

Kemizam promjene boje parene i kuhane orahovine (*Juglans regia* L.)

Colour chemistry of steamed and boiled walnutwood (*Juglans regia* L.)

Pregledni rad • Review paper

Prispjelo - received: 11. 4. 2006.

Prihvaćeno - accepted: 10. 11. 2006.

UDK: 630*846.2

SAŽETAK • Promjena boje drva u hidrotermičkim je procesima jedna od pojava čije nastajanje može biti namjerno inducirano, no krajnji je rezultat uvelike podložan iskustvenim spoznajama koje su vrlo teško objašnjive na kemijskoj razini. Kemizam same promjene boje u drvu vrlo je kompleksan. Mnogi različiti činitelji utječu na promjenu boje drva. Što je boja bliža željenoj, i što je njezina ujednačenost veća, to je veća i ljepota, a i cijena gotovog proizvoda izrađenoga od drva. U praksi se primjenjuje postupak parenja i kuhanja masivnog drva za induciranu promjenu boje, pogotovo u vrsta drva s izraženom srži. Obavljana su mnoga istraživanja promjena boje i njezina kemizma, no postoji mnogo manja mjeri povezanost laboratorijskih kemijskih istraživanja i svakodnevne industrijske prakse. Cilj je ovog rada prikazati osnove metodike istraživanja promjena boje, utjecajne činitelje promjene boje i osnove kemizma samih hidrotermičkih procesa nekih vrsta drva, posebice orahovine.

Ključne riječi: orahovina, kemizam obojenja drva, parenje, kuhanje, boja

ABSTRACT • Wood colour change in hydrothermal processes is one of the phenomena which can be intentionally induced, but the final result is much influenced by empirical knowledge, which is difficult to explain chemically in most cases. The chemistry of wood colour change is extremely complex and many different factors influence the change of one of the primary properties of wood – its colour, and hence also its aesthetic value expressed through its market price. The closer the colour gets to the target one, and the better its uniformity, the greater is its aesthetic value, and consequently the higher the price of final products. In practice there are steaming and boiling processes of solid wood for induced colour change, especially for wood types with pronounced heartwood. Numerous researches have been performed in the field of colour change and its chemistry. However there is a lack of connection between chemical laboratory researches and everyday industrial practice. The aim of this work is to present an overview of the basic research methods of colour changes, as well as influencing factors and chemistry of hydrothermal processes of several wood types and particularly of walnut wood.

Key words: walnut, wood colour chemistry, steaming, boiling, chromophores

1. UVOD

1 INTRODUCTION

Još su stari grčki filozofi Platon i Aristotel temeljili prve teorijske postavke o prirodi boje. Prva oz-

biljnija istraživanja o odnosu svjetlosti i boje započeo je u 17. stoljeću Isaac Newton. Neka je tvar obojena ako selektivno apsorbira vidljivi dio spektra određenih valnih dužina, onih između 380 i 760 nm, a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih dulji-

¹ Autori su docent i asistent na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. ² Autori su docent, asistent i izvanredni profesor na Odjelu za lesarstvo Biotehničke fakultete Sveučilišta u Ljubljani, Slovenija.

¹ Authors are assistant professor and assistant at Faculty of Forestry, Zagreb University. ² Authors are assistant professor, assistant and associated professor at Wood Science and Technology Department, Biotechnical Faculty, Ljubljana University, Slovenia.


na u tom dijelu spektra. Kada to zračenje dođe u mrežnicu oka, izaziva osjet (kromatske) boje. Tri osnovna fiziološka obilježja osjeta boje jesu: H – ton (engl. *Hue*), C – kromatičnost (engl. *Chroma*, *Saturation*), L – svjetlina (engl. *Luminance*, *Value*)

Ton (H) svaka je nijansa neke boje, a određena je kemijskim sastavom tvari. Poznati nazivi tonova boja su, primjerice, limunsko žuta, kardinal crvena, mornarsko plava itd.

Kromatičnost (C) označava stupanj zasićenosti nekog tona, tj. određuje koliko ima dominantnog tona u nekom obojenju. Prema tome, monokromatska svjetlost je maksimalno zasićena jer je to svjetlost jednog tona. Sunčeva svjetlost koja je polikromatska i ima zasićenost nula jer u njoj ne prevladava ni jedna boja. Na osnovi zasićenosti, boje se dijele na akromatske (nešarene boje), a to su bijela, siva i crna, i kromatske (šarene) boje.

Svjetlina (L) ili luminiscencija analogna je radijaciji. Idealna bijela površina ima najvišu svjetlinu ($L = 100$) i najnižu kromatičnost ($C = 0$).

Usku povezanost između obojenosti tvari i kemijske konstitucije prvi je pokušao rastumačiti Witt 1876. godine teorijom kromofora i aoksokroma. Zajedničko kemijsko obilježje obojenih tvari jesu konjugirane nezasićene dvostruke veze. Obojenost je ovisna o broju i razmješčaju dvostrukih veza. Prema njegovoj teoriji sve obojene tvari moraju sadržavati barem jednu atomsku grupu koja rezultira bojom. Takvu atomsku grupu ili grupe atoma koje dovode do selektivne apsorpcije svjetlosti, a time do obojenosti nazvao je kromoforima. Osim kromofornih grupa, spominju se i aoksokromne grupe koje osim što omogućuju vezanje, dovode i do promjene tona. Spoj kromofora i aoksokroma zove se kromogen.

Najvažnije su kromoforne grupe etenska $-\text{CH}=\text{CH}-$, azometinska $-\text{N}=\text{CH}-$, azo $-\text{N}=\text{N}-$, keto $>\text{C}=\text{O}$, nitrozo $-\text{N}=\text{O}$, nitro $-\text{NO}_2$, tio karbonilna $>\text{C}=\text{S}$, kinoidna . Ako je promjena tona boje uslijedila od žute preko narančaste, crvene, ljubičaste i plave do zelene, naziva se pozitivnom ili batokromnom promjenom. Promjena u suprotnom smislu zove se negativna ili hipsokromna.

Kvantna teorija dala je nova objašnjenja kemijskih veza i elektronskih spektara. Dosadašnje empirijske teorije o odnosu između kemijske konstitucije i boje zamijenjene su teorijom osnovanoj na kvantnoj kemiji. Planckova kvantna teorija pretpostavlja da je svjetlost frekvencija sastavljena od kvanta svjetlosti ili fotona. Kovalentna veza između dva atoma uspostavlja se preklapanjem atomskih orbitala i nastajanjem molekularnih orbitala. Svaka molekula ima tri vrste unutarnje energije: rotacijsku, vibracijsku i elektronsku. Kada organska molekula apsorbira kvant elektromagnetskog zračenja, nastaje promjena energije molekule. Danas je dualizam val-korpuskulara proširen pojavama zračenja i na materiju i osnovni je oblik znanstvenog shvaćanja prirode svjetlosti.

Prvu preciznu nomenklaturu boja dao je slikar A. Munsell 1915. godine. Postavio je trodimenzionalni su-

stav boja u obliku krošnje stabla na osnovi tona kromatičnosti i svjetline. Na vrh stabla stavio je idealno bijelo, a na dno svjetlinu jednaku nuli, što znači da je to mjesto idealne crne boje. Crvena plava i zelena smještene su u jednakim razmacima oko stabla. Vodoravno u smjeru osi stabla boja je zasićenija. Sljedeći matematički sustav boja dala je Međunarodna komisija za rasvjetu (CIE) 1931. g. Nedostatak vizualne predodžbe boja iz tog CIE sustava riješen je novim CIE $L^*a^*b^*$ sustavom, koji se i danas primjenjuje. U nj su uvedene nove koordinate: L^* svjetlina, a^* (+a crvenije, -a zelenije) b^* (+b žuće, -b plavije). Koordinate L^* , a^* i b^* izračunavaju se iz tristimulusnih vrijednosti X , Y i Z računskim sustavom za metriku boja. Naime, pretpostavka je da oko ima tri osnovna receptora boje (tri stimulusa).

2. OSNOVE KEMIZMA PROMJENE BOJE DRVA U HIDROTERMIČKIM POSTUPCIMA

2 THE BASICS OF WOOD COLOUR CHANGES CHEMISTRY IN HYDROTHERMAL PROCESSES

Promjena boje drva u hidrotermičkim procesima jedna je od pojava čije nastajanje može biti namjerno inducirano, no krajnji je rezultat uvelike podložan iskustvenim spoznajama. Kemizam same promjene boje u drvu vrlo je kompleksan. Na promjenu boje drva utječe mnogo različitih činitelja. Što je boja bliža željenoj, i što je njezina ujednačenost veća, to je veća i ljepota, i cijena gotovog proizvoda izrađenoga od drva. U praksi se primjenjuje postupak parenja i kuhanja masivnog drva za induciranu promjenu boje, pogotovo u vrsta drva s izraženom srži. Na području promjena boje i njezina kemizma obavljana su mnoga istraživanja, no prema Straže i sur. (2005), Šegan (2005), mnogo je manja povezanost laboratorijskih kemijskih istraživanja i svakodnevnih industrijskih prakse. Cilj ovog rada je prikazati osnove metodike istraživanja promjena boje, utjecajne činitelje promjene boje i osnove kemizma samih hidrotermičkih procesa.

Neke od osnovnih metoda navode Sundquist i Moren (2002), koji su u svojem istraživanju vrednovali utjecaj drvnih polimera (hemiceluloze i lignina) i ekstraktiva na boju drva izloženoga hidrotermičkom postupku, koristeći se tehnikom ekstrakcije i izmjere boje, te su ustanovili da ekstraktivne tvari sudjeluju u stvaranju boje drva izloženog hidrotermičkom postupku.

Za razliku od takvih standardnih, jednostavnijih tehnika istraživanja kemizma promjene boje, Košikova i sur. (1999) koristili su se C CP MAS NMR (carbon cross polarisation magic angle spinning nuclear magnetic resonance) spektroskopijom za karakterizaciju strukturalnih promjena u polimerima stanične stijenke u drvu bukve tijekom sušenja. Analizom pet uzoraka drva, obrađenoga, neobrađenog sušenog, predobrađenog vodenom parom i/ili s NaOH tijekom sušenja, utvrđena je djelomična depolimerizacija lignina, kao i promjene udjela amorfnih i kristaliničnih dijelova celuloze, što je posljedica prethodne obrade parom temperature 135 °C, a to je u konačnici utjecalo na promjenu boje drva.

Straže i Gorišek (2001) kao uzrok obojenja tijekom sušenja navode oksidaciju ekstraktivnih tvari te njihovu naknadnu kondenzaciju u visokopolimerne obojene fenolne sastojke. Wiberg (1996) postavlja hipotezu da se tijekom sušenja ekstraktivne tvari kreću prema površini čineći je crvenijom, dok tvari koje daju žutu boju ostaju u unutrašnjosti. Istraživanje je provedeno na borovini i smrekovini. Navedena promjena boje posljedica je koncentracije niskomolekularnih ugljikohidrata i dušika na površini tijekom sušenja, što je karakteristika roda *pinus*. Žuta boja površine posljedica je koncentracije dušika iz topljivih aminokiselina (odnos količine između površine i unutrašnjosti je 2:1) i šećera. Navedena je koncentracija posljedica brzog sušenja. Analizom spektra, najveća vrijednost je na valnoj duljini 400 nm što upućuje na dušik, a pri tome nema kemijskih komponenata koje apsorbiraju plavu boju. Kao uzrok se navode dva razloga obojenja: redistribucija tih komponenata te raspadanje lignina i hemiceluloze, koji se kasnije tijekom postupka sušenja isperu.

Luostarinen i Luostarinen (2001) navode diskoloraciju kao rezultat enzimskih reakcija, pri čemu fenoli, uključujući kondenzirane tanine, uzrokuju promjenu boje. U vrućim i kiselim uvjetima polimerizacijom kondenziranih tanina nastaju netopljive crvenkaste komponente. Leukoantocianidi (flavan 3, 4 dioli) koji su bezbojni (pripadaju kondenziranim taninima - flobafenima) hidroliziraju se u obojene cianidine te se time smanjuje refleksija svjetlosti u području 430 - 530 nm.

Sundquist je (2002) provodio istraživanja na bijeljici brezovine, borovini i smrekovini te je utvrdio da je za brezovinu važnije vrijeme nego temperatura, dok su za borovinu i smrekovinu vrijeme i temperatura jednako važni. Pri temperaturi 80 °C znatno se ubrzava crvenjenje, a tim se povećanjem temperature homogenost boje bjeljike breze smanjuje.

Sama apsorpcija svjetlosti ovisi o kromofornim molekulama, a valne duljine manje od 500 nm apsorbiraju lignin i fenolni ekstraktivi. Tanini, flavonoidi, stilbeni i kinoni apsorbiraju valne duljine iznad 500 nm. Celuloza i hemiceluloze ne apsorbiraju svjetlost vidljivog raspona. Flavonoidi su vrsta kemijskih spojeva koji boji drva daju crveni, žuti ili plavi ton. Često su bezbojni, a boja se pojavljuje nakon oksidacije, uz posljedice na ton boje, koje uzrokuje obrada drva kiselinama, lužinama i solima.

Burtin i sur. (1998, 2000) navode da se na orahovini se pojavljuje reakcija svjetlosti i hidrojuglon glukozida, na hrastovini elagitannini, a na duglazijevini dihidrokvercetin uzrokuje diskoloraciju. Slične rezultate za hrastovinu iznose i Charrier i sur. (1995), Mosedale i sur. (1997) i Garro (1997). Burtin također navodi činjenicu da radijalna distribucija fenolnih ekstraktiva strogo utječe na boju orahovine, a u longitudinalnom smjeru najdonji dio stabla ima više fenolnih ekstraktiva. Smeđenje se navodi kao posljedica povećanja zasićenja i količine crvene boje (bjeljika bora, smrekovina). Isto vrijedi i za postupak parenja topolovine, javorovine i hrastovine (bijeli hrast). Fenolni ekstraktivi u termički obrađenom drvu mogu pridonijeti obojenju, kao i pro-

dukti raspadanja hemiceluloze i lignina. Sastav fenolnih ekstraktiva karakterističan je za pojedinu vrstu - očitija je promjena boje srži nego bjeljike (veći udio fenolnih tvari). Povećana količina ekstraktiva rezultat je razgradnje hemiceluloze tijekom visokotemperaturnog sušenja parom (npr. arabinoza u ekstraktivima bora - radiata pine). Octena kiselina iz hemiceluloze pri zagrijavanju bukovine i borovine katalizira razgradnju lignina (autohidroliza); na 0,5 - 1,5 mm ispod površine nakupljaju se hranjive tvari (niskomolekularni šećeri i aminske kiseline). Diskoloracija u borovini (radiata pine) nastaje zbog reakcije fruktoze, saharoze ili glukoze s glutamatskom kiselinom. Uz prisutnost vlage dolazi do reakcije hidrolize i oksidativnih reakcija.

Listače brže promijene boju zbog razlike u količini hemiceluloze (10 % više nego u četinjača).

Samo je pri visokim temperaturama količina kromofora u srži i bjeljici jednaka.

Jirouš Rajković (1999) navodi obilježja kemijskih komponenata drva i njihovo ponašanje pod utjecajem svjetlosti. Nativni je lignin u drvu blijedožute boje, a celuloza je bijela. Akcesorni sastojci - polifenoli, alkaloidi i anorganske soli - nastaju biokemijskim procesom osržavanja, a određuju boju i razliku boje srži i bjeljike. Autorica također navodi da se apsorpcija svjetla valne duljine veće od 500 nm zbiva zbog prisutnih fenolnih tvari (flavonoidi, stilben, lignan, tanin i kinon). Gustoća (debljina) stanične stijenke također utječe na boju (rano i kasno drvo). Svjetlost razara kemijske veze C-C, C=O, C-H, a UV zrake najviše razaraju samu površinu drva. Dolazi do fotooksidacije lignina i ekstraktivnih tvari - žutila i smeđenja, pojava vrlo sličnih onima koje se pojavljuju u hidrotermičkim procesima pod utjecajem temperature, vlage i vremena tretmana.

Saranpää (2001) navodi temperaturu kao uzročnika promjene boje bora i smreke (s porastom temperature pada svjetlina), promjena nastaje po presjeku do dubine 1,5 mm. Povećava se količina ugljikohidrata u površini sa 0,2 % volumne mase na 1 % (do 2 mm debljine), a najviše pri višim temperaturama.

Sušenjem na 50-70 °C postiže se ujednačenija boja, no sama temperatura manje pridonosi žutoj i crvenoj komponenti boje. Za srževinu autor navodi da manje tamni (hranjive tvari u bijeljici uzrokuju smeđenje), a smanjuje se nakon sušenja količina triacilglicerola.

Gorišek i sur. (2000) kao područje najintenzivnijih promjena boje navode sadržaj vode od 43 do 22 %. Promjene boje ovise o temperaturi, sadržaju vode i količini kisika. Sivljenje se događa u vrstama s više tanina (trešnjevinu) u dodiru sa željezovim ionima. U svjetlijih vrsta zbivaju se enzimske reakcije uzrokovane povišenim sadržajem vode, i to u dva koraka: 1. oksidacija i enzimske reakcije drvnih ekstraktiva, 2. njihova kondenzacija. S porastom temperature i parcijalnog tlaka kisika te uz prisutnost enzima dolazi do daljnje polimerizacije i oksidacije. Sporijim sušenjem nakupljaju se fenolni ekstraktivi koji oksidacijom tvore netopljive spojeve. Autori navode da je i količina vodenog ekstrakta acetona uvijek manja u obojenom drvu nego u drvu uobičajene boje. Diskoloracija je povezana

s biosintezom tvari u srži, pri čemu pod utjecajem enzima (dehidrogenaza, peroksidaza) i kisika nastaju bezbojni monomeri i topljivi flavonoidi te se pretvaraju u obojene i netopljive tvari. Od kambija se prema srži stupanj polimerizacije fenolnih tvari povećava smanjenjem količine škroba u vrsta s izraženom srži. Tvari koje uzrokuju obojenje su vodotopljive; to su ugljikohidrati, aminokiseline i fenoli. Do same reakcije dolazi zbog reakcije reducirajućih šećera s tvarima koje sadržavaju dušik (koncentracija dušika povećava se premještanjem slobodne vode prema površini).

Straže (2000, 2004) navodi čimbenike koji utječu na boju drva vezano za anatomsku i kemijsku građu drva i njezinu interakciju sa svjetlom. Fizikalni su čimbenici svjetlost, vlaga i morfologija drvene površine, kao i kemijska građa, veličina i orijentacija staničnih stijenki. Celuloza i hemiceluloza ne apsorbiraju svjetlost, lignin apsorbira svjetlost ispod 500 nm, te ima svijetlo žutu boju. Na tamne vrste drva veći utjecaj imaju ekstraktivi, na svjetlije tekstura, npr. ako je kut upada svjetla 0, boja je tamnija, ako je 90°, drvo je svjetlije. Obojenje također mogu uzrokovati i inkluzije u parenhimskim stanicama (orah) ili nekrobioza parenhimskih stanica. Kemijske promjene zbivaju se u srži, u prijelaznoj zoni i bjeljici, a prijelazna zona sadržava povećanu količinu vitamina i tianina, riboflavona, piridina i biotina. Autor navodi povezanost enzima s polimerizacijom fenolnih monomera i topljivih flavonoida u obojene i netopljive spojeve u običnim organskim otapalima, za što su odgovorni enzimi (dehidrogenaza, polifenoloksidaza, peroksidaza) i kisik. Ključni su enzim fenil-amonin-liaza i kalkon sintaza. Kemijske komponente u srži drva povezane s obojenjem su aromati (flavonoidi - kondenzirani tanini kompleksne strukture na temelju fenola (hidrolizirajućih tanina), a njihova je osnova galna kiselina i njezini dimeri (galotanin i elagtanin)). Esterifikacijom tvore kompleksne spojeve, masne kiseline, izoprenoidne osnove. Flavonoidi nastaju od flavona (2-fenil benzopiron), uz brojne derivate - flavanone, izoflavone, halkone, aurone i njihove varijacije. Glavni su predstavnici bezbojni katehin (flavan-3-ol) i leukocianidin (flavan-3, 4-diol) koji polikondenzacijom tvore biflavonoide i poliflavonoide (tj. kondenzirane tanine sastavljene od 3 do 8 flavonoidnih jedinica). U bjeljici se fenolni spojevi osržavanjem transformiraju u crvene, kondenzirane produkte flobafenaste prirode: d-katehin, l-epikatehin i leukocijandihidrat (derivati flavana - flavanoidi, A i B aromatski prsteni - heterociklički spojevi). Enzimi PFO (polifenoloksidaze) kataliziraju hidroksilaciju fenola u o-difenole i dolazi do pretvorbe o-difenola u o-kinone (vrlo reaktivan spoj koji spontano polimerizira u pigmentirane više molekularne spojeve – polifenole, sposobne za reakcije s aminokiselinama i proteinima).

Izlaganjem drva višim temperaturama dolazi do hidrolize hemiceluloze i njezine postupne razgradnje u monosaharide i do kondenzacije u dušikove spojeve (temperatura viša od 40 °C, sadržaj vode veći ili jednak 30 %). Listače imaju više hemiceluloze od četinjača, jače promijene boju tijekom postupka hidrotermičke

obrade, dolazi do reakcija reducirajućih šećera s dušikovim osnovama, a pri temperaturama između 40 i 85 °C nastaje kemijska modifikacija lignina, kada s ulaskom molekula vode (kuhanjem i parenjem) nastaju kromoforne skupine (konjugirane dvostruke veze na bočnim C₃-lancima).

Kreber i sur. (2001) predlažu vakuumsko sušenje radi poboljšanja procesa i smanjenja smeđenja korištenjem natrijeva ditionita kao reducirajućeg sredstva za diskoloraciju.

Liu i Furuno (2002), prema RGB modelu, navode da crvena komponenta boje ima veće varijacije u listača, a zelena u četinjača. Njihovo istraživanje bazira se i na psihologiji percepcije boja, te navode svjetlinu a ne ton kao važniji čimbenik pri sortiranju piljenica u industrijskim uvjetima. Pri tome se koriste metodom površine triangulacijske prizme, pri čemu se boja rastavlja na pojedine komponente i mjeri se njihova vrijednost, što navode kao dovoljan podatak za određivanje varijacije boje površine drva. Najveći utjecaj na doživljaj boje ima crvena, zelena te, na kraju, plava komponenta svjetlosti.

Koch i Bauch (2000) su UV mikrospektrofotometrijom i tekućinskom kromatografijom utvrdili koje su tvari odgovorne za promjene boje u parenhimu i lumenima pora. Ekstrakcijom acetonom i metanolom izdvojili su niskomolekularne fenole koji se tijekom sušenja pretvaraju u visokokondenzirane tvari. Autori su također utvrdili da se svjetlina smanjuje povećanjem pH-vrijednosti, te da pod utjecajem temperature više od 40 °C i pri sadržaju vode 30-60 % dolazi do postupne razgradnje hemiceluloze u monosaharide koji reagiraju s dušikovim spojevima.

Luostarinen i sur. (2000) obavili su istraživanja na brezovini te utvrdili da na 30 % sadržaja vode tijekom sušenja počinje smanjenje svjetline (uz povećanje crvene komponente boje), nastavlja se do 18 do 20 %, pa zatim drvu ponovno raste svjetlina. Za bjeljiku uz koru navode da ima najmanju komponentu crvene, te da panjevina ima veću komponentu crvene nego gornji dio debla.

3. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA KEMIZMA I PROMJENE BOJE ORAHOVINE 3 RECENT RESEARCHES ON CHEMISTRY OF WALNUT COLOUR CHANGES

Orahovina (*Juglans regia*, *Juglans nigra*) cijenjeno je drvo koje se upotrebljava za proizvodnju gotovih elemenata, furnira u proizvodnji namještaja i u proizvodnji dekorativnih panela. Orahovina se koristi uglavnom za izradu furnira, piljenica i elemenata. Furnir se proizvodi nakon termičke obrade čiji je cilj omekšavanje cijelog trupca, tvrdih čvorova i gušćih dijelova.

Vrijednost orahovine uvelike ovisi o njezinim estetskim svojstvima kao što su tekstura i boja. Potražnja orahovine u proizvodnji namještaja u Europi i Sjevernoj Americi vrlo je visoka. Zahtijeva se poboljšanje čistoće i ujednačenost boje orahovine. To se osobito odnosi na furnir bjeljike prethodno hidrotermički

obrađene (Charrier et al. 1998). Iako je kuhanje polovnjaka i trupaca za izradu furnira od drva oraha već dugo poznato u proizvodnji, detaljne spoznaje o utjecaju temperature i dužine trajanja postupka na boju drva i njezinu stabilnost nije sasvim poznata, pogotovo za hibride oraha.

Zagrijavanjem polovnjaka i trupaca prije rezanja furnira poboljšava se boja i smanjuje oksidacija te sprečava pojava mrlja u bjeljici. Osim toga, smanjuje se dužina vremena sušenja i energija utrošena u proizvodnji furnira. Poznato je da se zagrijavanjem svih vrsta drva smanjuje se svjetlina boje bjeljike; stupanj i intenzitet smanjenja svjetline za različite je vrste drva različit, a to ovisi o vlažnosti, temperaturi i vremenu zagrijavanja. Za zagrijavanje polovnjaka i trupaca prije rezanja i ljuštenja služe jame za zagrijavanje i parenje s direktnim i indirektnim zagrijavanjem, komore za parenje te jame za potapanje trupaca (kuhanje).

Proučavanje utjecaja postupka kuhanja na promjenu boje drva orahovine kao eksperimentalne studije u industrijskim uvjetima izvodili su Charrier i sur. (1998). Opisali su transformaciju boje trupaca orahovine, mjerene za vrijeme postupka kuhanja u vodi u industrijskim uvjetima. Promjene boje bjeljike i srži drva analizirane su u skladu s prethodnim rezultatima iz laboratorija.

Kao što se i očekivalo, boja bjeljike brzo se promijenila tijekom prvih 10 sati, a definitivno nakon 30 sati industrijskog tretmana. Padom vrijednosti svjetline povećava se vrijednost crvene komponente boje.

Promjene u srži drveta bile su drukčije zato što je promjena boje u prvih 10 sati bila spora i važne su se promjene pojavile tek nakon prvih 39 sati. Ti su rezultati dobiveni proučavanjem trupaca tijekom kuhanja, te se rezultati ovog istraživanja iskorištavaju u industriji radi detaljnijeg spoznavanja toplinskog tretmana prije rezanja i mogu se primijeniti na ostale vrste drva, posebno na drvo voćkarica.

Brauner i Conway (1964) navode da bjeljika crnog oraha podliježe očitijoj modifikaciji boje nakon 4 do 6 sati izloženosti parenju pri temperaturi od 100 do 120° C. Primjetili su da je tamnjenje ravnomjerno po širini i dubini drva, ali da istodobno ovisi o sadržaju vode u drvu.

Chen i Workman (1980) također su ispitivali iste pojave i došli do zaključka da parenje listova furnira debljine 6,5 mm potamnjuje bjeljiku i povećava izlučivanje benzola iz parenog drva. Ustanovljeno je da su kuhanje i parenje efikasni za potamnivanje boje bjeljike orahovine. Poznato je da se boja drva mijenja od žute do smeđe, među ostalim zbog fotooksidacije lignina i drvnog ekstrakta produktima obojenja, npr. kinonom, kako navode Leary (1968), Lin et al. (1972), Grellier et al. (1997).

Istraživanje kemijskog sastava orahovine što su ga proveli Andary et al. (1999) pokazalo je histolokalizacijom važnu akumulaciju flavonoida u sekundarnom ksilemu i hidrojuglonskoga glukozida u stanicama bjeljike.

Prve rezultate, koji pokazuju vezu između termičke obrade i boje, objavio je Burtin (1998, 2000). Ispitivao je utjecaj akumulacije prirodnih fenolnih smjesa u prijelaznoj zoni na boju drva i modifikacije hibridnog oraha (*Juglans nigra* x23, *Juglans regia*) pod utjecajem različitih postupaka parenja. Došao je do zaključka da je zadovoljavajuća promjena boje postignuta pri temperaturi od 125 °C nakon 16 sati parenja malog komada bjeljike veličine 1 cm³. Ustanovljeni su hidrojuglon i kvercetin (neutralni bioflavonoid; biljni pigment), te se hidrojuglon kao kromofor smatra glavnim pretečom boje srži postignute tijekom hidrolize, oksidacije i polimerizacije. Osim toga za vrijeme parenja pronađene su polifenolne tvari (tvari koje smanjuju svjetlinu srži drva) koje prodiru u bjeljiku i mijenjaju njezinu boju iz svijetle u tamniju, pa prema tome izravno indiciraju kemijske promjene.

Usprkos tome, veza između boje i parametara industrijskih metoda kuhanja još uvijek nije uočena da bi se razumjela kinetika promjene boje bjeljike i srži orahovine.

Ispitivanja koja je obavila grupa znanstvenika (Charrier et al., 2002) rađena su s ciljem utvrđivanja utjecaja dužine kuhanja na boju, a pritom su obavljena dva postupka.

Prvi je izveden u laboratoriju, i imao je ulogu utvrđivanja uzroka promjene boje za vrijeme kuhanja (na 90 °C), da bi se utvrdilo koje tvari utječu na promjenu boje i da bi se utvrdilo koliko je stabilna i trajna boja bjeljike orahovine tretirane juglonom i taninom. U sljedećem dijelu postupka obavljen je industrijski pokus da bi se potvrdili prethodni rezultati i da bi se prema CIE Lab sustavu izmjere boje analizirala reakcija boje trupaca za vrijeme postupka kuhanja.

Mjerenje boje uzoraka provedeno je prema standardu ISO 2470. Boje su izračunate prije i nakon parenja prema CIE 1976 (Billmeyer and Saltzman 1981). Ti su elementi korišteni da bi se izračunali ton boje h^* , razlika boje ΔE^* i promjene zasićenosti ΔC^* kao funkcija uvjeta parenja prema jednadžbama 1, 2, 3, 4, 5, 6.

$$\Delta L^* = L_p^* - L_z^* \quad (1)$$

$$\Delta a^* = a_p^* - a_z^* \quad (2)$$

$$\Delta b^* = b_p^* - b_z^* \quad (3)$$

$$h_{ab} = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (4)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (5)$$

$$\Delta C^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (6)$$

Pritom su ΔL^* , Δa^* i Δb^* razlike između početne (p) i završne vrijednosti (z) svjetline, kromatičnosti na zeleno-crvenoj i plavo-žutoj osi nakon operacije parenja. L^* , a^* i b^* pridonose izmjeri kuta tona boje h^* , ukupne razlike u boji ΔE^* i u zasićenosti ΔC^* , kao što je predloženo u formulama 4, 5 i 6. Niska vrijednost ΔC^* ili ΔE^* odnosi se na malu promjenu u zasićenosti ili u promjeni boje te sugerira vrlo mali, gotovo nikakav učinak na nijansu i modifikaciju boje tijekom obrade.

Parametri boje mjereni su na svakom komadu furnira od bjeljike i srži, kao i na svakom obrađenom i neoobrađenom kubičnom uzorku hibrida.

Podaci koje navodi autor pokazuju da su površina bjeljike i srži nakon kuhanja promijenile boju. Ta je diskolorizacija duboko utjecala na vanjski izgled drva. Naglašava se da je bjeljika pokazala veći gubitak boje, u vrijednostima ΔE od 0 do 21. Vrijednosti ΔE za srž kretale su se od 0 do 16 nakon maksimalno 51 sata natanja u vodi, pri temperaturi 95 ± 5 °C.

Vrijednosti razlike boje ΔE^* pokazale su očitu i brzu promjenu boje na površini bjeljike tijekom prvih 7 sati, a nakon toga promjena boje se usporavala i nakon 31 sata ostala je gotovo ista. Podaci također pokazuju da je važan doprinos modifikaciji boje bila svjetlina L^* . Svijetla boja orahovine koja nije obrađivana smanjila se sa 79 do 60 ± 2 nakon 31 sata kuhanja. Burtin et al. (2000) istraživao je i ustanovio smanjenje svjetline L^* nakon parenja pri temperaturi između 75 i 125 °C. Varijacija razlike boje ΔE^* bila je slična varijaciji ΔL^* , i to je potvrdilo važnost svjetline, kao što je i Burtin primijetio (2000). Smanjenje svjetline L^* bilo je uzrokovano tamnjenjem na površini drva. Svjetlina L^* navodi se kao funkcija trajanja uranjanja trupaca orahovine.

Iz istraživanja citiranog rada može se vidjeti razlika u svjetlini L^* između bjeljike i srži, koja je bila blizu 14. Kako je vrijeme uranjanja produženo od 0 do 31 sat, boja bjeljike postala je slična boji srži prije obrade. Nakon 31 sata razlika u svjetlini L^* statistički nije bila bitno drugačija. Nakon 51 sata primijećen je nagli pad svjetline L^* u srži. Valjanog objašnjenja te pojave nije bilo, ali postoji hipoteza da s povećanjem vremena uranjanja i temperature u sredini polovnjaka taj postupak započinje razgradnju rezervnih tvari koje još nisu bile enzimiški transformirane te su stoga ostavljale i taložile obojenu tvar. Takva tvrdnja zahtijeva dodatna istraživanja radi njezine potvrde ili opovrgavanja.

Modifikacija parametara a^* , b^* , h^* , i C^* bila je vrlo niska i beznačajna, što potvrđuje da je učinak kuhanja polovnjaka orahovine beznačajan za kromatičnost, nijansu i boju testiranih furnira. Mala, gotovo nikakva promjena u parametrima Δa^* i Δb^* od -1,4 do 4,0 mogla se objasniti neznatnom modifikacijom pojedinih kromofornih grupa lignina na niskoj temperaturi kuhanja korištenoj u istraživanju. Upotreba pregrijane pare više temperature mogla bi dati drugačije rezultate zato što je moguća razgradnja i oksidacija lignina uz formiranje kromofornih grupa sposobnih da upiju UV svjetlost u rasponu od 300 do 550 nm (Castellan and Davidson, 1994). Informacija o kemijskim aspektima tamnjenja orahovine nakon parenja već je vrlo dobro opisana u literaturi (Burtin, 2000; Brauner and Conway, 1964; Charrier et al., 1999). Ustanovljeno je da promjena boje nastaje uglavnom zbog oksidacije fenolnih tvari.

Istraživanjem je prikazana linearnost veze između ΔE^* i ΔL^* i može se iskoristiti za praćenje modifikacija boje drva nakon što je potopljeno u vodu.

Daljnji rezultati istraživanja opisuju promjenu boje uočenu na bjeljici orahovine nakon tretmana vo-

dom, taninom i juglonom (hidrojuglon je jedan od glavnih fenolnih tvari pronađenih u orahu i ujedno je prethodnik juglona; Burtin, 1998, 2000 and Magel et al., 1999). Javno je potvrđena razlika u svjetlini boje bjeljike obrađene juglonom nakon 5 do 24 sati uranjanja u laboratoriju. Maksimalna promjena u svjetlini boje primijećena je u prva 24 sata.

Zaključeno je da uranjanje polovnjaka u vodu temperature 80 – 90 °C u vremenu 0 - 51 sat, potencira gubitak vode bjeljike i srži. Ukupna razlika boje, korištenjem CIE $L^*a^*b^*$ sustava, pokazuje vrijednosti od 14 do 21. Glavni doprinos toj promjeni boje je svjetlina L^* . Promjena boje nastaje zbog oksidacije pojedinih tvari i najvjerojatnije je posljedica premještanja obojenih tvari iz jezgre u bjeljiku.

Ova su istraživanja napravljena da bi se uočila kinetika promjene boje drva za vrijeme industrijskog kuhanja, kao i da bi se razumjeli utjecaji pojedinih prirodnih tvari na drvo. Korištenje tih informacija u budućnosti bi moglo pomoći optimiziranju postupka kuhanja u drvnoj industriji te bi se mogle koristiti za druge vrste drva.

4. ZAKLJUČAK 4 CONCLUSION

Najveći doprinos promjeni boje orahovine ima veličina svjetline L . Promijena boje posljedica je oksidacijskih procesa nekih kemijskih tvari i premještanja obojenih tvari iz srži prema bjeljici. Općenito, opisani kemizam i metoda evaluacije boje orahovine i ostalih vrsta drva omogućuje identificiranje osnova kinetike promjene boje pod utjecajem različitih parametara. U budućim znanstvenim i praktičnim istraživanjima ti bi rezultati trebali činiti osnovu za razumijevanje zakonitosti obojenja drva, a naknadnom dogradnjom tijekom laboratorijskih i praktičnih istraživanja omogućiti optimizaciju procesa sušenja, parenja i kuhanja komercijalnih vrsta drva u praksi, a na temelju utvrđenih znanstvenih zakonitosti i spoznaja.

5. LITERATURA 5 REFERENCES

1. Andary, C., Mondolot – Cosson, L. 1999: Histolocalisation of phenolic compounds of *Juglans nigra* and hybrid (MJ 209 x RA). In individual progress report. Walnut basic research for agroforestry and industry: network and standards, 7 pp.
2. Antonović, A. 2004: Spektrofotometrijska analiza lignina bukovine. Magistarski rad. Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
3. Billmeyer, F.W., Saltzman, M. 1981: Principles of colour technology. John Wiley and Sons, New York, NY., 240 pp.
4. Brauner, A., Conway, E.M. 1964: Steaming walnut for color. For. Prod. J., 14: 525-527.
5. Burtin, P., Allemand, C., Charpentier, J. P., Janin, G. 1998: Natural Wood colouring process in *Juglans* sp. (*J. nigra*, *J. regia* and hybrid *J. nigra* 23x *J. regia*) depends on native phenolic compounds accumulated in the transition zone between sapwood and heartwood. Tree: 258-264.

6. Burtin, P., Allemand, C., Charpentier, J.P., Janin, G. 2000: Modifications of hybrid walnut (*Juglans nigra* 23 x *Juglans regia*) wood color and phenolic composition under various steaming conditions. *Holzforschung* 54: 33-38.
7. Castellan, A., Davidson, R.S. 1994: Steady-state and fluorescence emission from *abies* wood. *J. of photochem. and photobiol. Achem* 78: 275-279.
8. Charrier, B., Haluk, J. P., Klumpers, J., Janin, G. 1995: Characterization of european oakwood constituents acting in the brown discoloration during kiln drying. *Holzforschung* 49: 168-172.
9. Charrier, B., Charrier, F., Janin, G. 1998: European walnut wood classification. In individual progress report. Walnut basic research for agroforestry and industry: network and standards, 8 pp.
10. Charrier, F., Charrier, B., Janin, G. 1999: Walnut veneers characteristics and classification. In individual progress report. Walnut basic research for agroforestry and industry: network and standards, 9 pp.
11. Charrier, B., Charrier, F., Janin, G., Kamdem, D. P., Irmouli, M., Goncalvez, J. 2002: Study of industrial boiling process on walnut colour: Experimental study under industrial Conditions. *Holz als Roh- und Werkstoff* 60.
12. Chen, P., Workman, E. 1980: Effect of steaming on some physical and chemical properties of black walnut heartwood. *Wood and Fiber* 11: 218-227.
13. Garro Galvez, J.M., Riedl, B., Conner, A. H. 1997: Analytical studies on Tara tannins. *Holzforschung* 51: 235-243.
14. Gorišek, Ž., Straže, A., Ribič, A. 2000: Numerical evaluation of beechwood discoloration during drying. *Drvena industrija* 51 (2): 59-68.
15. Grelier, S., Castellan, A., Desrousseaux, S., Nourmamide, A., Podgorski, L. 1997: Attempt to protect wood color against UV/Visible light by using antioxidants bearing isocyanate groups and grafted to the material with microwave. *Holzforchung* 51: 511-518.
16. Jirouš Rajković, V. 1999: Boja drva i njezine promjene prilikom izlaganja atmosferskim utjecajima. *Drvena industrija* 50 (1): 31-39.
17. Koch, G., Bauch, J. 2000: Discolouration in European beechwood (*Fagus sylvatica* L.) during storage and drying. COST E 15, Advances in drying of wood (1999-2003). 2nd Workshop "Quality drying of hardwood" in Sopron.
18. Košikova, B., Hricovini, M., Cosentino, C. 1999: Interaction of lignin and polysaccharides in beech wood (*Fagus sylvatica*) during drying processes. *Wood Science and Technology* 33: 373-380.
19. Kreber, B., Stahl, M. R., Haslett, A. N. 2001: Application of novel de-watering process to control kiln brown stain in *radiata* pine. *Holz als Roh- und Werkstoff* 59: 29-34.
20. Leary, G. 1968: Photochemical production of quinoid structures in wood. *Nature* 217: 672-673.
21. Lin, S.Y., Gierer, J. 1972: Photodegradation of lignin. A contribution to the mechanism of chromophore formation. *Sven. Papperstidn.* 75: 257-260.
22. Liu, J., Furuno, T. 2002: The fractal estimation of wood color variation by the triangular prism surface area method. *Wood Science and Technology* 36: 385-397.
23. Luostarinen, K., Luostarinen, J. 2001: Discolourations and deformations of birch parquet boards during conventional drying. *Wood Science and Technoogy* 35: 517-528.
24. Luostarinen, K., Möttönen, V., Asikainen, A., Lahtinen, T., Tolonen, Y. 2000: Birch (*Betula pendula*) wood discoloration during drying. COST E 15, Advances in drying of wood (1999-2003). 2nd Workshop "Quality drying of hardwood" in Sopron.
25. Magel, E., Abdel-Latif, A., Klenk, E., Eule, D., Low, M. (1999): Biochemical characterisation of juvenile wood formation, heartwood formation and wood standardisation. In individual progress report. Walnut basic research for agroforestry and industry: network and standards, 10 pp.
26. Mosedale, J.R., Charrier, B., Janin, G. 1996: Genetic control of wood colour, density and heartwood ellagitannin content of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). *Forestry* 69: 111-124.
27. Saranpää, P. 2001: The effect of site and timber handling on the quality and end-use value of Scots pine and Norway spruce wood. Project report, Finnish forest Research Institute (Metla), Vantaa Research Centre, p. 207-214.
28. Straže, A. 2000: Influence of drying parameters on speed and intensity of ash- and beechwood discolourations. Master of Science Thesis. Biotechnical Faculty, Wood Technology Department, Ljubljana, 74 p.
29. Straže, A., Gorišek, Ž. 2001: Influence of drying parameters on discoloration in ash-wood (*Fraxinus excelsior* L.). Proceedings of the Fifth International Conference on the Development of Wood Science, Wood Technology and Forestry, ICWSF 2001, 5th - 7th, Biotechnical Faculty, Wood technology Department, Slovenia, p. 273-280.
30. Straže, A., Merela, M., Gorišek, Ž., Oven, P. 2004: Occurrence of discoloration of beechwood (*Fagus sylvatica* L.) during conventional drying. Iawa Proceedings. Montpellier, pp. 62.
31. Straže, A., Gorišek, Ž., Pervan, S., Brezović, M., Prekrat, S., Kljak, J. 2005: Colour of steamed cherrywood (*Prunus avium* L.) and its variation. Conference proceedings "Durability and quality of wooden products for construction industry". Faculty of Forestry, Zagreb, Innovawood, Paris, p. 51-59.
32. Sundquist, B. 2002: Color response of scots pine (*Pinus sylvestris*), Norway spruce (*Picea abies*) and birch (*Betula pubescens*) subjected to heat treatment in capillary phase. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 59: 106-114.
33. Sundquist, B., Moren, T. 2002: The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60: 375-376.
34. Šegan, N. 2005: Varijabilnost boje drva vočkarica za proizvodnju ploča od cjelovitog drva. Diplomski rad. Šumarski fakultet, Zagreb.
35. Wiberg, P. 1996: Colour changes of Scots pine and Norway spruce - A comparison between three different drying treatments. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 54: 349-354.

Corresponding address:

Assist. Prof. STJEPAN PERVAN, PhD

Wood Technology Department
Chair for Material Technologies
Faculty of Forestry
Svetošimunska 25
Zagreb University
10000 Zagreb
Croatia
e-mail: pervan@sumfak.hr