzirom da klasifikacija na lignine etinja, lista ili drugih lignoceluloznih biljaka nije zadovoljavajuća za dobivene rezultate iz mnogobrojnih lignina, znatno pouzdaniji sustav klasificiranja je dan u kojem su svi lignini podijeljeni u tri velike grupe. Gvajacilni lignini (G lignini) dio su skoro svih etinja, uglavnom sadrže gvajacilpropanske jedinice, a u velikom dijelu su polimerizacijski produkti koniferilnog alkohola. Gvajacil-siringilni lignini (G-S lignini) tipični su za listu, uglavnom su sastavljeni od gvajacil- i siringilpropanskih jedinica, te nastaju kao kopolimeri koniferilnog i sinapilnog alkohola uz mali udio *p*-hidroksifenilnih jedinica, u omjeru koji varira između 4:1 do 1:2 za dvije monomernne jedinice. *p*-hidroksifenil-gvajacil-siringilni lignini (H-G-S lignini) tipični su za ostale vrste lignoceluloznih biljaka, a sastavljeni su od *p*-hidroksifenil-, gvajacil- i siringilpropanskih jedinica u molarnom omjeru koji je ovisan o prirodnoj biljnoj vrsti (slika 8).



Slika 8. Osnovne građevne jedinice lignina (tzv. prethodnici lignina)

Mali dio polimera lignina predstavljen je na slici 9, na kojoj su prikazane tipične kemijske veze između njegovih osnovnih jedinica. Prema dobivenim različitim produktima razgradnje lignina možemo definirati glavne tipove strukturnih jedinica lignina, gdje je više od dvije trećine fenilpropanskih jedinica u ligninu povezane eterskim vezama a ostatak ugljik-ugljik vezama. Najvažniji tipovi vezivanja strukturnih jedinica u molekuli lignina su β -O-4 veza kao najubitajna a za njom slijede β -5, 5-5, β -1 i α -O-4 veze.



Slika 9. Ligin bukovine

2.3.4. Akcesorne tvari (Ekstraktivne tvari)

Akcesorne tvari, koje još zbog na ina njihove izolacije ekstrakcijom nazivamo i ekstraktivne tvari, uključuju veliki broj različitih kemijskih tvari, koje su akumulirane u određenim tkivima drva, kao što su srž, unutar stanične šupljine (smolni kanali i etinja) i u nekim slučajevima rezervni materijal u živom dijelu drva (bijel). Sastav akcesornih tvari široko varira od vrste do vrste drva, te je ukupni sadržaj akcesornih tvari određene vrste drva ovisan o uvjetima rasta. Akcesorne tvari pokrivaju veliki raspon kemijskih komponenata iako one općenito sačinjavaju samo mali dio drva. Mogu se iz drva izolirati s polarnim otapalima (kao što su voda, metilen klorid, alkohol, i dr.) ili nepolarnim otapalima (kao što su toluen, heksan, i dr.). Akcesorne tvari djeluju kao posrednici u metabolizmu, kao rezerve energije, te kao obrana protiv napada mikroba i insekata.

Akcesorne tvari dijele se na: alifatske i alicikličke spojeve -terpeni i terpenoidi (uključuju smolne kiseline i steroide), esteri masnih kiselina (masti i voskovi), masne kiseline i alkoholi, i alkani; fenolne spojeve - jednostavni fenoli, stilbeni, lignani, izoflavoni i izoflavonidi, kondenziraju i tanini, hidroliziraju i tanini i flavonoidi; i ostale spojeve – šećeri, ciklotoli, tropoloni, amino kiseline, alkaloidi, kumarini i kinoni.

2.3.5. Mineralne tvari

Sokovi koji se nalaze u drvu iznose do 5% od njegove ukupne mase, a to su otopine minerala čiji sastav ovisi o tlu na kojem stablo raste, odnosno od mineralnih tvari koje se nalaze u tlu. Mineralne tvari koje su unijete iz tla u drvo kretanjem vode, podižu se kanalima drva od korijena sve do lišća ili iglica.

U drvima iz umjerenih zona, elementi osim ugljika, vodika, kisika i dušika tvore između 0,1-0,5% suhe tvari drva. Praktično, ukupni sadržaj anorganskih tvari drva se mjeri kao pepeo, čiji se ostatak dobije spaljivanjem organske tvari uzorka drva na visokim temperaturama. Pepeo sadrži uglavnom različite metalne okside, te su prosječne vrijednosti za sadržaj pepela komercijalnih vrsta betula i lista općenito u granicama između 0,3-1,5% suhe tvari drva. Također postoji i znatna ovisnost sadržaja i sastava pepela o uvjetima prirodnog okoliša pod kojima raste stablo s jedne strane i smještaju unutar drva s druge strane.

Glavni sastojci pepela su elementi kao što su kalij, kalcij i magnezij, koji tvore oko 80% ukupnog anorganskog elementarnog sadržaja betula i lista. Osim njih tu su još i natrij, aluminij i željezo. Svi ovi elementi dolaze vezani u obliku karbonata, fosfata, silikata i sulfata. Pepeo drva je naročito bogat kalcijem koji čini 50-75% ukupne mase pepela iskazan kao CaO, kalijem koji čini 10-30% iskazan kao K₂O, magnezija 5-10% i aluminija, željeza i natrija od 1-2%.

2.4. DISTRIBUCIJA KEMIJSKIH KOMPONENATA UNUTAR DRVA

Tri strukturne komponente drva (celuloza, hemiceluloza i lignin) nisu jednoliko raspoređene unutar stanica drva, te njihov relativni težinski udio može široko varirati, ovisno o morfološkim područjima i starosti drva. To znači, na primjer, da su različiti tipovi visoke između reakcijskog i normalnog drva, kao i između različitih vrsta stanica.

Detaljni podaci o rasporedu glavnih sastojaka unutar slojeva stanične stijenke je od velike važnosti za bolje razumijevanje uređenja stanične stijenke, kao i također za objašnjenje fizičkih i kemijskih svojstava drva kao prirodnog kompozitnog materijala. Međutim, unatoč sveobuhvatnim studijama, temeljno znanje o distribuciji kemijskih sastojaka u staničnoj stijenki je još u mnogo pogleda nedostavno za puno razumijevanje veza između organizacije stanične stijenke i distribucije kemijskih sastojaka u drvu. Nedavni razvoj nekoliko tehnika analiza će sigurno osigurati korisne informacije o ovim stvarima u bližoj budućnosti. Također se može predvidjeti da će, u usporedbi s današnjim, detaljniji modeli nagovijestiti prikaze veza celuloze, hemiceluloze i lignina u staničnim stjenkama. Odvajanje slojeva stanične stijenke u istom stanju je vrlo teško zbog malih dimenzija ovih slojeva. U mnogo slučajeva, nekoliko indirektnih metoda se koristi za kvantitativnu ili polu kvantitativnu determinaciju komponenata stanične stijenke. Podaci kemijskog sastava slojeva stanične stijenke

mogu naveliko varirati ovisno o izvornim vlaknima, i to uglavnom zbog velikih poteškoća a ovih odvajanja, kvantitativnih podataka za sastav raznih slojeva stanične stijenke koja su ograničena i to posebno gledano na njihove polisaharide (tablica 2).

Tablica 2. Omjeri glavnih pojedinačnih komponenta stanične stijenke (polisaharidi i lignin) u traheidama *etinja a* (% na ukupni sadržaj)

Sloj	Celuloza	GGM ^a	Ksilan	Ostali polisaharidi ^b	Lignin
ML + P	0,9	0,1	0,3	1,6	8,5
S ₁	2,6	0,9	0,9	u tragovima	1,4
S ₂	35,7	14,9	9,0	u tragovima	19,8
S ₃	1,5	0,6	0,4	u tragovima	0,9
Σ	40,7	16,5	10,6	1,6	30,6

^a⇒ galaktoglukomanan,
^b⇒ različiti polisaharidi, uglavnom pektinske tvari.

Tablice 3 i 4 prikazuju srednji kemijski sastav stanične stijenke traheida *etinja a*. Ove vrijednosti su izražene za dane srednje debljine slojeva stanične stijenke pretpostavljaju i nekakav profil distribucije sastavnih dijelova.

Tablica 3. Težinski omjeri glavnih kemijskih sastavnih dijelova stanične stijenke traheida *etinja a* (% ukupne suhe tvari svakog sloja)

Sastavni dio	Morfološko područje	
	(ML+P)	(S ₁ + S ₂ + S ₃)
Lignin	65	25
Polisaharidi	35	75
Celuloza	12	45
Glukomanan	3	20
Ksilan	5	10
Ostalo	15	< 1

Prema tome, o čemu je da sadržaj lignina sastava srednje lamele (ML+P) je visok, ali je zbog tankog sloja, samo mali udio ukupnog lignina smješten u tom sloju. U *etinja a* ma, sadržaj lignina u srednjoj lameli je oko 70% od ukupnog materijala, dok je u listama taj sadržaj znatno manji (prema tome, i trake parenhimskih stanica i žile imaju viši sadržaj lignina, 30-35%, nego vlakna, 20-25%). Tablice 3, 4 i 5 također pokazuju da sastav sekundarne stijenke (S₁+S₂+S₃) ima najviši sadržaj polisaharida (skoro svi polisaharidi su smješteni u ovom sloju).

Tablica 4. Distribucija glavnih kemijskih sastavnih dijelova stani ne stjenke traheida etinja a (% ukupnog udjela svakog sastojka)

Sastavni dio	Morfološko područje	
	(ML+P)	(S ₁₊ S ₂₊ S ₃)
Lignin	21	79
Polisaharidi	5	95
Celuloza	3	97
Glukomanan	2	98
Ksilan	5	95
Ostalo	75	25

Na žalost, danas još nije razjašnjena distribucija glavnih polisaharida u slojevima stani ne stjenke. Kod rane faze rasta, središnja lamela je uglavnom sastavljena od pektinskih tvari, ali nakon toga postaje sve više delignificirana. Prema tome je vrlo razumljivo da stanice i etinja a i lista a, u svojim središnjim lamelama sadrže pektinske polisaharide koji uključuju galaktouronane, galaktane i arabinane. U etinja ama, sveukupni trend distribucije polisaharida kroz stani nu stjenku pokazuje nam da težinski udio galaktoglukomanana se povećava od vanjskih dijelova stani ne stjenke prema lumenu dok arabinoglukuronoksilan je distribuiran kroz cijelu stani nu stjenku. Tako er je poznato da iako je celuloza distribuirana relativno jednoliko kroz sekundarnu stjenku, težinski udio celuloze je najviši u srednjem sloju S₂. U lista ama, težinski udio glukuronoksilana je veći u sekundarnoj stjenki nego u sastavu središnje lamele.

U lista ama, omjer gvajacilnih i siringilnih taloga u ligninu varira u različitim morfološkim područjima. Lignin u sekundarnoj stienki (S₂) vlakna sadrži dominantan siringilni talog, dok sekundarna stjenka (S₂) žile sadrži uglavnom gvajacilnu vrstu taloga. Za središnju lamelu vlakna, dominantna vrsta lignina je gvajacil-siringilni lignin. U etinja ama, lignin u sekundarnoj stjenki je gvajacilne vrste, ali tu imamo također i neke indicije da središnja lamela lignina sadrži predominantne gvajacilne jedinice koje su tipično obogaćene u p-hidroksifenil jedinicama.

Količina i sastav akcesornih tvari je promjenljiva, i ovisi o vrsti drva. Akcesorne tvari također zauzimaju neka morfološka mjesta u drvnoj strukturi. Na primjer, smolne kiseline pronađene su u smolnim kanalima etinja a, dok su masti i voskovi pronađeni u trakama parenhimskih stanica i u etinja ama i u lista ama. Srž ima mnogo težinsko nisko i visoko molekularnih fenola i ostalih aromatskih sastojaka koji daju srži mnogih vrsta drva njihovu tipičnu tamnu boju i otpornost kroz duže razdoblje.

Stablo sadrži samo mali udio anorganskih komponenata, te njihov sadržaj iglica, lišća, kore, grana i korijenja može biti puno veći nego u deblu. Stablo uzima anorganske soli uglavnom iz

šumskog tla kroz svoj korijenski sustav i transportira ih u deblo i krošnju pomoću mladih godova. Prema tome, najveća koncentracija anorganskih elemenata sadržava se u živom dijelu stabla. I ukupni mineralni sadržaj i koncentracija svakog elementa se znatno mijenja unutar i između vrsta drva, kao i o uvjetima prirodnog okoliša na kojem stablo raste. Prema dosadašnjim istraživanjima pronađeno je da mlada stabla imaju veću koncentraciju anorganskih tvari nego zrela stabla, te da lista e sadrže isto više anorganskih tvari od četinjača. Također je pronađeno da ukupni sadržaj anorganskih tvari veći je u ranom drvu nego u kasnom, te da je znatan omjer elemenata smješten i koncentriran u području torusa i membrane polugraničnih jažica. Ova istraživanja potkrepljuju tezu da traheide ranog drva sa svojim velikim lumenima i mnogo jažica igraju važnu ulogu u provođenju vode, dok debelostjene traheide kasnog drva s nekoliko jažica djeluje kao mehanička potpora. Parenhimske stanice također imaju istaknuto mjesto u anorganskim tvarima i ostalim akcesornim tvarima, koji uključuju masti, voskove, škrob, polifenole i masne kiseline.

3. UVOD U ŠUMSKE POŽARE

Požari otvorenog prostora, odnosno šumski požari jedan su od glavnih imbenika devastacije i degradacije šuma i šumskog zemljišta u Sredozemlju. Tijekom dugotrajnog razdoblja antropogeni utjecaj narušio je stabilnost i smanjio šumske površine (Barbero et al. 1990, Aerts, 1995), stoga je sadašnja slika krajobraza posljedica dugotrajnog i intenzivnog korištenja zemljišta (Keeley, 2012). Uz navedeno stabilnost šumskih ekoloških sustava ugrožena je požarima jer vatra se uz povoljne uvjete podneblja (temperatura i vjetar) može u vrlo kratkom vremenu proširiti na prostrana šumska područja. Šumski požari pri injavaju najveće štete šumama i šumskim ekološkim sustavima primorskog krša. Oni su na našem području stalna pojava. Zbog toga je potrebno poznavati uzroke i uvjete njihova nastanka i širenja, mjere za njihovo suzbijanje i mjere za obnovu šuma nakon požara (Prgin, 2005).

Istovremeno vatra je i ekološki imbenik koji ima značajan utjecaj na šumsku vegetaciju u sredozemnim ekološkim sustavima (Trabaud, 1980; Attiwill, 1994; Lavorel et al., 1998). Ona se može smatrati i sastavnim dijelom sredozemnih ekoloških sustava što se posebno odnosi na dva osnovna imbenika intenziteta vatre: vrijeme trajanja i postignutu temperaturu (Malanson 1984; Sousa 1984). Povezujući nastanak i širenje požara, presudno je u inicijalnoj fazi gorenja izmeću postojanje dovoljne količine gorive tvari. Također, prema Thomasu i McAlpine-u (2010) utjecaj požara i posljedice na šume treba sagledavati kroz proces frekvencije požara i intervale između pojedinih požara.

Postoji nekoliko klasifikacija, tj. podjela šumskih požara. Prema načinu nastanka požare dijelimo na (Dimitrov, 1987; Španjol, 1996):

- a) prirodne (nekontrolirani, divlji, stihijski),
- b) umjetne (kontrolirani, planirani).

Prema tipu gorivog materijala razlikujemo (Španjol, 1996):

- a) podzemni požar ili požar tla (korijenja i treseta),
- b) prizemni ili niski požar,
- c) požar u krošnjama ili visoki požar (ovršni požar),
- d) požar osamljenog drveta i grmlja.

Podzemni požar ili požar tla (korijenja i treseta) zahvaća humus i tresetne slojeve koji su ispod šumske prostirke. Napreduje vrlo polagano, ali stalno. Požar treseta može trajati ("tinjati") nekoliko mjeseci te stalno prijeti opasnost da izbije na površinu i da se pretvori u opasni prizemni požar. Štete

su velike zbog stradavanja korijenja drve a koje se potom suši. Takav požar se vrlo teško otkriva i teško gasi.

Prizemni požar ili niski požar nastaje kada se zapali gornji sloj šumske prostirke, podstojno grmlje i mlada sastojina. To je naj eš i tip požara koji se pojavljuje u svim tipovima šuma. Ja i prizemni požar u šumama u kojima je drve e s tankom korom ošte uje žilište stabla i tada ugiba kambij, pa dolazi do sušenja stabla, a mjestimice i cijele sastojine. Za uništavanje kambija dovoljna je temperatura od 54°C.

Požar u krošnjama ili visoki požar je ona vrsta požara koja zasigurno uništava itav šumski ekosustav. Najviše se javlja u crnogori nim šumama. Kod tzv. lete ih požara vatra se širi s jedne krošnje na drugu. Potpomognut vjetrom ovaj požar može uništiti velike komplekse šuma.

Požar osamljenog drve a i grmlja nastaje uglavnom udarom munje i stabla tada izgore. Naj eš e je vezan uz velika šumska prostranstva. Iako, uzrok nastanka može biti i paljenje vatre uz drve e.

4. CILJEVI RADA

U ovom radu istraživana je utjecaj šumskih požara na grupni kemijski sastav drva alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* Arn.) standardnim kemijskim analizama određivanja glavnih kemijskih komponenta drva (akcesorne tvari, mineralne tvari, celuloza, drvene polioze i lignin). Osnovni ciljevi rada su slijedeći:

- odrediti grupni kemijski sastav opožarenog drva alepskog bora – na jednom lokalitetu uzorkovanja, uzorkovanjem kolotova na visinama stabla 0 m, 2 m i 4 m, te na svakom kolotu zasebno različitije makroskopske dijelove drva (kora, bijel i srž),
- odrediti grupni kemijski sastav opožarenog drva crnog bora – na jednom lokalitetu uzorkovanja, uzorkovanjem kolotova na visinama stabla 0 m, 2 m i 4 m, te na svakom kolotu zasebno različitije makroskopske dijelove drva (kora, bijel i srž),
- na temelju dobivenih rezultata kemijskih analiza grupnog kemijskog sastava opožarenog drva alepskog i crnog bora utvrditi utjecaj šumskih požara na promjenu samog kemijskog sastava usporedbom sa kemijskim sastavom neopožarenog drva alepskog,
- na temelju usporedbe dobivenih rezultata neopožarenog i opožarenog drva alepskog i opožarenog drva crnog bora utvrditi mogućnost daljnje i šire primjene (ekološko-proizvodnom potencijalu).

Nadalje, kao jedan od osnovnih ciljeva, je da na temelju rezultata ovog istraživanja pridonijeti boljem razumijevanju mogućnosti primjene opožarenih različitih vrsta drva kao vrlo velikoj sirovinskoj bazi u Republici Hrvatskoj u daljnjem razvoju proizvodnje bioproizvoda.

5. MATERIJALI I METODE

5.1. VRSTA DRVA/MATERIJALA – ALEPSKI BOR (*PINUS HALEPENSIS* MILL.) I CRNI BOR (*PINUS NIGRA* ARN.)

Za istraživanje utjecaja šumskih požara na kemijski sastav drva izabrano je drvo alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* Arn.), kao vrste drva koja najčešće predstavljaju primorski krš, naročito u Dalmaciji, otocima i Dalmatinskoj zagori Republike Hrvatske (slika 10).



Slika 10. Rasprostranjenost alepskog i crnog bora u Europi i Hrvatskoj

Alepski bor je zimzeleno stablo iz porodice borovki (Pinaceae). Naraste do 20 metara visine. Deblo i grane su zakrivljene, krošnja je nepravilna, okruglasta ili piramidalnog oblika, u starosti nepravilna. Korijenov sustav je jako dobro razgranat. Kora je u mladosti glatka i srebrnastosiva, kasnije postane crvekastosmeđa i ispucana. Pupovi su jajasti, prekriveni slobodnim ljuskama koje su bijelog obruba, nisu smolasti. Listovi su igličasti, plavkastozeleni, dugi 6-15 cm, tanki, glatki, po dvije u igličastom toku s linijama pupova i s obje strane. Cvjetovi su jednospolni, cvatu u travnju i svibnju. Muški cvjetovi su crvenosmeđi i valjkasti, ženski su na 1-2 cm dugim drškama i rastu na ovogodišnjim izbojcima, češeri su povinuti, više ili manje okrenuti prema dolje, pojedinačni ili 2-3 u pršljenu, jajasti, dugi 5-10 cm, široki do 4 cm u mladosti su zeleni, kasnije postanu smeđi. Dozrijevaju u jesen druge godine i ostaju na stablu još nekoliko godina. Rasprostranjen je na istavom području oko Mediterana. Na sredozemnim obalama Europe nalazi se u jugoistočnoj Španjolskoj, južnoj Francuskoj, Italiji, obalnom i otokom dijelu Hrvatske i Grčkoj. Isto na granica pridolaska je Izrael i Jordan. Zanimljivo je da ga nema autohtonog u regiji Alep, na sjeveru Sirije, od koje mu potječe naziv. U sjevernoj Africi

nalazi se u Tunisu, Alžiru i Maroku. Ukupno alepski bor pokriva oko 3 milijuna ha površina. U obalnom području Hrvatske, prema stanju 1984. godine, računalo se da ima oko 40000 ha površina pod alepskim borom. Prirodna staništa u Hrvatskoj su mu dalmatinski otoci južnije od Krpanja, a obalom južnije od Splita (slika 11).



Slika 11. Alepski bor (*Pinus halepensis* Mill.)

Može se reći da je alepski bor samonikao u Dalmaciji gdje je unesen pred više od tisuću godina (Klepac 1985). Uz Krpanj, autohtonih nalazišta ima na Braču, Hvaru, Korčuli, Mljetu i Pelješcu (Anić, 1947). Alepski bor je kod nas proširen i izvan prirodnog areala u kulturama, parkovima i drvodredima, pa ga tako nalazimo na Rabu, Cresu, Lošinju, zapadnoj obali Istre oko Rovinja i Pule sve do Labina. Raste u skromnim, oskudnim zemljištima, formira čiste ili mješovite sastojine uglavnom na priobalnom području. Uzgaja se u parkovima i nasadima kao ukrasno stablo. Otporan je na jake vjetrove. Razmnožava se sjemenom, brzo raste, živi 150-200 godina. Alepski bor je naša autohtona vrsta.

Više domaćih autora istraživalo je produkciju drvne mase alepskog bora na našoj jadranskoj obali. Klepac (1986) je mišljenja, na temelju provedenih istraživanja, da se prosječna godišnja produkcija drvne mase alepskog bora na jadranskoj obali kreće od 1 m³/ha na lošijim staništima, 3 m³/ha na srednjim staništima do 4 m³/ha na dobrim staništima. Meštrovi (1980) u svojim

istraživanjima na području kliško-solinskog bazena, došao je do zaključka da se može računati s proizvodnjom drvne mase alepskog bora u iznosu od 6 m³ po 1 ha godišnje. Mati (1986) u istraživanjima na otoku Rabu utvrdio je prosječni godišnji prirast od približno 4 m³. Prgin (1995) u istraživanju na području šibenskog primorja sa semiaridnom klimom utvrdio je produkciju drvne mase od 2,15 do 2,33 m³/ha godišnje. Sveukupni godišnji prirast alepskog bora u francuskoj zoni Mediterana iznosi 1,5 m³ na III. bonitetu do 4,0 m³ na I. bonitetu po 1 ha. Nadalje, sveukupni volumni prirast alepskog bora u Italiji iznosi 1,9 do 12,2 m³/ha.

Crni bor (*Pinus nigra* Arn.) je crnogorično stablo također iz porodice borovki (Pinaceae). Naraste do 40 m visine. Krošnja je u početku široko jajasta i zaobljena, dok se kasnije proširete ima gotovo vodoravan vrh. Debljina kore je do 10 cm, tamno sive boje, u starosti raspucana u duguljaste nepravilne ljuske te izlaze pune smole. Pupovi koji su skupljeni u pršljenove, veličine su 1-2 cm, okruglog oblika te su smolasti. Iglice su tamnozeleno, krute, ušiljenog vrha, dugačke 10-15 cm, široke do 2 mm i po dvije iglice se nalaze u bjelkastom rukavcu dugom 1 cm. Cvjetovi su jednospolni i cvatu sredinom proljeća. Muški cvjetovi duljine 1.5-2.5 cm skupljeni su u žučkaste valjkaste rese koje su naizmjenično od 3 do 10 cvjetova. Ženski cvjetovi građeni su od spiralno složenih plodnih ljusaka s dva sjemena zametka pri osnovi i nalaze se u crvenkastim češerima na kratkoj stapci. Zreli češeri dugi su 4-8 cm, a široki 2-4 cm, smeđe boje dok su ljuske na donjoj strani crne. Sjemenke su duge 4-7 mm, široke 3-5 mm te imaju krilce koje je 3-4 puta dulje od sjemenke, tamnije boje.

Rasprostranjen je na području južne Europe, sjeverozapadne Afrike i u Maloj Aziji. Raste na suhim, toplim, kamenjarskim zemljištima tipičnim za hrvatsko primorje. Životni vijek mu je oko 500 godina. S obzirom na područje rasprostranjenosti crni bor se primarno dijeli na dvije podvrste:

- *Pinus nigra* subsp. *nigra* – raste u južnoj i jugoistočnoj Europi i Maloj Aziji
- *Pinus nigra* subsp. *salzmannii* – raste u zapadnoj Europi i sjeverozapadnoj Africi.



Slika 12. Crni bor (*Pinus nigra* Arn.)

5.2. LOKALITETI UZORKOVANJA I KARAKTERISTIKE POŽARA

Na lokalitetima se određuje jedinstvena veličina i površina uzorkovanja od 400 m² prema *Pravilniku o načinu motrenja oštećenosti šumskih ekosustava* NN (67/2010) i NN (76/2013).

1. Lokalitet – oznaka uzorka AP (n) – neopožareno drvo

Uprava šuma podružnica Split

Šumarija Šibenik

gospodarska jedinica Jelinjak

odjel/odsjek 17a, 17b, 17c

- vrsta požara: Prizemni požar (niski) i Požar krošanja (visoki)
- uzrok požara: nepoznat
- pojava požara: 16.4.2016.
- ugašen požar: 17.4.2016.
- veličina i opožarene površine: 19,25 ha

Šumski uzgojni oblik: visoki (šumska kultura alepskog i crnog bora) - 3,15 ha (16,36%)
niski (garig) – 14,9 ha (77,40%)
poljoprivredno zemljište (višegodišnji nasad) – 1,20 ha (6,23%)

Opis sastojine: Stara šumska kultura alepskog bora i crnog bora starosti 53 godine. Sloj grmlja i sloj prizemnog raš a vrlo rijedak, izražena kamenitost na terenu, nagib 10°, nadmorska visina 50 m.

2. Lokalitet – oznaka uzorka AB (o) i CB (o) – opožareno drvo

Uprava šuma podružnica Split

Šumarija Šibenik

gospodarska jedinica Jamina i gospodarska jedinica Konji ka draga

odjel/odsjek 18a, 18b, 19b i 12a

- vrsta požara: Prizemni požar (niski) i Požar krošanja (visoki)
- uzrok požara: nepoznat
- pojava požara: 15.7.2016.
- ugašen požar: 15.7.2016.
- veli ina opožarene površine: 16,71 ha

Šumski uzgojni oblik: visoki (šumska kultura alepskog bora) - 8,40 ha (50,27%)

neobraslo šumsko zemljište – 8,31 ha (49,73%)

Opis sastojine: Srednjodobna šumska kultura alepskog bora i crnog bora starosti 40 godina. Sloja grmlja nema, a sloj prizemnog raš a vrlo rijedak, izražena kamenitost na terenu, nagib 15°, nadmorska visina 221 m.

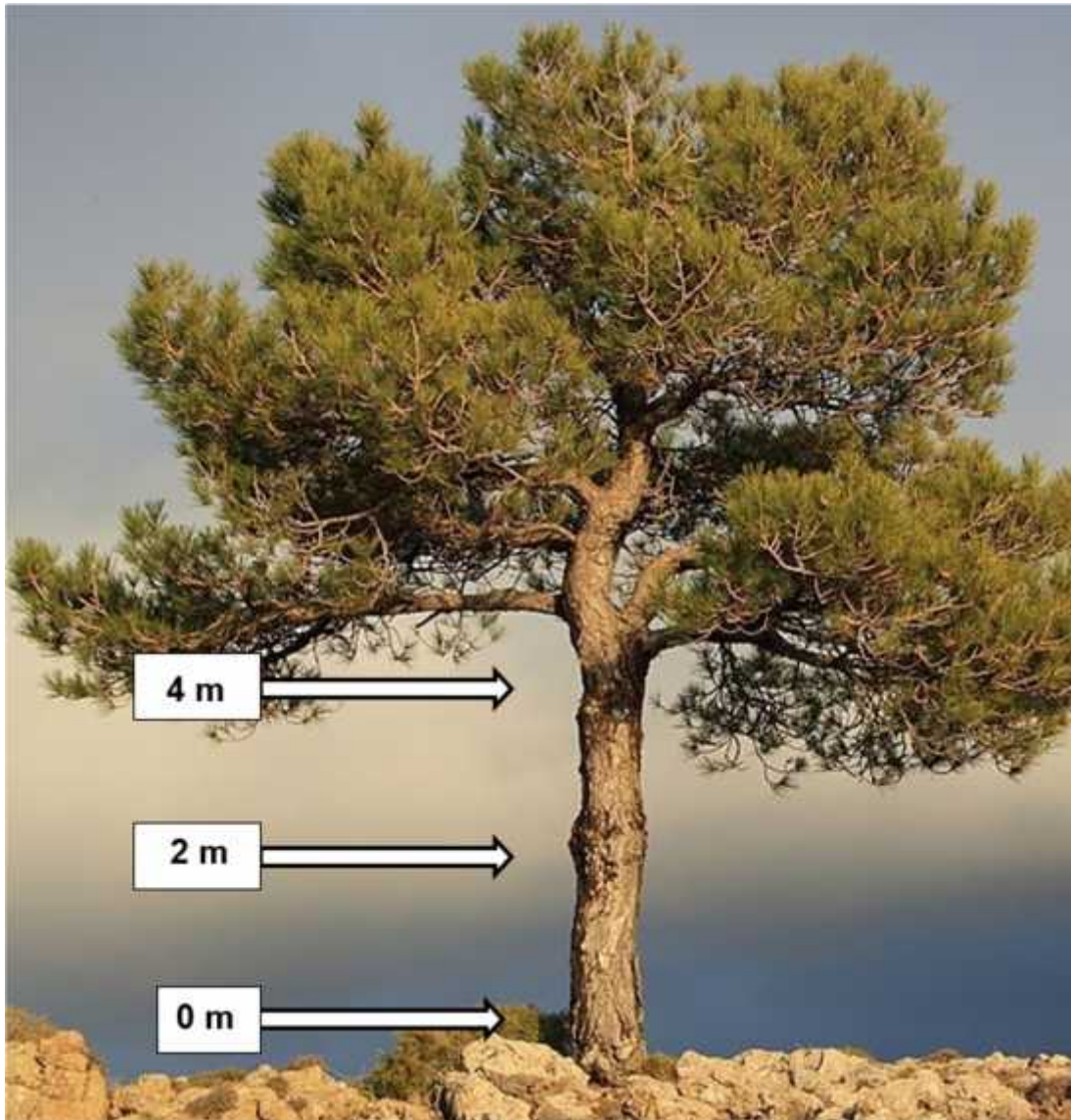
5.3. UZORKOVANJE, USITNJAVANJE I PROSIJAVANJE UZORAKA DRVA

Uzorkovanje neopožarenog i opožarenog drva alepskog i crnog bora provodilo se je pod ingerencijom tvrtke Hrvatske šume d.o.o., u Upravi šuma podružnica Split – Šumarija Šibenik gospodarska jedinica Jelinjak, Jamina i Konji ka draga (Lokalitet 1), te Uprava šuma podružnica Split – Šumarija Biograd gospodarska jedinica Biograd (Lokalitet 2). Uzorci kolutova uzimali su se netom nakon sje e stabala prema normi TAPPI T257 cm-02- Uzorkovanje i priprema drva za analize (Sampling and preparing wood for analysis). Ta je metoda prikladna za uzorkovanje drva za sve vrste kemijskih analiza i reakcija kemijske prerade drva, a dani postupak opisuje uzorkovanje za sve oblike uzoraka drva (trupce, grane, korijenje, sje ku ili drvnu prašinu).

Za potrebe istraživanja utjecaja visine razli itih vrsta šumskih požara (prizemni požar – niski i požar krošanja – visoki) na kemijski sastav opožarenog drva alepskog i crnog bora radi provo enja usporedbe s neopožarenim, uzorci kolutova debljine 10-30 cm uzimali su se na tri razli ite visine stabla prema slijede em (vidi sliku 12):

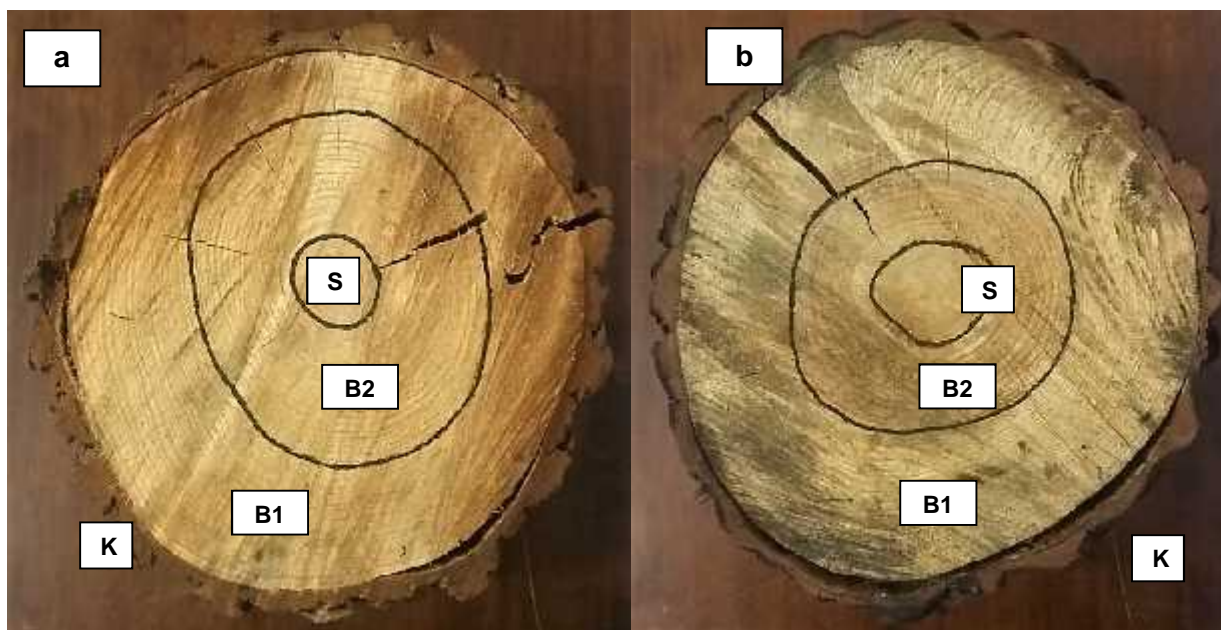
1. prvi uzorak koluta na visini 0 m (prvi kolut od mjesta sječe, do panja),
2. drugi uzorak koluta na visini 2 m,
3. treći uzorak koluta na visini 4 m,

Uzorci drva su nakon dopreme iz sastojina (transportirani su istog dana kada je obavljena sječa) u laboratorij i ostavljeni da se prosuše na sobnoj temperaturi (laboratorijski uvjeti) tijekom 14 dana. Treba napomenuti da su svi uzorci bili bez ijedne greške drva i svježi.



Slika 13. Mjesto uzorkovanja kolutova u ovisnosti o visini drva alepskog i crnog bora – i na neopožarenom i opožarenom drvu – na 0m, 2m i 4m

Nakon sušenja, na svakom kolutu su se mehanički odvojili makroskopski dijelovi drva, i to zasebno kora (K), bijel (B) i srž (S). Bijel se je dodatno podijelila na dva ista dijela i označena su kao B1 i B2, s tim da je B1 bijel bliža kori a B2 bijel do srži (vidi sliku 14).



Slika 14. Neopožareno drvo (a) i opožareno drvo (b) alepskog i crnog bora sa makroskopskim dijelovima drva (K – kora, B1 – bijel do kore, B2 – bijel do srži, S – srž)

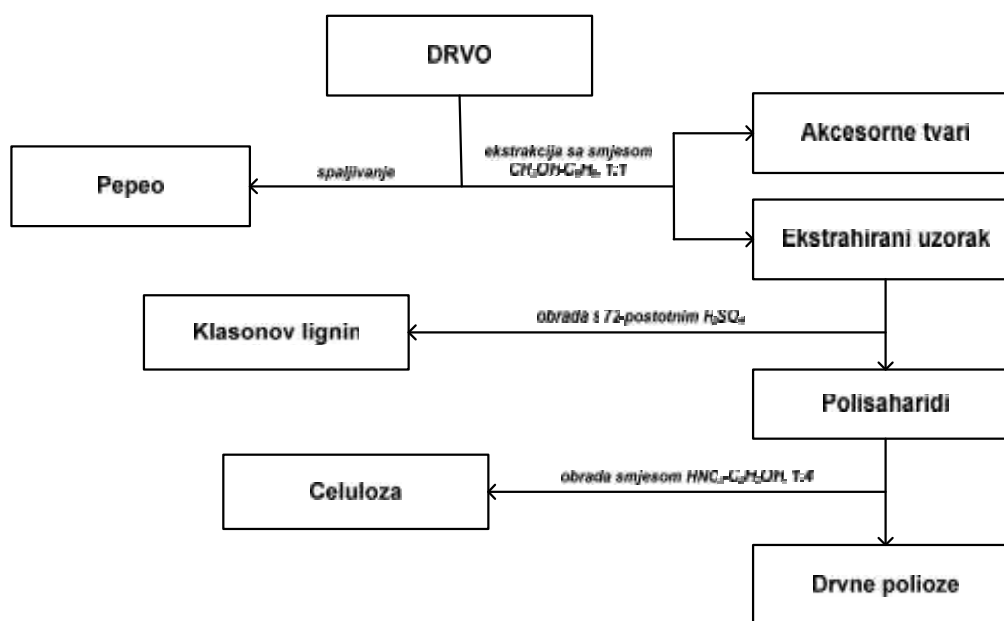
Nadalje, nakon mehaničkog odvajanja makroskopskih dijelova svakog koluta, svi uzorci kore (K), bijeli 1 (B1), bijeli 2 (B2) i srži (S) drva usitnjeni su u mlinu za usitnjavanje Fritsch – Pulverisette 19 (snaga 2 kW, brzina rotora 2800 rpm, izlazna granulacija 0,25-6 mm) do određene dimenzije granula drva prema TAPPI T264 cm-97 – Priprema drva za kemijske analize (Preparation of wood for chemical analysis). Uzorci drva usitnjeni su radi postizanja potpune penetracije otapala u uzorak i osiguranja jednolike reakcije tijekom kemijskih analiza. Za prosijavanje je upotrijebljena laboratorijska elektromagnetna tresilica sita Cisa RP.08 (frekvencija trešnje 6 kHz – srednje snage, vibracijska amplituda 1.5mm, vrijeme trešnje = 30 min). Uzorci su prosijani kroz standardizirano sito (ISO – 3310.1) dimenzije oka od 0,355 do 1,000 mm.

5.4. METODE IZOLACIJE GLAVNIH KEMIJSKIH KOMPONENATA DRVA

Metode izolacije za određivanje sadržaja komponenata grupnog kemijskog sastava drva alepskog i crnog bora napravljene su na temelju prijašnjih istraživanja (Antonović i dr., 2007; Sluiter i dr., 2005a; Sluiter i dr., 2005b; Sluiter i dr., 2008). Za određivanje kemijskog sastava drva uzorkovana su tri stabla, jedno stablo neopožarenog alepskog bora te jedno stablo opožarenog alepskog bora i jedno stablo opožarenog crnog bora. Uzorkovanje je izvršeno tako da se je nakon sječe stabla, uzimao uzorak koluta debljine 10-30cm na visini od 0m (prvi kolut od panja), na visini od 2m i visini od 4m. Naknadno, iz navedenih uzoraka kolutova mehanički su se odvojili kora (K), bijel (B) i srž (S), s tim da je bijel dodatno podjeljena na dva ista dijela, prvi dio (B1) do kore i drugi dio (B2) do srži. Nakon usitnjavanja i prosijavanja svih makroskopskih dijelova drva (K, B1, B2 i S)

korištena su šest uzorka na kojima su izvedene sve kemijske metode izolacije glavnih komponenata drva.

Analize kemijskog sastava drva alepskog i crnog bora sastoje se od niza metoda izolacije glavnih komponenata drva, što se može shematski prikazati prema slici 15. Manji dio pripremljenog uzorka najprije je iskorišten za određivanje sadržaja pepela, a drugi, veći dio za prethodnu ekstrakciju uzorka (sa smjesom otapala metanola, CH_3OH i benzena, C_6H_6 u volumnom omjeru 1:1), da bi se iz uzorka uklonile akcesorne tvari koje bi smetale tijekom daljnjih kemijskih analiza (na taj je način kao zaostala kruta tvar određen sadržaj akcesornih tvari). Nadalje, iz ekstrahiranih je uzoraka izoliran lignin sumporne kiseline ili Klasonov lignin (s 72-postotnom sumpornom kiselinom, H_2SO_4) i polisaharidi celuloza (sa smjesom otapala dušične kiseline, HNO_3 i etanola, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ u volumnom omjeru 1:4) te drvene polioze (hemicelulozu). Udio ukupnog sadržaja drvnih polioza u uzorku određen je računski. Sve upotrijebljene kemikalije visokog su stupnja čistote (p.a) i dobivene su iz komercijalnih izvora.



Slika 15. Shematski prikaz metoda izolacije glavnih komponenata drva

Postupak izolacije sastoji se od (slika 15):

Određivanje sadržaja pepela (P) – spaljivanjem 2-3 g uzorka u porculanskom lončiću u električnoj peći, na temperaturi od 525 °C tijekom 30 min (TAPPI T211 om-02). Postotak pepela izražava se prema izrazu:

$$P = \frac{a}{b} \times 100 [\%]$$

gdje je a – masa pepela (g), b – masa apsolutnoga suhog uzorka (g);

Određivanje sadržaja akcesornih tvari (AT) – ekstrakcijom 10-30 g usitnjenog uzorka u Soxhletovoj aparaturi sa smjesom otapala benzen-metanol u omjeru 1:1 tijekom 8 sati, te sušenjem u sušioniku na temperaturi od 80 °C do konstantne mase (TAPPI T204 cm-97). Iz dobivenih se podataka izračunava postotak akcesornih tvari:

$$AT = \frac{b - a}{c} \times 100 [\%]$$

gdje je a – masa prazne tikvice (g), b – masa tikvice s osušenim akcesornim tvarima (g) i c – masa apsolutno suhog uzorka (g);



Slika 16. Određivanje sadržaja akcesornih tvari

Određivanje sadržaja Klasonova lignina (L) – kuhanjem ekstrahiranog uzorka (metanol-benzen, 1:1) prethodno obrađeno 72-postotnim H_2SO_4 (2,5 sata), uz dodatak vode, tijekom 4 sata. Filtriranjem i sušenjem u sušioniku, na temperaturi 105 ± 2 °C do konstantne mase dobije se lignin kao kruti ostatak (TAPPIT222 om-06). Sadržaj lignina izračunava se na osnovi izraza:

$$L = \frac{b - a}{c} \times 100 [\%]$$

gdje je a – masa praznog lon i a za filtriranje (g), b – masa lon i a s ligninom (g) i c – masa apsolutno suhog uzorka (g);



Slika 17. Određivanje sadržaja Klason-ova lignina

Određivanje sadržaja celuloze (C) – kuhanjem 1 g ekstrahiranog uzorka (metanol-benzen, 1:1) sa smjesom HNO₃ i CH₂OH u omjeru 1:4 do izbijeljenog taloga te njegovim filtriranjem i sušenjem u sušioniku, na temperaturi 105±2 °C, do konstantne mase. Sadržaj celuloze izražava se prema izrazu:

$$C = \frac{b - a}{c} \times 100 [\%]$$

gdje je a – masa praznog lonca za filtriranje (g), b – masa lonca za filtriranje sa celulozom (g) i c – masa apsolutno suhog uzorka (g);



Slika 18. Određivanje sadržaja celuloze

Određivanje sadržaja drvnih polioza (DP) - hemiceluloze – udio ukupnih drvnih polioza nije posebno određivan niti analiziran, već je određivan računski, na osnovi udjela ostalih komponenata u uzorku. Sadržaj drvnih polioza izražava se prema izrazu:

$$DP = 100 - (\% P + \% AT + \% C + \% L) \quad [\%]$$

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA S RASPRAVOM

Tablica 5. Prosje ne vrijednosti grupnog kemijskog sastava neopožarenog drva alepskog bora

Visina [m]		K - neopožareno			B1 - neopožareno			B2 - neopožareno			S - neopožareno		
		0	2	4	0	2	4	0	2	4	0	2	4
P	(%)	3,63	3,42	5,89	0,40	0,42	0,42	0,59	0,42	0,58	0,54	0,66	0,56
AT	(%)	8,61	9,58	8,37	1,19	1,60	1,04	1,78	2,58	1,14	2,41	3,57	3,29
C	(%)	24,12	24,15	17,40	49,41	44,51	53,85	49,51	42,30	51,91	42,49	46,81	45,25
L	(%)	52,58	49,55	49,94	27,24	25,99	29,85	26,71	29,93	31,25	27,38	32,00	32,18
DP	(%)	11,05	13,30	18,40	21,76	27,48	14,83	21,41	24,76	15,12	27,18	16,96	18,72

Napomena: Rezultati prijašnjih istraživanja (Tomislav Podvorec, završni rad)

Tablica 6. Prosje ne vrijednosti grupnog kemijskog sastava opožarenog drva alepskog bora

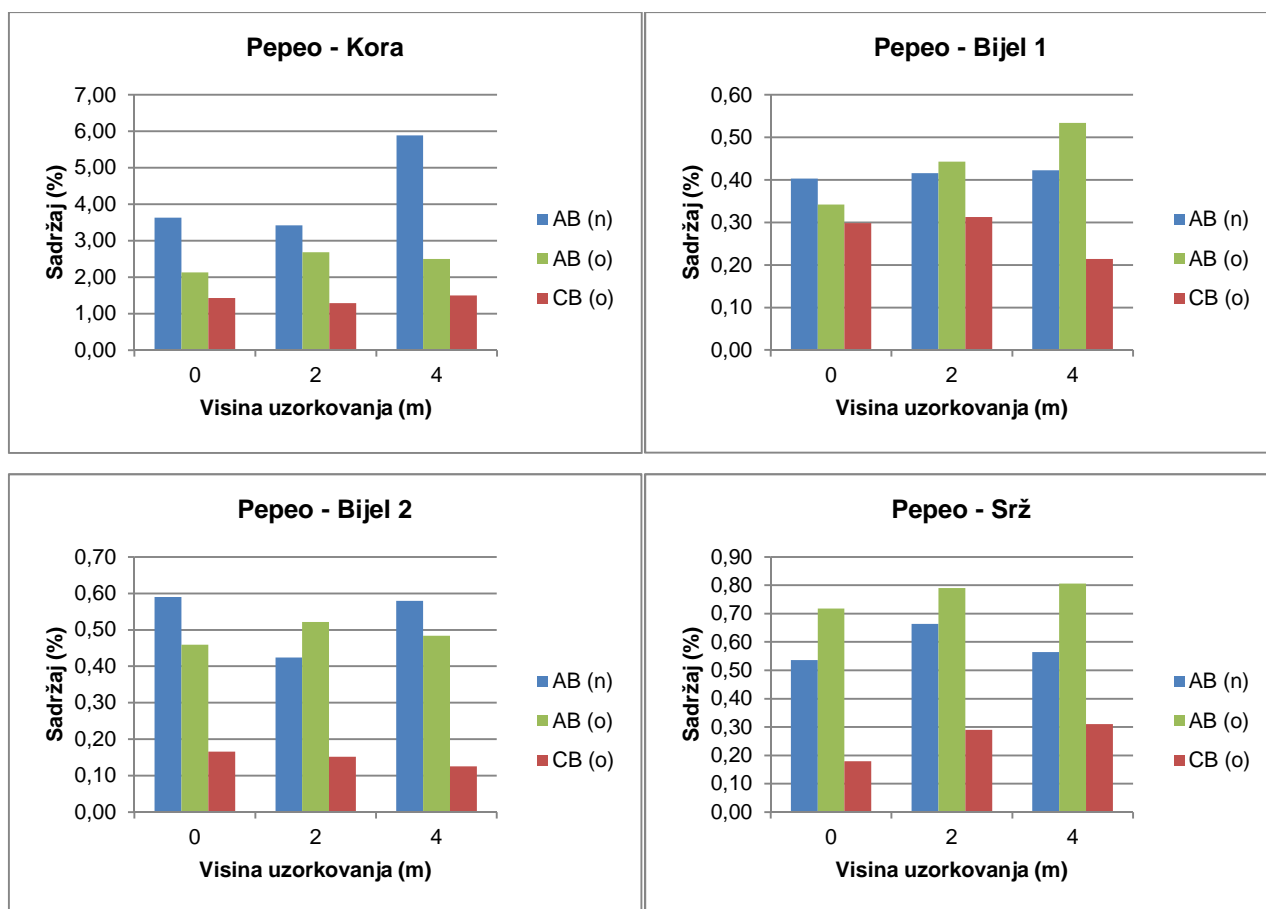
Visina [m]		K - Alepski bor			B1 - Alepski bor			B2 - Alepski bor			S - Alepski bor		
		0	2	4	0	2	4	0	2	4	0	2	4
P	(%)	2,13	2,69	2,50	0,34	0,44	0,53	0,46	0,52	0,48	0,72	0,79	0,81
AT	(%)	10,44	8,52	6,39	1,93	1,77	1,68	2,19	2,01	2,12	2,06	2,00	2,08
C	(%)	25,69	28,79	30,91	48,76	49,48	49,72	52,90	54,36	55,46	49,09	51,42	51,96
L	(%)	57,36	52,69	48,51	32,83	32,99	34,73	27,25	28,83	30,32	31,95	33,12	32,96
DP	(%)	4,38	7,31	11,69	16,14	15,32	13,33	17,20	14,28	11,61	16,19	12,67	12,20

Tablica 7. Prosje ne vrijednosti grupnog kemijskog sastava opožarenog drva crnog bora

Visina [m]		K - Crni bor			B1 - Crni bor			B2 - Crni bor			S - Crni bor		
		0	2	4	0	2	4	0	2	4	0	2	4
P	(%)	1,43	1,29	1,50	0,30	0,31	0,21	0,17	0,15	0,13	0,18	0,29	0,31
AT	(%)	10,42	8,63	5,66	1,95	2,04	1,73	1,78	1,66	1,56	2,16	2,25	2,18
C	(%)	29,69	36,20	38,88	48,49	50,12	50,66	53,50	55,09	55,90	49,50	50,25	52,21
L	(%)	57,53	52,31	51,13	32,29	33,48	34,25	28,86	27,81	28,10	31,26	30,12	29,67
DP	(%)	0,93	1,57	2,83	16,98	14,05	13,15	15,69	15,29	14,32	16,90	17,09	15,63

K – kora; B1 – bijel do kore; B2 – bijel do srži; S – srž; P – pepeo; AT – akcesorne tvari; C – celuloza; L – lignin; DP – drvene polioze

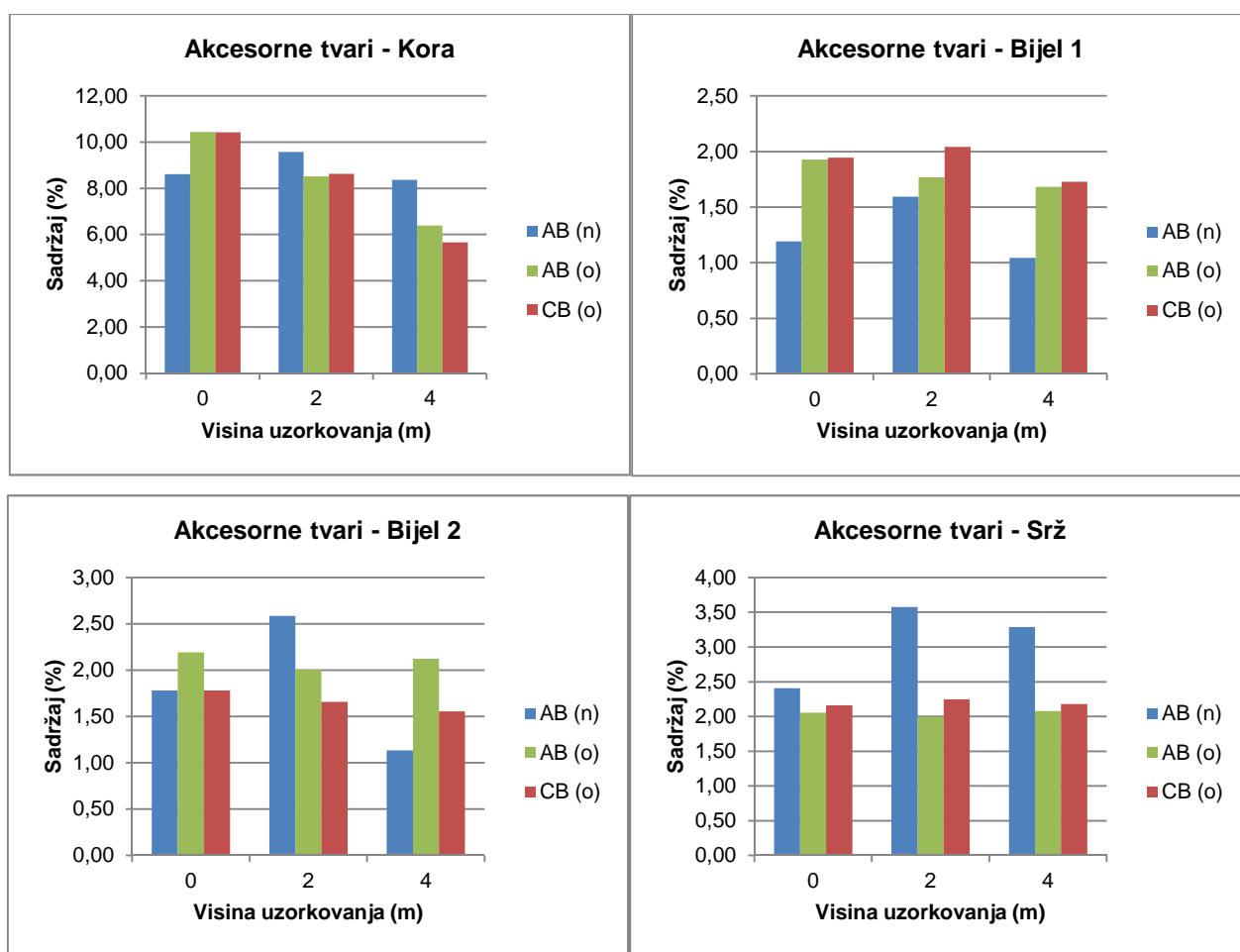
6.1. MINERALNE TVARI (PEPEO)



Slika 19. Sadržaj mineralnih tvari (pepela) neopožarenog (n) i opožarenog (o) drva alepskog bora (AB) i opožarenog drva crnog bora (CB)

Slika 19. prikazuje sadržaj mineralnih tvari (pepela) neopožarenog drva alepskog bora i opožarenih drva alepskog i crnog bora u ovisnosti o makroskopskim dijelovima drva na njegovim različitim visinama uzorkovanja. Vidljivo je kod svih uzoraka da se najviše mineralnih tvari nalazi u kori, također je kod kore vidljivo da više mineralnih tvari sadrži neopožareno drvo od opožarenog. Kod kore je također vidljivo da uzorci na većim visinama imaju veći sadržaj mineralnih tvari, a što se u ostalim makroskopskim dijelovima nema značajnih razlika s povećanjem visine uzorka. Također je vidljivo da u svim makroskopskim dijelovima crni bor ima znatno manji sadržaj mineralnih tvari od alepskog bora. Vrijednosti za kora što se tiče mineralnih tvari se kreću od 1,05 do 6,45 %, a za bijel 1 su od 0,15 do 0,65 %, a za bijel 2 od 0,05 do 0,63 %, a za srž od 0,08 do 1,21 %. Na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti da različite vrste požara ne utječu znatno na promjenu sadržaja mineralnih tvari kod bijeli i srži u neopožarenom i opožarenom drvu bez obzira na visinu požara na različitim visinama stabla. Kora ne pokazuje to pravilo, pretpostavlja se da povišena temperatura i visina požara znatno utječu na sadržaj mineralnih tvari.

6.2. AKCESORNE TVARI (EKSTRAKTIVNE TVARI)

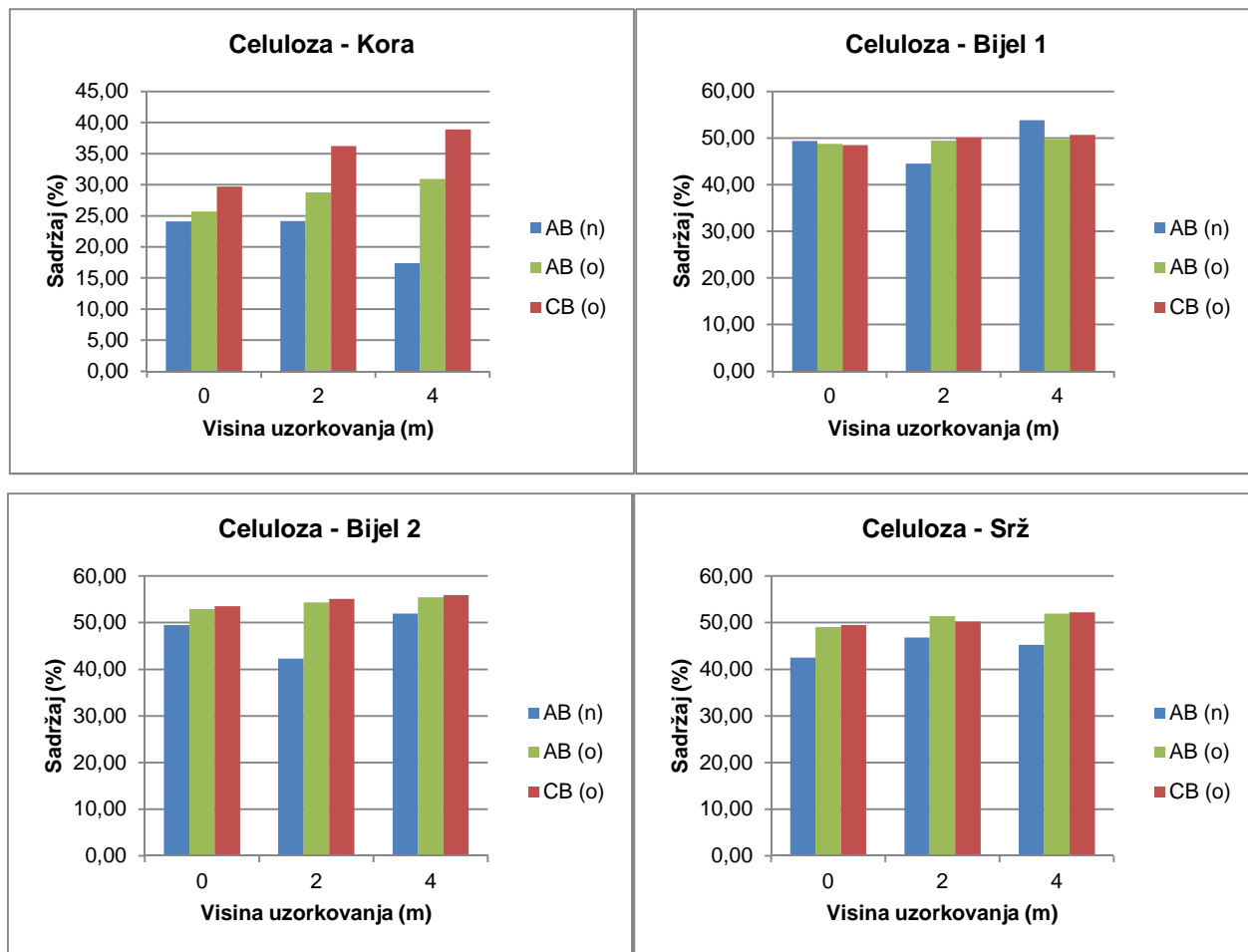


Slika 20. Sadržaj akcesornih tvari (ekstraktivnih tvari) neopožarenog (n) i opožarenog (o) drva alepskog bora (AB) i opožarenog drva crnog bora (CB)

Slika 20. prikazuje sadržaj akcesornih tvari (ekstraktivnih tvari) neopožarenog drva alepskog bora i opožarenih drva alepskog i crnog bora u ovisnosti o makroskopskim dijelovima drva na njegovim različitim visinama uzorkovanja. Jasno je vidljivo da najviše akcesornih tvari sadrži kora od svih makroskopskih dijelova. Prijašnja istraživanja i podaci u literaturi pokazuju da je sadržaj akcesornih tvari kore znatno veći od ostalih dijelova makroskopske strukture drva kod neopožarenog drva. S povećanjem visine uzorka u nekim slučajevima dolazi do neznatnog povećanja ili smanjenja sadržaja akcesornih tvari u ovisnosti o makroskopskim dijelovima drva. Razlika između sadržaja akcesornih tvari kod neopožarenog alepskog i crnog bora je neznatna. Rezultati akcesornih tvari se kreću, kod kore od 5,12 do 11,12 %, kod bijeli 1 od 0,86 do 2,18 %, kod bijeli 2 od 0,79 do 2,83 %, kod srži od 1,91 do 3,97. Na temelju dobivenih rezultata, možemo zaključiti da različite vrste požara ne utječu znatno na promjenu sadržaja akcesornih tvari kod bijeli i srži u neopožarenom i opožarenom drvu na visinu požara odnosno utjecaj požara na različitim visinama. Značajna razlika postoji samo kod kore, te je ona primjetna i s povećanjem visine kao i između opožareno i

neopožarenog uzorka. Pretpostavlja se, isto kao u slučaju mineralnih tvari kod kore, da je povišena temperatura i visina požara, kao i trajanje samog požara znatno utječu na sadržaj akcesornih tvari.

6.3. CELULOZA

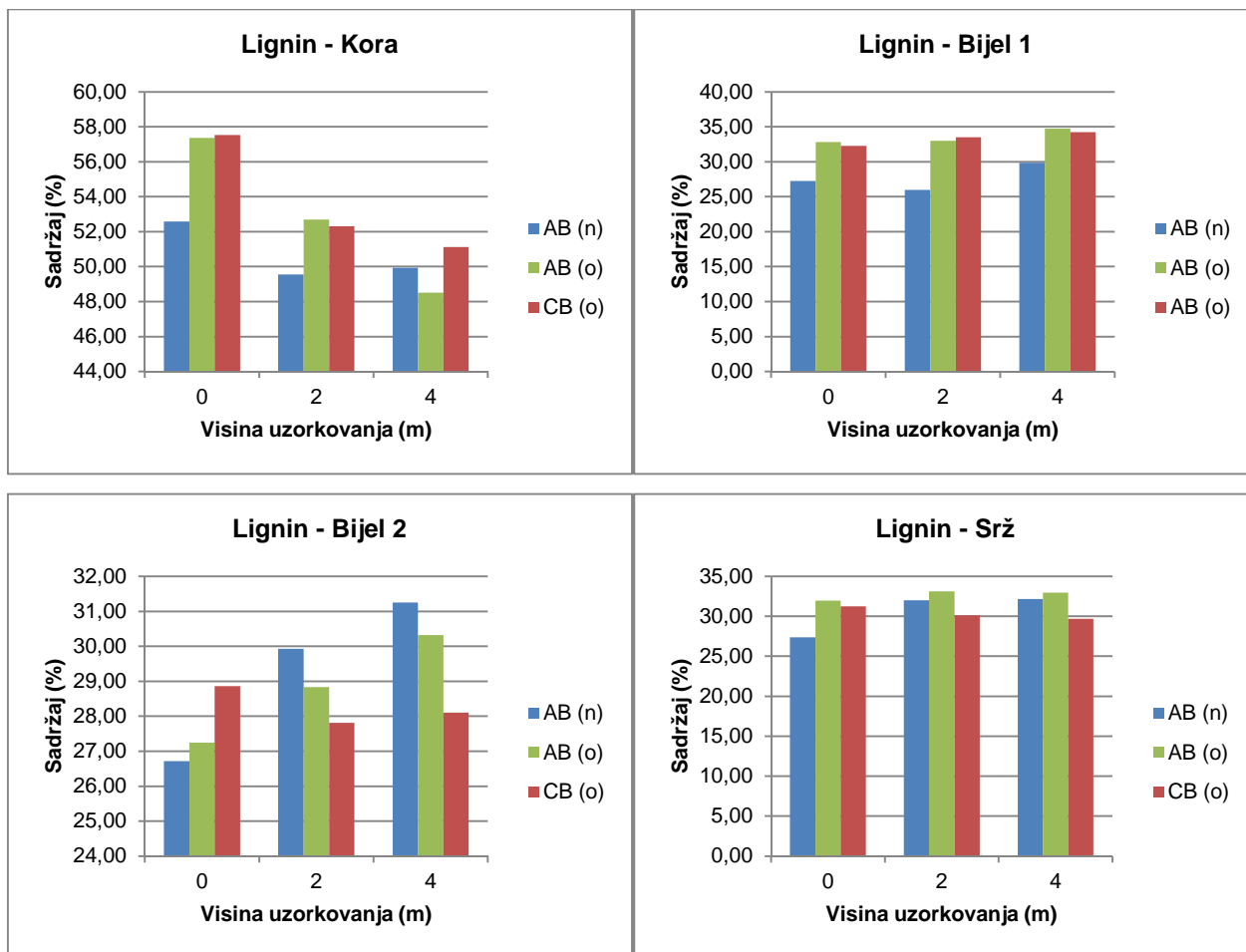


Slika 21. Sadržaj celuloze neopožarenog (n) i opožarenog (o) drva alepskog bora (AB) i opožarenog drva crnog bora (CB)

Slika 21. prikazuje sadržaj celuloze neopožarenog drva alepskog bora i opožarenih drva alepskog i crnog bora u ovisnosti o makroskopskim dijelovima drva na njegovim različitim visinama uzorkovanja. Grafički prikaz ukazuje da je kod kore, i u slučaju alepskog i crnog bora, opožarenog i neopožarenog drva, najniži sadržaj celuloze u usporedbi s ostalim makroskopskim dijelovima, što je u koliziji s prijašnjim istraživanjima i podacima iz literature. Kod uzorka kore može se primijetiti da kod opožarenih uzorka crnog i alepskog bora s povećanjem visine uzorka, u manjoj mjeri raste i sadržaj celuloze, ovdje je vidljivo i da uzorci crnog bora imaju više sadržaj celuloze nego uzorci alepskog bora kod kore. Kod ostalih makroskopskih dijelova drva (bijel 1, bijel 2 i srž) vidljivo je da nema znatne razlike u sadržaju celuloze između opožarenog i neopožarenog drva, niti da se ono znatno mijenja s visinom uzorka, niti je znatna razlika između crnog i alepskog bora. Rezultati

celuloze se kre u, kod kore od 14,51 do 41,33 %, kod bijeli 1 od 42,41 do 53,76 %, kod bijeli 2 od 39,53 do 52,41 %, kod srži od 40,68 do 53,27 %.

6.4. LIGNIN

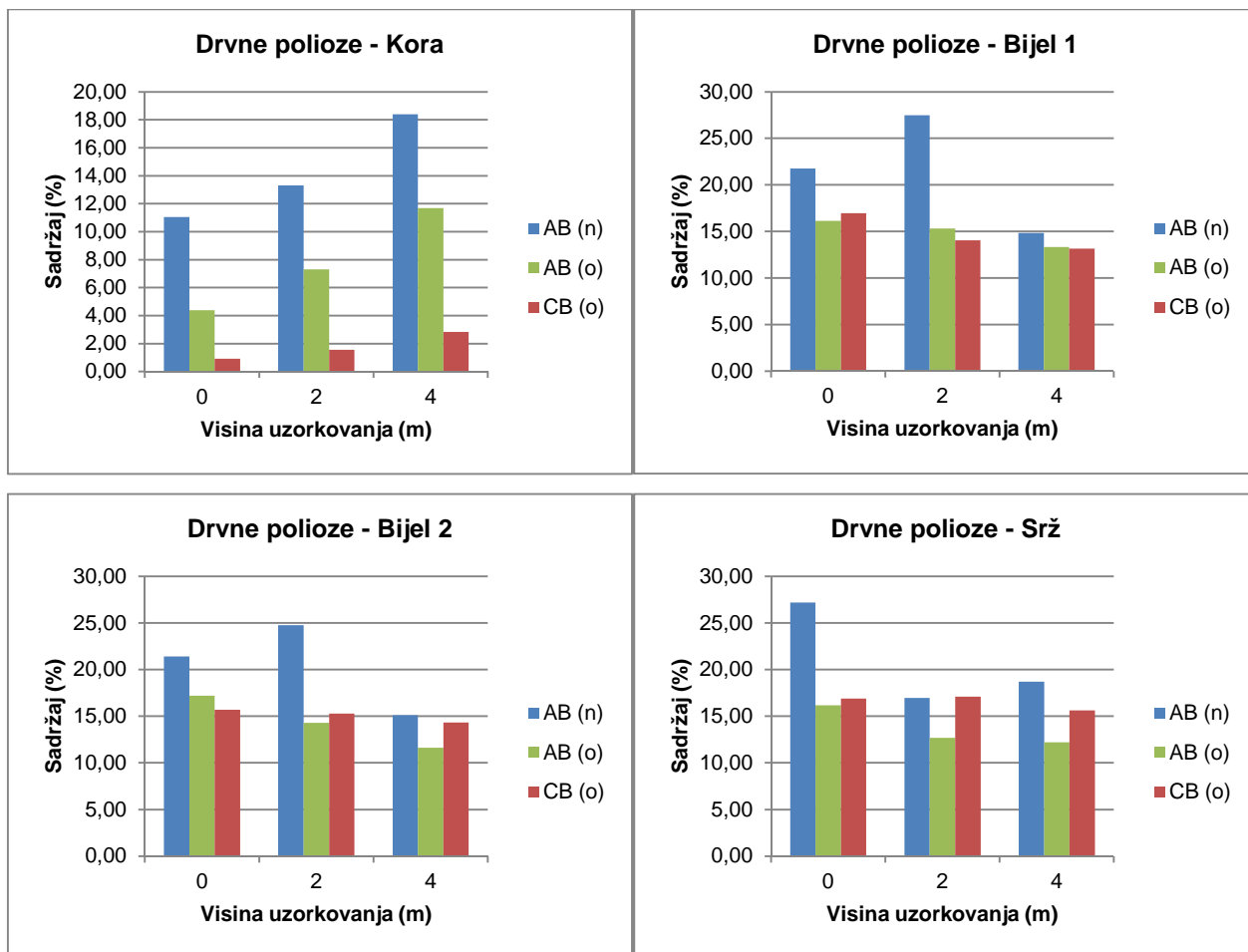


Slika 22. Sadržaj lignina neopožarenog (n) i opožarenog (o) drva alepskog bora (AB) i opožarenog drva crnog bora (CB)

Slika 22. prikazuje sadržaj lignina neopožarenog drva alepskog bora i opožarenih drva alepskog i crnog bora u ovisnosti o makroskopskim dijelovima drva na njegovim različitim visinama uzorkovanja. Iz grafičkog prikaza vidljiv je povećani sadržaj lignina kore u usporedbi s ostalim makroskopskim dijelovima drva alepskog i crnog bora, sadržaj lignina u kori se kreće od 48,02 do 58,03%. Kod kore je vidljivo na svim uzorcima da je najveći sadržaj lignina zabilježen na uzorcima koji su prvi do panja, to je osobito naglašeno kod opožarenih uzoraka. Kod bijeli 2 oba uzoraka alepskog bora (opožarenog i neopožarenog) vidljivo je da s porastom visine uzorka raste i sadržaj lignina, sadržaj lignina u bijeli 2 kod alepskog bora kreće se od 26,52 do 31,03%, taj trend nije primjetan kod crnog bora, kod kojeg sadržaj lignina iznosi od 27,92 do 28,83%. Što se tiče srži i bijeli 1 nema znatnih razlika u sadržaju lignina u ovisnosti o visini uzorka, opožarenosti i vrsti drva, te sadržaj lignina u bijeli 1 iznosi od 32,05 do 34,91% dok je sadržaj lignina u srži oko 33%, uz

mogu nost oscilacije od 1 do 2%. Iz grafi kog prikaza je vidljivo da nema ve ih oscilacija u sadržaju lignina kod opožarenog drva alepskog i crnog boora.

6.5. DRVNE POLIOZE



Slika 23. Sadržaj drvnih polioza neopožarenog (n) i opožarenog (o) drva alepskog bora (AB) i opožarenog drva crnog bora (CB)

Slika 23. prikazuje sadržaj drvnih polioza neopožarenog drva alepskog bora i opožarenih drva alepskog i crnog bora u ovisnosti o makroskopskim dijelovima drva na njegovim različitim visinama uzorkovanja. Iz grafi kog prikaza vidljivo je da kod kore neopožareni uzorci imaju znatno ve i sadržaj drvnih polioza u usporedbi s onima koji su opožareni. Tako er je vidljivo kod kore da s pove anjem visine uzorka raste i sadržaj drvnih polioza kod opožarenih i neopožarenih uzoraka, crnog i alepskog bora. Na nekoliko visina u nekoliko makroskopskih dijelova sadržaj drvnih polioza neopožarenog drva odska e od vrijednosti dobivenih za opožareno drvo, ali te razlike nisu zna ajne. Što se ti e sadržaja drvnih polioza alepskog i crnog bora nema velikih razlika u ovisnosti prema visini uzorka i makroskopskim dijelovima drva, osim kod kore. Kao i kod mineralnih i akcesornih tvari povišena temperatura, visina požara i trajanje samog požara znatno utje u na sadržaj drvnih polioza kod kore. Prema podacima iz literature o distribuciji sadržaja drvni polioza unutar razli itih

makroskopskih dijelova drva u neopožarenom drvu, vidljivo je da oni imaju sadržaj puno manji u kori u usporedbi s ostalim dijelovima, treba napomenuti da samo u slučaju kore dolazi do znatnog povećanja sadržaja drvni polioza u opžarenom drvu.

7. ZAKLJUČAK

Sukladno postavljenim ciljevima, planu istraživanja i rezultatima dobivenima istraživanjem iznose se sljedeći zaključci na razmišljanja:

Mineralne tvari (pepeo)

Iz prikazanih rezultata vidimo značajnu različitost u povećanom sadržaju pepela kod kore u usporedbi s ostalim zonama kod obje vrste drva. Kod neopožarenog stabla sadržaj pepela raste s obzirom na povećanje visine, isto tako i kod opožarenog ali u manjim razmjerima. U ostalim zonama nema nekih značajnih razlika u udjelu pepela s obzirom na visinu s koje je uzorak uzet u usporedbi opožarenog i neopožarenog drva.

Akcesorne tvari (ekstaktivne tvari)

Zaključujemo da različite vrste požara ne utječu na promjenu sadržaja akcesornih tvari kod bijeli i srži kako kod neopožarenih tako i kod opožarenih vrsta drva bez obzira na visinu uzorka, dok različitost postoji samo kod kore gdje je ona prisutna i s povećanjem visine i kao izmjereno u opožarenog u usporedbi s opožarenim drvom bez obzira na lokalitet uzorkovanja. Razlika izmjereno u sadržaja akcesornih tvari kod neopožarenog alepskog i crnog bora je neznatna.

Celuloza

Na temelju dobivenih rezultata za celulozu, značajna različitost je samo u smanjenom sadržaju celuloze kod kore u usporedbi sa ostalim makroskopskim dijelovima drva alepskog i crnog bora, što je i u koliziji sa prijašnjim istraživanjima, kao i s podacima iz literature. S povećanjem visine požara, od prizemnog do požara krošnje, vidljivo je da i kod bijeli 1, bijeli 2 i srži nema značajnih različitosti, dok kod uzorka kore može se primijetiti da se povećanjem visine uzorka, u manjoj mjeri raste i sadržaj celuloze, niti izmjereno u neopožarenog i opožarenog drva, niti različitih lokaliteta uzorkovanja, što je i krajnji zaključak.

Lignin

Što se tiče lignina, možemo zaključiti da je značajna različitost u povećanom sadržaju lignina kod kore u usporedbi sa ostalim makroskopskim dijelovima drva alepskog bora, što je istovjetno podacima iz literature o distribuciji kemijskih komponenata unutar makroskopskih dijelova drva. Kod bijeli 2 alepskog bora onog koji je i koji nije opožaren da s povećanjem visine uzorka raste i sadržaj lignina. Opožareni crni bor kod kore pokazuje znatno nižu vrijednost sadržaja lignina u usporedbi s opožarenim alepskim borom. Kao i u slučaju kod akcesornih tvari, pretpostavlja se da povišena temperatura i visina požara, kao i trajanje samoga požara utječu na sadržaj lignina kore.

Drvne polioze

Kod kore neopožareni uzorci imaju znatno veći i sadržaj drvnih polioza u usporedbi s onima koji su opožareni. Također je vidljivo kod kore da s povećanjem visine uzorka raste i sadržaj drvnih polioza kod opožarenih i neopožarenih uzoraka, crnog i alepskog bora. Što se tiče sadržaja drvnih polioza alepskog i crnog bora nema velikih razlika u ovisnosti prema visini uzorka i makroskopskim dijelovima drva, osim kod kore. Kao i kod mineralnih i akcesornih tvari povišena temperatura, visina požara i trajanje samog požara znatno utječu na sadržaj drvnih polioza kod kore. Prema podacima iz literature o distribuciji sadržaja drvnih polioza unutar različitih makroskopskih dijelova drva u neopožarenom drvu.

Prema navedenom, na temelju dobivenih rezultata istraživanja i izvedenih zaključaka u ovom radu predstavljene su vrlo vrijedne informacije o grupnom kemijskom sastavu alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* Arn.) prije i poslije nastanka požara, te smo dobili odgovor na pitanje da li opožareno drvo zadržava mogućnost daljnje i šire primjene. Stoga, osim kod kore koja se inače odstranjuje prije daljnje uporabe trupca, možemo zaključiti da nema bitnih različitosti između neopožarenog i opožarenog drva alepskog i crnog bora, time možemo pretpostaviti da opožareno drvo i dalje posjeduje sva svojstva za daljnju primjenu u mehaničkoj ili kemijskoj preradi u bioproizvode.

Nadalje, navedena istraživanja pridonijela su boljem razumijevanju mogućnosti primjene opožarenih vrsta drva (ekološko-proizvodnom potencijalu), te se kao takva poslužiti u daljnjem mogućem razvoju proizvodnje bioproizvoda temeljenih na opožarenom drvu, kao vrlo velikoj sirovinskoj bazi u Republici Hrvatskoj.

8. ZAHVALE

Najveći dio zahvale upućujemo našim mentorima izv. prof. dr. sc. Alanu Antonoviću i izv. prof. dr. sc. Damiru Bariću koji su nam omogućili izradu ovog rada, pristup i rad s opremom, što su uložili svoje vrijeme, znanje i trud. Također veliko hvala na prikazanom povjerenju i vodstvu kroz rad.

Zahvaljujemo se doc. dr. sc. Nikoli Španiću na korisnim sugestijama, savjetima, diskusijama koje su olakšale i ubrzale rad.

Isto tako se zahvaljujemo kolegama Juraju Stanešiću i Tomislavu Podvorcu što su nas uputili u rad i što su žrtvovali svoje vrijeme kako bi nam pomogli.

Zahvaljujemo se svojim prijateljima i obitelji što su nam pružali podršku i koji su bili uz nas za vrijeme izrade ovog rada.

Matija Lozančić i Sebastijan Štriga

9. POPIS LITERATURE

- Aerts, R., 1995: The advantage of being evergreen. *Trends Ecol. Evol* 10, p. 402-407.
- Antonovi , A., 2010: Kemija drva. Interna skripta, Šumarski fakultet.
- Antonovi A.; Jambrečkovi V.; Pervan S.; Ištvani J.; Moro M.; Zule J.; 2007.: Influence of sampling location on sapwood group chemical composition of beech wood (*Fagus sylvatica* L.). *Drvna industrija*. 58 (3):119-125.
- Attiwill, P. M. 1994: The Disturbance of Forest Ecosystems-the Ecological Basis for Conservative Management, *Forest Ecology and Management* 63, 2-3: p. 247-300.
- Bakši , N., M. Vu eti , Ž. Španjol, 2015: Potencijalna opasnost od požara otvorenog prostora u Republici Hrvatskoj. *Vatrogastvo i upravljanje požarima*, vol. V, br. 2, p. 30-41.
- Barbero, M., G. Bonin, R. Loisel, P. Quézel, 1990: Changes and disturbances of forest ecosystems caused by human activities in the western part of the Mediterranean basin. *Vegetatio*, No 87, p. 151-173.
- Dimitrov, T. 1987: Šumski požari i sistemi procjene opasnosti od požara. *Osnove zaštite šuma od požara*, 181-256, CIP, Zagreb.
- Fengel, D.; Wegener, G. 2003: *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, Remagen: 26-65.
- Keeley J.E., W.J. Bond, R.A. Bradstock, J.G. Pausas, P.W. Rundel, 2012: Fire in the Mediterranean Basin. In: *Fire in Mediterranean Ecosystems: ecology, evolution and management*, Cambridge University Press, p. 515.
- Klepac, D., 1970: *Ure ajna osnova za park šumu Marjan (timski rad)*, Zagreb.
- Ani , M., 1946: *Dendrologija*, 488, Zagreb
- Lavorel S, J. Canadell, S. Rambal, J. Terradas 1998: Mediterranean terrestrial ecosystems: research priorities on global change effects. *Glob. Ecol. Biogeogr. Lett.* 7: p. 157–166.
- Malanson G. P. 1984: Intensity as a 3rd factor of disturbance regime and its effects on species diversity. *Oikos* 43, p. 411-413.
- Mati , S., 1986: Šumske kulture alepskog bora i njihova uloga u šumarstvu Mediterana, *Glasnik za šumske pokuse* 2, Zagreb
- Meštovi , Š., 1977: Zna aj šumskih kultura u primorskom području krša, *Šumarski list*, Zagreb
- Sluiter A.; Hames B.; Ruiz R.; Scarlata C.; Sluiter J.; Templeton D., 2005.a: Determination of ash in biomass. Laboratory analytical procedure. National renewable energy laboratory. 1-5.
- Prgin, D. 2005: Alepski bor (*Pinus halepensis* Mill.) prvorazredna vrsta za podizanje šuma na mediteranskom kršu. *Šumarski list* br. 1-2, CXXIX (2005), 71-80
- Sluiter A.; Ruiz R.; Scarlata C.; Sluiter J.; Templeton D., 2005.b: Determination of extractives in biomass. Laboratory analytical procedure. National renewable energy laboratory. 1-12.

Sluiter A.; Hames B.; Ruiz R.; Scarlata C.; Sluiter J.; Templeton D.; Crocker, D.; 2008.: Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory analytical procedure. National renewable energy laboratory. 1-16.

Sousa W. P. 1984: The role of disturbance in natural communities. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 15: p. 353-391.

Španjol, Ž. 1996: Biološko–ekološke i vegetacijske posljedice požara u borovim sastojinama i njihova obnova. Disertacija, Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

TAPPI T257 cm-02– Sampling and preparing wood for analysis. TAPPI.

TAPPI T 264 cm-97 – Preparation of Wood for Chemical Analysis. TAPPI.

Thomas P.A., R. McAlpine, 2010: Patterns of fire over time. In: *Fire in the Forest*, Cambridge University Press, p. 225.

Trabaud L. 1980: Impact biologique et ecologique des feux de végétation sur l'organisation, les structures et l'évolution de la végétation des zones de garrigues du Bas-Languedoc. Ph. D. Thesis, Université de Montpellier.

Web: www.hrsume.hr

10. SAŽETAK

MATIJA LOZAN I i SEBASTIJAN ŠTRIGA

KEMIJSKA SVOJSTVA OPOŽARENE BIOMASE ALEPSKOG BORA (*Pinus halepensis* Mill.) I CRNOG BORA (*Pinus nigra* Arn.) ZA PROIZVODNJU BIOPROIZVODA

Zamjena različitih proizvoda proizvedenih iz fosilnih izvora s bioproizvodima proizvedenim iz obnovljivih izvora sirovina prioritet je u mnogim zemljama, ali i izazov na ekološkoj, društveno političkoj i tehnološkoj razini. Lignocelulozna drvena biomasa, kao obnovljiva sirovina, široko je dostupna kao obnovljivi potencijalni izvori sirovina za proizvodnju različitih bioproizvoda. Bioproizvod proizveden iz obnovljive lignocelulozne drvene sirovine može dovesti do smanjenja emisije plinova koji izazivaju efekt staklenika, ali i energetske krize izazvane ograničenim rezervama fosilnih goriva. U svijetu kemijskog inženjstva, a uz sve veći u potražnju za visokovrijednim proizvodima, sve češće se istražuju potencijali drvenastih biljaka, kulturi kratkih ophodnji i ostale lignocelulozne sirovine niske vrijednosti za proizvodnju kemijskih bioproizvoda visoke vrijednosti. Opožarena drvena biomasa sigurno spada u takav potencijal u Republici Hrvatskoj i ostalim mediteranskim zemljama. Šumski požari pojava su nekontrolirane vatre u šumama, nanose velike štete, što ovisi o starosti šume, vrstama drveća, odnosno vegetacije te o vrsti požara i njegovoj jačini, a nastaju rjeđe prirodni uzroci a najčešće ljudskom djelatnošću. U Republici Hrvatskoj požari se najčešće pojavljuju u Dalmaciji, otocima i Dalmatinskoj zagori. Kako na navedenim područjima nakon požara zaostanu znatne količine opožarenih stabala postavlja se pitanje u kojem stupnju su ona kemijski degradirana, odnosno da li ona i dalje posjeduju sva svojstva za daljnju primjenu u mehaničkoj ili kemijskoj preradi u bioproizvode. Kao osnovni cilj ovoga rada, istražen je grupni kemijski sastav alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* J.F. Arnold) prije i poslije nastanka prizemnog niskog požara i visokog požara krošnje, na visini stabla od 0, 2 i 4m, te utjecaj na njegove makroskopske dijelove koru, bijel i srž. Dobiveni rezultati pokazali su značajne različitosti u grupnom kemijskom sastavu samo u kori između neopožarenog i opožarenog drva što je posljedica direktnog kontakta navedenih požara sa korom, dok kod ostalih makroskopskih dijelova drva tih različitosti nije bilo. Na temelju dobivenih rezultata grupnog kemijskog sastava, možemo zaključiti da nema bitnih različitosti između neopožarenog i opožarenog drva alepskog bora, time možemo pretpostaviti da opožareno drvo i dalje posjeduje sva svojstva za daljnju primjenu u mehaničkoj ili kemijskoj primjeni, što je vrlo pozitivno jer se radi o vrlo velikoj sirovinskoj bazi drvene biomase u Republici Hrvatskoj.

Ključne riječi: alepski bor (*Pinus halepensis* Mill.), crni bor (*Pinus nigra* Arn.), grupni kemijski sastav drva, šumski požari, neopožareno drvo, opožareno drvo

11. SUMMARY

MATIJA LOZAN I i SEBASTIJAN ŠTRIGA

CHEMICAL PROPERTIES OF ALEPPO PINE (*Pinus halepensis* Mill.) AND BLACK PINE (*Pinus nigra* Arn.) FIRED BIOMASS FOR BIOPRODUCTS PRODUCTION

Replacing various products produced from fossil sources with bioproducts produced from renewable raw materials is a priority in many countries, but also a challenges at the ecological, socio-political and technological level. Lignocellulose wood biomass, as a renewable raw material, is widely available as a renewable potential source of raw materials for the production of various bioproducts. Bioproducts produced from renewable lignocelulose wood raw materials can lead to a reduction in greenhouse gas emissions, as well as energy constraints caused by limited reserves of fossil fuels. In the world of chemical engineering, with increasing demand for high-value products, wood species, short-rotation crops and other low-value lignocellulose wood raw materials are increasingly being explored for the production of high-value chemical bioproducts. The fired wood biomass is certainly in such potential in the Republic of Croatia and other Mediterranean countries. Forest fires occur with uncontrolled fire in forests, causing great damage, which depends on the age of the forest, the types of trees, the vegetation and the type of fire and its intensity, which are less common with natural causes and most often by human activity. In the Croatia fires occur most commonly in Dalmatia, the islands and the Dalmatian Zagora. Since in the mentioned areas after the fire, significant quantities of fire burnt trees have been left behind, the question arises as to what degree they are chemically degraded or whether they still possess all the properties for further application in mechanical or chemical processing. The basic objective of this paper was to investigate the group chemical composition of the aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.) and black pine (*Pinus nigra* J.F. Arnold) before and after the emergence of low ground fire and high fire of the treetops at the height of the trees of 0, 2 and 4 m, and the influence on its macroscopic parts of the bark, sapwood and the pith. The results obtained showed significant differences in the group chemical composition only in the bark between nonfired and fired wood resulting from the direct contact of the mentioned fire with the bark, while other macroscopic parts of the wood of these differences did not exist. Based on the results of the group chemical composition, we can conclude that there is no significant difference between nonfired and fired wood of aleppo pine and black pine, which suggests that the fired wood still has all the properties for further application in mechanical or chemical application, which is very positive because it is a very large raw material source of wood biomass in the Croatia.

Key words: aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.), black pine (*Pinus nigra* Arn.), wood group chemical composition, forest fires, nonfired wood, fired wood

12. Životopisi

SEBASTIJAN ŠTRIGA

Imam dvadeset jednu godinu, student sam 3. godine preddiplomskog studija Drvne tehnologije Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Završio sam Osnovnu školu Ljubeščica, nakon koje sam upisao Srednju strukovnu školu u Varaždinu, smjer drvodjeljski tehničar dizajner. Po završetku srednje škole s odličnim uspjehom, upisao sam Šumarski fakultet na kojem trenutno završavam preddiplomski studij. Glavni hobi mi je nogomet. Treniram ga već 11 godina u NK Novi Marof. Osim nogometa, u slobodno vrijeme volim voziti bicikl i plivati. Ljetne praznike provodim radeći u stolarskoj radionici te time u praksi koristim znanje stečeno na Fakultetu.

MATIJA LOZAN I

Završio sam Osnovnu školu Markuševac u Zagrebu, nakon koje sam upisao Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer ekološki tehničar. 2015. godine upisao sam preddiplomski studij Drvne tehnologije, Šumarskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, trenutno sam 3. godina tog studija.