

Utjecaj šumskih požara na kemijski sastav kore drva crnoga bora (*Pinus nigra* Arn.)

*Impact of the forest fires on the black pine tree bark chemical composition (*Pinus nigra* Arn.)*

izv. prof. dr. sc. Alan Antonović
prof. dr. sc. Damir Barčić
izv. prof. dr. sc. Josip Ištvančić
Matija Lozančić, mag. ing. techn. lign.

SAŽETAK

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 prirodnim uzrocima, a najčešće ljudskom djelatnošću. 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 drva. Stoga, u ovom radu istraživana je utjecaj šumskih požara na grupni kemijski sastav kore drva crnog bora (*Pinus nigra* Arn.). Istraživanje je provedeno određivanjem grupnog kemijskog sastava (akcesorne tvari, mineralne tvari, celuloza, drvene polioze i lignin) kore opožarenog drva i neopožarenog drva crnog bora (radi usporedbe s korom opožarenog) uzorkovanjem kolotova na visinama stabla 0 m, 2 m i 4 m. Na temelju dobivenih rezultata kemijskih analiza kore opožarenog drva crnog bora utvrđen je utjecaj šumskih požara na promjenu samog kemijskog sastava

izv. prof. dr. sc. Alan Antonović, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za tehnologije materijala, Svetošimunska cesta 23, 10000 Zagreb, alan.antonovic@gmail.com

prof. dr. sc. Damir Barčić, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za ekologiju i uzgajanje šuma, Svetošimunska cesta 23, 10000 Zagreb, damirbarcic1@gmail.com

izv. prof. dr. sc. Josip Ištvančić, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za tehnologije materijala, Svetošimunska cesta 23, 10000 Zagreb, jistvanic@sumfak.hr

Matija Lozančić, mag. ing. techn. lign., Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za tehnologije materijala, Svetošimunska cesta 23, 10000 Zagreb, mlozan23@gmail.com

usporedbom s kemijskim sastavom kore neopožarenog drva crnog bora. Dobiveni rezultati su pokazali značajnu različitost u smanjenom sadržaju pepela i drvnih polioza (hemiceluloze) te povećanom sadržaju celuloze i lignina između neopožarene i opožarene kore drva. Nadalje, pri istoj usporedbi kod sadržaja akcesornih tvari nismo uočili značajnu različitost.

Ključne riječi: crni bor (*Pinus nigra* Arn.), šumski požari, visina požara, kora drva, grupni kemijski sastav drva

Summary

*Forest fires are uncontrolled fires in forests, causing great damage, which depends on the age of the forest, tree/vegetation species, as well as the type of fire and its intensity, that are less commonly caused by natural causes, and most often by human activity. Since significant quantities of burnt trees remain in these areas after the fire, the question arises to what extent they are chemically degraded, or whether they still have all the properties for further use in mechanical or chemical wood processing. Therefore, in this paper, the influence of forest fires on the group chemical composition of black pine bark (*Pinus nigra* Arn.) was researched. The research was conducted by determining the group chemical composition (accessory substances, minerals, cellulose, wood polyose and lignin) of burnt and unburnt black pine wood bark (in comparison with burnt bark) by sampling rings at tree heights of 0 m, 2 m and 4 m. Based on the obtained chemical analyses results of the burnt black pine wood bark, the influence of forest fires on the change of the chemical composition was determined in comparison with the chemical composition of the unburnt black pine wood bark. The obtained results showed a significant difference in the reduced content of ash and wood polyose (hemicellulose) and the increased content of cellulose and lignin between unburnt and burnt wood bark. Furthermore, in the same comparison, we did not notice significant differences in the content of accessory substances.*

Keywords: black pine (*Pinus nigra* Arn.), forest fires, fire height, bark, group chemical composition of wood

UVOD

Introduction

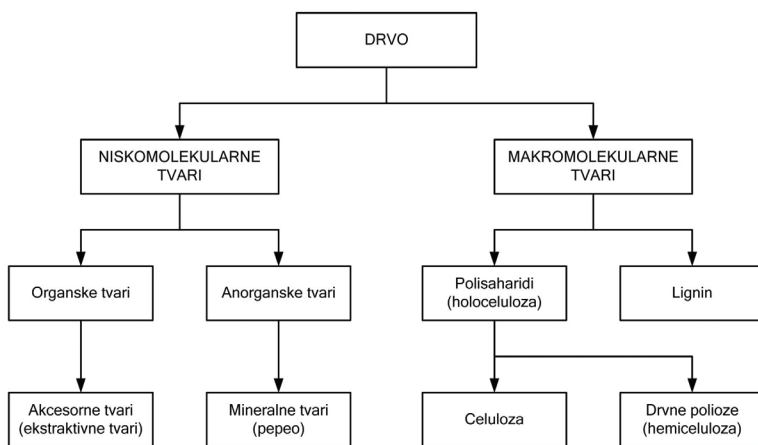
Republika Hrvatska, kao i ostatak mediteranskih europskih država, sve se češće suočava s problemom požara i njegovim posljedicama, a sami požari su ključan čimbenik u devastaciji i degradaciji šuma te šumskog zemljišta u Sredozemlju, pri čemu neminovno dolazi do smanjenja površina pod šumama (Basin 2011). Osim što uzrokuju iznimno velike materijalne i gospodarske štete, u velikom broju slučajeva negativno utječu na biološku i krajobraznu raznolikost. U Hrvatskoj je značajno ugroženo požarima poglavito područje sredozemnog krša te je prosječna izgorena površina po jednom požaru za krško područje iznosi 55,67 ha (Bakšić i dr. 2015). Prema nekim istraživanjima, oko 95% požara uzrokuje čovjek svojom aktivnošću (nehaj ili zlonamjerno), a samo 5% zbog atmosferskih nepogoda, u pravilu zbog udara groma. Uzroci požara, kao posljedica određenih aktivnosti čovjeka, raznovrsni su i mnogobrojni. Potrebno je stoga organizirati dobru preventivnu zaštitu, kako bi mogućost njihova nastanka bila što manja (Prgin 2005).

Istovremeno vatra je i ekološki čimbenik koji ima značajan utjecaj na šumsku vegetaciju u sredozemnim ekološkim sustavima. Ona se može smatrati i sastavnim dijelom sredozemnih ekoloških sustava što se posebno odnosi na dva osnovna čimbenika intenziteta vatre: vrijeme trajanja i postignutu temperaturu. Povezujući nastanak i širenje požara, presudno je u inicijalnoj fazi gorenja, između ostalog, i postojanje dovoljne količine gorive tvari. Također, utjecaj požara i posljedice na šume treba sagledavati kroz proces frekvencije požara i intervale između pojedinih požara (Thomas i McAlpine 2010).

Kada je stablo izloženo povišenim temperaturama pri šumskim požarima, može doći do promjena u njegovom kemijskom sastavu koje utječu na njegovu učinkovitost. Opseg promjena ovisi o razini temperature i duljini vremena izlaganja stabla šumskim požarima. Kod gorenja stabla uzrokovano šumskim požarima, dolazi do termičke razgradnje (pirolize) polisaharida celuloze i hemiceluloze te polifenola lignina pri čemu nastaju plinoviti i tekući produkti te čvrsti ostaci u obliku drvenog ugljena. Neki od plinova i tekućina, kada se pomiješaju sa zrakom, izgaraju plamenom, dok ugljen gori u zraku žareći bez plamena. Stablo gori indirektno u smislu da ono zapravo ne gori, već se izgaranje odvija kao reakcija između kisika i plinova koji se oslobađaju iz drva (makromolekularne tvari odnosno tvari velike molekulske težine). Pod utjecajem topline stablo lako proizvodi tvari koje mogu vrlo jed-

nostavno reagirati s kisikom, što dovodi do gorenja i izgaranja drva. Paljenje i izgaranje drva uglavnom se temelji na toplinskoj razgradnji celuloze i reakcijama produkata toplinske razgradnje međusobno i s plinovima u zraku, uglavnom kisikom. Pri povišenim temperaturama, celuloza počinje degradirati. Produkti razgradnje ili ostaju unutar materijala ili se oslobađaju kao plinovi. Plinovite tvari reagiraju jedna s drugom i kisikom, oslobađajući veliku količinu topline koja dodatno potiče reakcije degradacije i izgaranja (Thomas i McAlpine 2010).

Općenito je jasno da drvo posjeduje jedinstvene strukturne i kemijske karakteristike koje prikazuju mogućnost širokog spektra krajnjeg iskorištenja drva. Svaka vrsta drva jedinstvena je po svom kemijskom sastavu i varira od vrste do vrste, kao i po svojim fizikalnim i mehaničkim svojstvima. Kada govorimo o našim domaćim vrstama drva, oni se prosječno u većem dijelu sastoje od makromolekularnih tvari i to celuloze, hemiceluloze i lignina koji su i osnovne građevne jedinice drvene stanice te u manjem dijelu od niskomolekularnih akcesornih (ekstraktivnih) tvari i mineralnih tvari koji se razlikuju u ovisnosti o vrsti drva. S kemijskog gledišta, drvo se sastoji od 40-45 % celuloze, 25-35% hemiceluloze, 15-30 % lignina i do 5 % ostalih spojeva (slika 1). Sve glavne komponente drva su visokomolekularni polimeri i tvore isprepletenu mrežu u stijenkama drvene stanice te posljedično možemo reći da je drvo prirodni polimer (Antonović 2007).



Slika 1. Grupni kemijski sastav drva

Figure 1. Group chemical composition of wood

Kao i floem (bjeljika i srž), kemijski sastav kore je jednako složen i varira između i unutar vrsta, kao i između unutarnje i vanjske kore. Približna kemijska analiza kore različitih vrsta pokazuje da se kemijski sastojci kore mogu klasificirati u četiri velike skupine: polisaharidi (celuloza, hemiceluloza i pektinske tvari), lignin i polifenoli, kompleksi hidroksi kiselina (suberin) i ostalih tvari (masti, ulja, fitosteroli, smolne kiseline, voskovi, tanini, terpeni, flobafeni i flavonoidi). Usporedimo li kemijski sastav floema i kore, može se zaključiti da kora sadrži veći udio mineralnih tvari, akcesornih tvari i lignina te manji sadržaj polisaharida celuloze i polioza (hemiceluloze) (Antonović i dr. 2010).

Na temelju svega navedenoga, nakon šumskih požara zaostanu znatne količine opožarenih stabala crnog bora (*Pinus nigra* Arn.) kao najzastupljenijih vrsta drva krša Republike Hrvatske te se postavlja 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 drva. Na temelju dobivenih rezultata istraživanja u ovom radu, predstaviti će se vrlo vrijedne informacije o grupnom kemijskom sastavu kore crnog bora prije i poslije nastanka požara te nam dati odgovore na pitanje do koje je granice opožareno drvo izgubilo svoja kemijska svojstva. Nadalje, želja je na temelju ovih istraživanja pridonijeti boljem razumijevanju mogućnosti primjene opožarenih različitih vrsta drva kao vrlo velikoj sirovinskoj bazi u Republici Hrvatskoj u daljnjem razvoju proizvodnje, proizvodnih tehnologija i proizvoda od drva (ekološko-proizvodnom potencijalu). Stoga, u ovom radu istraživana je utjecaj šumskih požara na grupni kemijski sastav kore drva crnog bora. Istraživanje je provedeno određivanjem grupnog kemijskog sastava (akcesorne tvari, mineralne tvari, celuloza, drvene polioze i lignin) kore opožarenog drva i neopožarenog drva crnog bora (radi usporedbe s korom opožarenog) uzorkovanjem kolutova na visinama stabla 0 m, 2 m i 4 m. Na temelju dobivenih rezultata kemijskih analiza kore opožarenog drva crnog bora utvrđen je utjecaj šumskih požara na promjenu samog kemijskog sastava usporedbom s kemijskim sastavom kore neopožarenog drva crnog bora.

MATERIJALI I METODE RADA - *Materials and methods*

VRSTA DRVA - CRNI BOR (*Pinus nigra* Arn.) - *Wood specie - Black pine (Pinus nigra* Arn.)

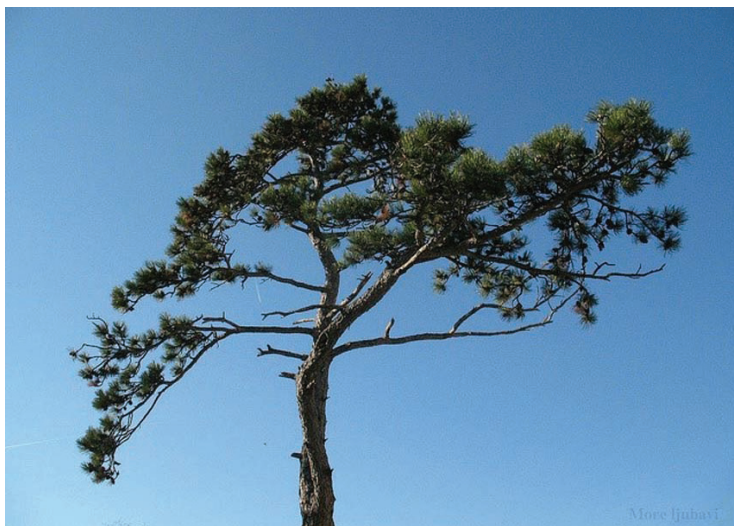
Za istraživanje utjecaja šumskih požara na kemijski sastav kore izabrano je drvo crnog bora (*Pinus nigra* Arn.) kao vrste koja najčešće predstavlja sredozemni krš, naročito u Dalmaciji, otocima i Dalmatinskoj zagori Republike Hrvatske (slika 2).

Crni bor (*Pinus nigra* Arn.) crnogorično je stablo iz porodice borovki (Pinaceae) koje naraste do 40 m visine (slika 3). Krošnja je u početku široko jajasta i zaobljena, dok se kasnije proširi te ima gotovo vodoravan vrh. Debljina kore je do 10 cm, tamno sive boje, u starosti raspucana u duguljaste nepravilne ljske te izlučuje puno smole. Pupovi koji su skupljeni u pršljenove, veličine su 1-2 cm, okruglog oblika te su smolasti. Igljice 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 jednodopolni i cvatu sredinom proljeća. Muški cvjetovi duljine 1,5-2,5 cm skupljeni su u žučkaste valjkaste rese koje su načinjene od 3 do 10 cvjetova. Ženski cvjetovi građeni su od spiralno složenih plodnih ljsaka s dva sjemena zametka pri osnovi i nalaze se u crvenkastim češerima na kratkoj



Slika 2. Rasprostranjenost drva crnog bora (*Pinus nigra* Arn.) u Europi i Hrvatskoj

Figure 2. Distribution of black pine wood (*Pinus nigra* Arn.) in Europe and Croatia



Slika 3. Crni bor (*Pinus nigra* Am.)

Figure 3. Black pine (*Pinus nigra* Am.)

stapci. Zreli češeri dugi su 4-8 cm, a široki 2-4 cm, smeđe boje dok su ljuske na donjoj strani čađavo 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 *Pinus nigra* subsp. *nigra* koja raste u južnoj i jugoistočnoj Europi i Maloj Aziji te *Pinus nigra* subsp. *salzmannii* koji raste u zapadnoj Europi i sjeverozapadnoj Africi (Španjol, 1996).

LOKALITET UZORKOVANJA I KARAKTERISTIKE POŽARA - *Sampling site and fire characteristics*

Uzorkovanje neopožarenog i opožarenog drva crnog bora provodilo se pod ingerencijom tvrtke Hrvatske šume d.o.o. u Upravi šuma podružnica Split – Šumarija Šibenik gospodarska jedinica Jelinjak (Lokalitet 1) te Uprava šuma podružnica Split – Šumarija Biograd gospodarska jedinica Jamina i Konjička draga (Lokalitet 2) (tablica 1). Na lokalitetima se određuje jedinstvena veličina površine uzorkovanja od 400 m² prema Pravilniku o načinu motrenja oštećenosti šumskih ekosustava NN (67/2010) i NN (76/2013).

Tablica 1. Lokalitet uzorkovanja i karakteristike požara

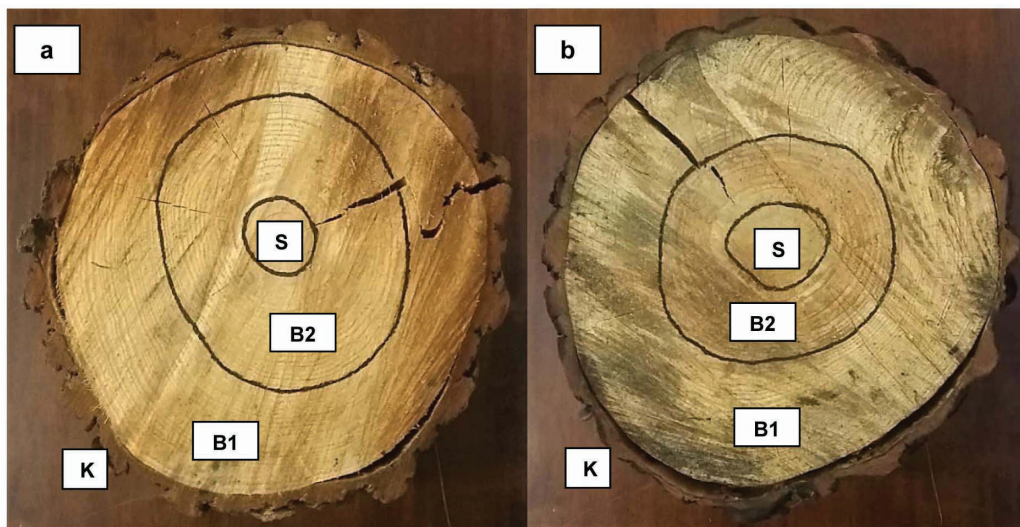
Table 1. Sampling site and fire characteristics

	Lokalitet 1 Locality 1	Lokalitet 2 Locality 2
Vrsta požara Fire type	Prizemni požar (niski) Požar krošanja (visoki)	Prizemni požar (niski) Požar krošanja (visoki)
Veličina opožarene površine (ha) Burned surface size (ha)	19,25	16,71
Šumski uzgojni oblik Forest breeding	visoki (šumska kultura crnog bora) - 3,15 ha (16,36 %) niski (garig) - 14,9 ha (77,40 %) poljoprivredno zemljište (više-godišnji nasad) - 1,20 ha (6,23 %)	visoki (šumska kultura crnog bora) - 8,40 ha (50,27 %) neobraslo šumsko zemljište - 8,31 ha (49,73 %)
Opis sastojine Forest description	Stara šumska kultura crnog bora (<i>Pinus halepensis</i> Mill.) i crnog bora (<i>Pinus nigra</i> Arn.) starosti 53 godine. Sloj grmlja i sloj prizemnog rašća vrlo rijedak, izražena kamenitost na terenu, nagib 10°, nadmorska visina 50 m.	Srednjodobna šumska kultura crnog bora (<i>Pinus halepensis</i> Mill.) i crnog bora (<i>Pinus nigra</i> Arn.) starosti 40 godina. Sloja grmlja nema, a sloj prizemnog rašća vrlo rijedak, izražena kamenitost na terenu, nagib 15°, nadmorska visina 221 m.
Pojava požara Occurrence of fire	16. 4. 2016.	15. 7. 2016.
Ugašen požar Extinguished fire	17. 4. 2016.	15. 7. 2016.
Oznaka uzorka Sample mark	1a – neopožareno stablo 1b – opožareno stablo	2a – neopožareno stablo 2b – opožareno stablo

Prema načinu nastanka požare dijelimo na: (1) prirodne (nekontrolirani, divlji, stihijski) i (2) umjetne (kontrolirani, planirani). Prema tipu gorivog materijala razlikujemo (1) podzemni požar ili požar tla (korijenja i treseta), (2) prizemni ili niski požar, (3) požar u krošnjama ili visoki požar (ovršni požar) i (4) požar osamljenog drveća i grmlja (Španjol 1996). 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 drveća 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 najčešći tip požara koji se pojavljuje u svim tipovima šuma. Jači prizemni požar u šumama u kojima je drveće s tankom korom oštećuje 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 čitav šumski ekosustav. Najviše se javlja u crnogoričnim šumama. Kod tzv. letećih požara vatra se širi s jedne krošnje na drugu. Potpomognut vjetrom ovaj požar može uništiti velike komplekse šuma. Požar osamljenog drveća i grmlja nastaje uglavnom udarom munje i stabla tada izgore. Najčešće je vezan uz velika šumska prostranstva. Iako, uzrok nastanka može biti i paljenje vatre uz drveće (Dimitrov 1987; Španjol 1996).

UZORKOVANJE, USITNJAVANJE I PROSIJAVANJE DRVA - *Wood sampling, grinding and screening*

Za određivanje kemijskog sastava kore drva uzorkovana su četiri stabla crnoga bora. Sa Lokaliteta 1 jedno neopožareno (1a) i jedno opožareno drvo (1b) i sa Lokaliteta 2 jedno neopožareno (2a) i jedno opožareno drvo (2b). Za potrebe istraživanja utjecaja visine različitih vrsta šumskih požara (prizemni požar – niski i požar krošnja – visoki) na kemijski sastav opožarenog drva (a), kao i neopožarenog drva (b) crnoga bora radi provođenja usporedbe s opožarenim, uzorci kolutova debljine 10-30 cm uzimali su se na tri različite visine stabla prema sljedećem: (1) prvi uzorak koluta na visini 0 m (prvi kolut od mjesta sječe, do panja), (2) drugi uzorak koluta na visini 2 m i (3)



Slika 4. Neopožareno drvo (a) i opožareno drvo (b) crnog bora s makroskopskim dijelovima drva (K – kora, B1 – bijel do kore, B2 – bijel do srži, S – srž)

Figure 4. Unburnt wood (a) and burnt wood (b) of black pine with macroscopic parts of wood (K - bark, B1 - sapwood to bark, B2 - sapwood to heartwood, S - heartwood)

treći uzorak koluta na visini 4 m. Uzorci kolutova uzimali su se netom nakon sječe 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, sječku ili drvnu prašinu).

Za potrebe istraživanja, na svakom kolutu su se mehanički odvojili makroskopski dijelovi drva, i to zasebno kora (K) te 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 4). U ovom istraživanju korišteni su uzorci kore dok su se ostali anatomske dijelovi spremili za daljnja istraživanja.

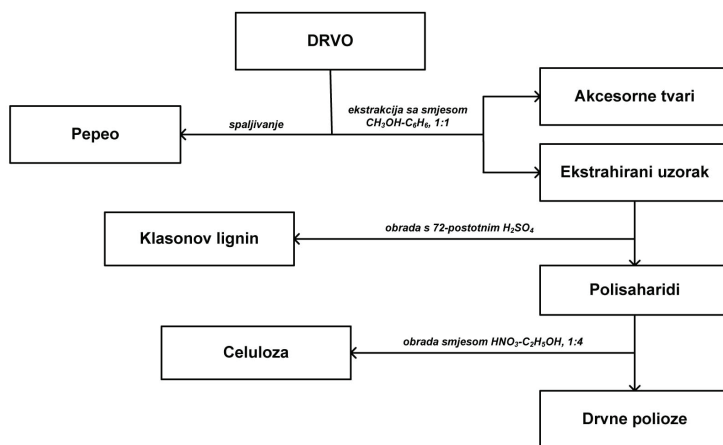
Nadalje, nakon mehaničkog odvajanja makroskopskih dijelova svakog koluta, svi uzorci kore (K) drva usitnjeni su u mlinu za usitnjavanje Fritsch – Pulverisette 19 (snaga 2 kW, brzina rotora 2800 rpm, izlazna granulacija 0,25-6 mm) do određene dimenzije granula drva prema TAPPI T264 cm-97 – Priprema drva za kemijske analize (Preparation of wood for chemical analysis). Uzorci drva usit-

njeni su radi postizanja potpune penetracije otapala u uzorak i osiguranja jednoličnosti reakcija 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 $\tau = 30$ min). Uzorci su prosijani kroz standardizirano sito (ISO – 3310.1) dimenzije oka od 0,355 do 1,000 mm.

METODE IZOLACIJE GLAVNIH KEMIJSKIH KOMPONENATA KORE DRVA - *Isolation methods of wood bark group chemical components*

Metode izolacije za određivanje sadržaja komponenata grupnog kemijskog sastava kore drva crnog bora napravljene su na temelju prijašnjih istraživanja (Antonović i dr. 2007; Sluiter i dr. 2008a; Sluiter i dr. 2008b; Sluiter i dr. 2012). Nakon usitnjavanja i prosijavanja kore drva, korišteno je dvanaest (četiri stabla x tri različite visine) uzoraka na kojima su provedene sve kemijske metode izolacije glavnih komponenata drva.

Analize kemijskog sastava kore drva crnog bora sastoje se od niza metoda izolacije glavnih komponenata drva prema modificiranim analitičkim procedurama Laboratorija za kemiju lignoceluloznih materijala na Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije (Antonović i dr. 2007) te National Renewable Energy Laboratory NREL procedure (Sluiter i dr. 2008a; Sluiter i dr. 2008b; Sluiter i dr. 2012), što se može shematski prikazati prema slici 5. Manji dio pripremljenog uzorka najprije je iskorišten za određivanje sadržaja pepela (NREL/TP-510-42622), a drugi, veći dio za prethodnu ekstrakciju uzorka (sa smjesom otapala metanola, CH_3OH i benzena, C_6H_6 u volumnom omjeru 1:1) (NREL/TP-510-42619), 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) (NREL/TP-510-42618), 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) (NREL/TP-510-42618), te drvne polioze (hemicelulozu). Udio ukupnog sadržaja drvnih polioza u uzorku određen je računski. Sve upotrijebljene kemikalije visokog su stupnja čistoće (p.a) i dobivene su iz komercijalnih izvora.



Slika 5. Shematski prikaz metoda izolacije glavnih komponenta kore drva

Figure 5. Schematic layout of isolation methods of wood bark group chemical components

Postupak izolacije sastoji se od (prema slici 5):

1. određivanje sadržaja mineralnih tvari odnosno pepela (P) (NREL/TP-510-42622) – spaljivanjem 2-3 g uzorka u porculanskom lončiću u električnoj peći, na temperaturi od 525 °C tijekom 30 min. Postotak pepela izračunava se prema izrazu:

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

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

2. određivanje sadržaja akcesornih tvari (AT) (NREL/TP-510-42619) – ekstrakcijom 10-30 g usitnjenog uzorka u Soxhletovoj aparaturi sa smjesom otapala metanol-benzen u omjeru 1:1 tijekom 8 sati, te sušenjem u sušioniku na temperaturi od 80 °C do konstantne mase. Iz dobivenih se podataka izračuna postotak akcesornih tvari:

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

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

3. određivanje sadržaja Klasonova lignina (L) (NREL/TP-510-42618) – kuhanjem ekstrahiranog uzorka (metanol-benzen, 1:1) prethodno obrađenog 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. Sadržaj lignina izračunava se na osnovi izraza:

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

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

4. određivanje sadržaja celuloze (C) (NREL/TP-510-42618) – kuhanjem 1 g ekstrahiranog uzorka (metanol-benzen, 1:1) sa smjesom HNO_3 i CH_2OH u omjeru 1:4 do izbijeljenog taloga te njegovim filtriranjem i sušenjem u sušioniku, na temperaturi 105 ± 2 °C, do konstantne mase. Sadržaj celuloze izračunava se prema izrazu:

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

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

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

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

REZULTATI ISTRAŽIVANJA S RASPRAVOM - *Research results with discussion*

U tablici 2. i slici 6. prikazan je sadržaj kemijskih komponenata neopožarene i opožarene kore drva crnoga bora u ovisnosti o visini uzorkovanja ili visini šumskih požara. Usporedimo li rezultate neopožarene kore drva s rezultatima dosadašnjih istraživanja različitih vrsta drva (Antonović i dr. 2007) možemo zaključiti da je raspodjela kemijskih komponenti slična. U usporedbi s rezultatima kemijskog sastava bjeljike i srži distribucija je također slična, što znači da kora sadrži znatno veći sadržaj pepela, akcesornih (ekstraktivnih) tvari i lignina te znatno manji sadržaj polisaharida celuloze i polioza (hemiceluloze) nego bjeljika i srž (Opačić i Sertić 1982).

Tablica 2. Prosječne vrijednosti grupnog kemijskog sastava kore neopožarenog i opožarenog drva crnoga bora s oba lokaliteta u ovisnosti o visini uzorkovanja (visina požara)

Table 2. Average values of group chemical composition of unburnt and burnt black pine bark from both sites depending on the sampling height (fire height)

Uzorak Sample		Kemijske komponente drva Chemical composition of wood				
		AT	C	L	DP	
P (%)		(%)	(%)	(%)	(%)	
1a	0	3,63	8,61	24,12	52,58	11,06
	2	3,42	9,58	24,15	49,55	13,30
	4	5,89	8,37	24,79	49,94	11,01
1b	0	1,43	10,42	29,69	57,53	0,93
	2	1,29	8,63	36,20	52,31	1,57
	4	1,50	5,66	38,88	51,13	2,83
2a	0	4,12	7,98	26,11	50,11	11,68
	2	3,95	8,28	25,43	48,65	13,69
	4	4,29	8,66	25,81	46,75	14,49

	0	0,95	8,62	31,11	55,48	3,84
2b	2	0,87	8,02	34,29	51,36	5,46
	4	1,24	7,58	39,01	48,77	3,40

1a – neopožareno drvo – lokalitet 1; 1b – opožareno drvo – lokalitet 1; 2a – neopožareno drvo – lokalitet 2; 2b – opožareno drvo – lokalitet 2

P – pepeo; AT – akcesorne tvari; C – celuloza; L – lignin; DP – drvne polioze

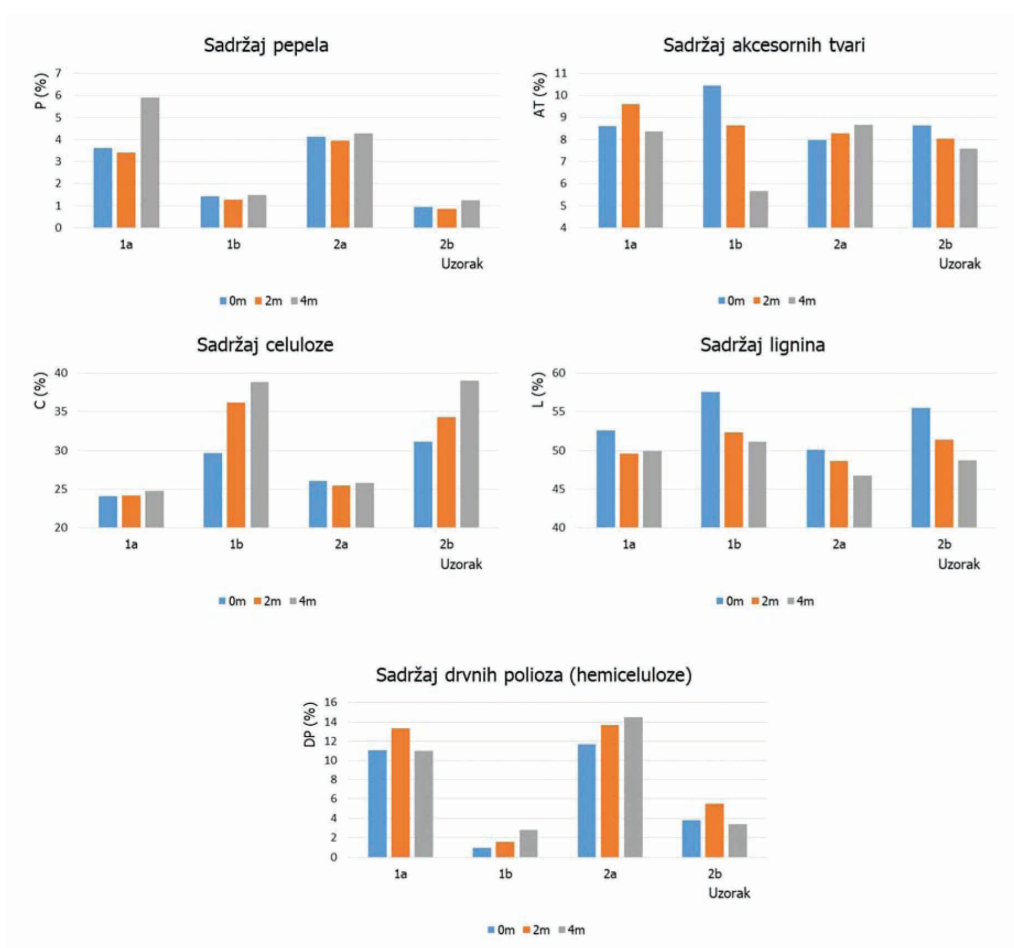
1a - unburnt wood - site 1; 1b - burnt wood - site 1; 2a - unburnt wood - site 2; 2b - burnt wood - site 2

P - ash; AT - accessory substances; C - cellulose; L - lignin; DP - wood polyose

Kada promatramo oba lokaliteta, na slici 6. je vidljiva značajna razlika u smanjenom sadržaju pepela i drvnih polioza (hemiceluloze) te povećanom sadržaju celuloze i lignina između neopožarene i opožarene kore drva. Kod sadržaja akcesornih tvari, opožareni uzorci kore oba lokaliteta pokazuju na 0 m povećani sadržaj, dok na 2 i 4 m dolazi do značajnog opadanja sadržaja u usporedbi s neopožarenim uzorcima kore.

Sadržaj pojedinih kemijskih komponenata na različitim visinama uzorkovanja od 0, 2 i 4 m za neopožarene uzorke (1a i 2a) značajno se ne razlikuju, osim kod sadržaja pepela na lokalitetu 1a gdje su uzorci uzorkovani na 4 m pokazali znatno povećani sadržaj. U slučaju različitih visina uzorkovanja, kod opožarenih uzoraka (1b i 2b) dolazi do značajnog smanjenja sadržaja akcesornih tvari i lignina, gdje je na 0 m najviša vrijednost i opada s povećanjem visine. Na istim uzorcima, kod sadržaja celuloze dolazi do značajnog povećanja vrijednosti s višim visinama uzorkovanja, dok za sadržaj pepela i hemiceluloze nema značajne različitosti u ovisnosti o različitim visinama uzorkovanja.

Anorganski sadržaj vrste drva obično se naziva sadržaj pepela, što je približna mjera sadržaja mineralnih soli i drugih anorganskih tvari. Smanjen sadržaj pepela u opožarenoj kori drva u usporedbi s neopožarenom je posljedica brzog isparavanja vode gdje su se mineralne soli otapale na visokim temperaturama uzrokovanim



Slika 6. Grupni kemijski sastav neopožarene i opožarene kore drva crnog bora u ovisnosti o visini uzorkovanja (visina požara)

Figure 6. Group chemical composition of unburnt and burnt bark of black pine wood depending on the sampling height (fire height)

šumskim požarima. Nadalje, tijekom izgaranja u prisutnosti kisika i pojave plamena dolazi do isparavanja dijela anorganskih tvari i time se pretpostavlja gubitak mase anorganskih tvari (Antonović i dr. 2016). Ako usporedimo sadržaj pepela na oba lokaliteta, prosječni sadržaj neopožarenih i opožarenih uzoraka kore u ovisnosti o visini uzorkovanja je sličan osim u slučaju neopožarenog uzorka na visini 4 m lokaliteta 1.

Akcesorne (ekstraktivne) tvari uključuju različite alifatske ili acikličke spojeve, razne fenolne spojeve te ostale spojeve (Antonović 2010). Na temelju dobivenih rezultata sadržaja akcesornih tvari u ovom radu, na opožarenim uzorcima s lokaliteta 1 vidljivo je značajno smanjenje sadržaja u ovisnosti o visini uzorkovanja (požara) pri čemu je na 0 m sadržaj najviši i opada s povećanjem visine. Kod oba lokaliteta, opožareni uzorci kore uzorkovani na 0 m imaju povećani sadržaj akcesornih tvari u usporedbi s neopožarenim uzorcima, dok s povećanjem visine uzorkovanja taj odnos se mijenja te dolazi do redukcije sadržaja kod opožarenih uzoraka. Možemo pretpostaviti, u ovisnosti o intezitetu šumskog požara odnosno o vremenskom periodu termičke degradacije različitih molekula koji pripadaju akcesornim tvarima, da je sami intezitet bio različit na različitim visinama uzorkovanja (različitim vrstama požara). Povećani sadržaj ovih tvari kod lokaliteta 1 na visini uzorkovanja 0 m (to je slučaj i kod celuloze i lignina) možemo pripisati naknadnoj rekondenzaciji tijekom duljeg razdoblja gorenja kore pri požaru u usporedbi s ostalim visinama uzorkovanja (požara). To znači da su mnogi novi spojevi male molekulske težine, zbog svojih kemijskih svojstava sličnog različitim skupinama akcesornih tvari spomenutih gore, tijekom Soxhletove ekstrakcije ekstrahirani zajedno s izvornim akcesornim tvarima i tako spojeni u njihov ukupni sadržaj.

Celuloza je prvenstveno odgovorna za proizvodnju zapaljivih hlapivih tvari. Povećanje sadržaja celuloze uzrokovano je toplinskom razgradnjom koja se događa dehidracijom, hidrolizom, oksidacijom, dekarboksilacijom i transglikozilacijom, a može se predstaviti s dva puta. Jedan se javlja na visokim temperaturama ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), a drugi na nižim temperaturama. Ove dvije kompetitivne reakcije događaju se istovremeno. Putem niske temperature, celuloza pokazuje veliko smanjenje stupnja polimerizacije. S porastom temperature stupanj polimerizacije celuloze dalje opada, pojavljuju se slobodni radikali i nastaju karbonilne, karboksilne i hidroperoksidne skupine. Stope toplinske razgradnje rastu kako se zagrijavanje nastavlja. Dalje, primarna reakcija puta visoke temperature je depolimerizacija. To se događa kada struktura celuloze apsorbira dovoljno energije za aktiviranje kidanja glikozidne veze pri čemu odvajamo jedinice glukoze, koja se zatim dehidrira do levoglukozana (1,6-anhidro- β -D-glukopiranoze) i oligosaharida. Tijekom termičke razgradnje iz hemiceluloze i celuloze nastaju voda i kiseline. Reakcija razgradnje celuloze je egzotermna reakcija, a počinje na

240-350 °C, te se tako razgrađuje na anhidrocelulozu i levoglukozan (Antonović i dr. 2007). Dosadašnja istraživanja, kao i istraživanja u ovom radu, pokazala su da se kemijske komponente stanične stijenke drva (celuloza, hemiceluloza i lignin) pod utjecajem visokih temperatura uzrokovanih šumskim požarima termički razgrađuju, odnosno razgrađuju visokopolimerni spojeve u spojeve male molekulske težine (Antonović i dr. 2017; Antonović i dr. 2018b; Antonović i dr. 2018c). Zaključno, pri termičkim degradacijskim reakcijama dolazi do kidanja eterskih veza između jedinica glukoze iste molekule ili različitih molekula celuloze pri čemu nastaju manje molekule (smanjuje se stupanj polimerizacije molekule). Na temelju dobivenih rezultata sadržaja celuloze u opožarenoj kori, pretpostavlja se da zbroj molekulskih masa novonastalih manjih molekula kao produkti kidanja linearnog lanca celuloze sličan kao kod neopožarene kore odnosno da nije došlo do značajnog smanjenja molekulske mase. To bi moglo značiti da je šumski požar bio kratkog trajanja, odnosno nedovoljno dug da bi u većem intezitetu degradirao molekulu celuloze. Nadalje, s obzirom da je došlo do značajnog smanjenja sadržaja drvnih polioza (hemiceluloze), povećani sadržaj celuloze u opožarenoj kori proizlazi iz metodologije izolacije pri kojoj su se degradacijski dijelovi drvnih polioza (hemiceluloze) sličnih celulozi izolirali zajedno s njom kao što su polisaharidni molekulski lanci koji u svojem glavnom lancu sadrže osnovnu građevnu jedinicu glukozu kao i celuloza, a to su recimo razgranati glukani larikinan, ksiloglukan i kalozu. Kao još jedna mogućnost povećanog sadržaja celuloze, u prijašnjim istraživanjima pokazano je da pri visokim temperaturama nakon termičke razgradnje visokopolimernih kemijskih komponenata drva nastaju različiti spojevi male molekulske težine s različitim kemijskim svojstvima (Antonović i dr. 2019). Navedena istraživanja su pokazala da zbog intenziteta djelovanja iste ili više temperature dolazi do rekondenzacije (repolimerizacije) ili reakcije tih spojeva male molekulske težine nastalih termičkom razgradnjom u nove spojeve veće molekularne mase, ali sličnih kemijskih svojstava kao celuloza. Naravno, do rekondenzacije je došlo pod utjecajem šumskih požara i njihovih visokih temperatura. Stoga je za pretpostaviti da je mogući povećani sadržaj celuloze u opožarenoj kori drva u odnosu na neopožarenu posljedica ponovne polimerizacije, te su ti isti spojevi izolirani tijekom analize zajedno s izvornom celulozom i tako pridruženi njihovom ukupnom sadržaju, što je bio slučaj i sa spojevima male molekularne težine. Utjecaj različitih visina uzorkovanja

neopožarenih uzoraka kore kod oba lokaliteta na sadržaj celuloze je neznatan. No, kod opožarenih uzoraka kore dolazi do značajnih različitosti, pri čemu se s povećanjem visine povećava i sadržaj celuloze. Kao i u slučaju akcesornih tvari, povećani sadržaj pri različitim visinama možemo pripisati različitom intezitetu i vremenskom trajanju šumskog požara.

Toplinska razgradnja lignina kore uzrokuje nastajanje fenola kidanjem eterskih i ugljik-ugljik veza i proizvodi više zaostalog ugljena nego toplinska razgradnja celuloze. Prijašnja istraživanja su pokazala da su reakcije dehidracije oko 200 °C odgovorne za termičku razgradnju lignina pri čemu dolazi do djelomičnog smanjenog sadržaja. Daljnje smanjenje sadržaja lignina događa se između 150-300 °C pri čemu dolazi do kidanja α - i β -aril-alkil-eter veza, a oko 300 °C alifatski bočni lanci počinju se odvajati od aromatskog prstena i konačno, veza ugljik-ugljik između strukturnih jedinica lignina se kidaju na 370-400 °C. Reakcija razgradnje lignina je također egzotermna reakcija s točkama početka razgradnje koji se javljaju između 225 °C i 450 °C (Antonović i dr. 2008). Na temelju dobivenih rezultata sadržaja lignina u opožarenoj kori možemo zaključiti da je povećani sadržaj uzrok djelomične razgradnje akcesornih tvari (ekstraktiva) s fenolnim svojstvima kao što su jednostavni fenoli, izoflavononi i izoflavonidi, flavanoidi, tanini i drugi spojevi, te je na taj način povećan fenolni udio. Osim toga, višim temperaturama uzrokovanih šumski požarom dolazi do delignifikacije drvene stanice odnosno do njegovog „omekšavanja“ pri čemu pospješujemo njegovu bolju izolaciju u usporedbi s uzorcima koji nisu bili podvrgnuti povišenim temperaturama. Nadalje, mogućnost povećanja sadržaja lignina nalazi se u istom kao i kod celuloze, a tu mislimo na rekondenzaciju (repolimerizaciju) pri čemu su se molekule male molekulske mase nastale termičkom degradacijom lignina ponovno kondenzirale u nove spojeve veće molekularne mase, ali sličnih kemijskih svojstava kao lignin. Kod neopožarenih i opožarenih uzoraka kore oba lokaliteta, utjecaj različitih visina uzorkovanja na sadržaj lignina je slična gdje povećanjem visine dolazi do njegovog smanjenja sadržaja. Jedina iznimka je kod neopožarenih uzoraka kore lokaliteta 1 na 2 i 4 m visine gdje je sadržaj lignina gotovo jednak. Značajna različitost u sadržaju lignina na različitim visinama uzorkovanja, odnosno njegovom redukcijom s povećanjem visine možemo pripisati različitom intezitetu i vremenskom trajanju šumskog požara, što je bio slučaj kod akcesornih tvari i celuloze.

Iako pripadaju istoj skupini polisaharida, drvene polioze (hemiceluloza) razlikuje se od celuloze po sastavu različitih šećernih jedinica, po znatno kraćem molekulskom lancu i po granjanju lanca molekula. Jedinice šećera (anhidrid šećeri) koje tvore polioze, mogu se podijeliti u skupine kao što su pentoze, heksoze, heksouronske kiseline i deoksiheksoze. Na temelju jedinica šećera, na primjer koje od njih čine glavni lanac, polioze se dijele na ksilane, manane, glukane, galaktane i pektine. Hemiceluloze su termički manje stabilne od celuloze i razvijaju više negorivih plinova i manje katrana. Većina hemiceluloza ne daje značajne količine levoglukozana. Velik dio octene kiseline oslobođene iz drva šumskim požarima pripisuje se deacetilaciji hemiceluloze. Hemiceluloze četinjača sadrže malu količinu ksilana i bogate su galaktoglukomananom. Od hemiceluloza, ksilan je najmanje termički postojan, jer su pentozani najosjetljiviji na reakcije hidrolize i dehidracije. Hemiceluloze se prvo razgrađuju na temperaturama od 200 °C do oko 260 °C budući da njihova razgranana struktura omogućuje bržu razgradnju u usporedbi s ostalim komponentama prisutnim u drvu. Dosadašnja istraživanja pokazala su da pri termičkoj obradi na navedenim temperaturama dolazi do značajnog smanjenja hemiceluloze, pa treba pretpostaviti da je isti sadržaj još niži zbog djelovanja šumskih požara i temperatura do 900 °C ovisno o vrsti požara (Antonović i dr. 2010). S obzirom da su hemiceluloze najmanje rezistentne na povišenu temperaturu (šumski požar) od ostalih dijelova stanične stijenke drva (celuloza i lignin), rezultati su prema tome i pokazali najveće smanjenje sadržaja istih kod oba lokaliteta.

Zaključno, jednostavan pristup predviđanju toplinske degradacije drva u šumskim požarima bio bi uzeti duljinu izlaganja iznad određenih temperatura. Prosječni šumski požari na šumskom tlu imaju plamen koji doseže 1 metar visine i može doseći temperaturu od 800 °C ili više. U ekstremnim uvjetima vatra može ispustiti 10.000 kilovata ili više po metru vatrene fronte. To bi značilo visinu plamena od 50 metara ili više i temperaturu plamena veću od 1200 °C. Plamište, odnosno temperatura na kojoj će na drvu izbiti plamen je 300 °C. Sukladno tome, možemo zaključiti da povećanjem visine požara dolazi do porasta temperature i većeg utjecaja požara na kemijski sastav kore.

ZAKLJUČAK

Conclusion

Osnovni cilj ovog rada bio je istražiti grupni kemijski sastav kore drva crnoga bora (*Pinus nigra* Arn.) prije i nakon utjecaja prizemnog niskog požara i visokog požara krošnja na visini stabla od 0, 2 i 4 m.

Dobiveni rezultati pokazuju da je distribucija glavnih kemijskih komponenata neopožarene kore drva slična u usporedbi s rezultatima prethodnih istraživanja kore za različite vrste drva. Slična je i raspodjela, kada se kora uspoređi s kemijskim sastavom bjeljike i srži za različite vrste drva. To znači da kora sadrži znatno veći udio pepela, akcesornih (ekstraktivnih) tvari i lignina, te znatno manji sadržaj polisaharida celuloze i polioza (hemiceluloze) od bjeljike i srži.

Općenito, rezultati istraživanja provedeni u ovom radu su pokazali smanjeni sadržaj pepela i drvnih polioza (hemiceluloze) te povećanom sadržaju celuloze i lignina između neopožarene i opečarene kore drva. Sadržaj pojedinih kemijskih komponenata na različitim visinama uzorkovanja od 0, 2 i 4 m za opečarene uzorke kore oba lokaliteta pokazuju veću ili manju različitost što možemo pripisati različitom intezitetu i vremenskom trajanju šumskog požara. Kod opečarenih uzoraka oba lokaliteta (1b i 2b) dolazi do značajnog smanjenja sadržaja akcesornih tvari i lignina, gdje je na 0 m najveća vrijednost i opada s većom visinom. Kod sadržaja celuloze dolazi do značajnog povećanja vrijednosti s višim visinama uzorkovanja, dok za sadržaj pepela i hemiceluloze ne možemo uočiti različitost u različitim visinama uzorkovanja.

Ovo istraživanje je potvrdilo da pri povišenim temperaturama uzorkovanim šumskim požarima neminovno dolazi do termičke razgradnje svih kemijskih komponenata drva. Ovi spojevi razgrađeni su na spojeve niske molekularne težine, pa se stoga u ovome mogu pronaći značajne promjene kod pojedinih smanjenja ili povećanja sadržaja. Pretpostavlja se da su mnogi novi spojevi male molekularne mase, zbog svog kemijskog karaktera sličnih nekim izvornim komponentama drva, tijekom analize dobiveni zajedno s izvornim spojevima i tako spojeni u njihov ukupni sadržaj te uzrokuje povećanje samog sadržaja. Isto tako, pokazalo se da zbog intenziteta djelovanja šumskih požara iste ili više temperature dolazi do rekondenzacije (repolimerizacije) ili međusobne reakcije između tih spojeva iste molekularne mase, te stoga nastaju novi spojevi veće molekularne mase, ali sličnih kemijska svojstva kao neki izvorni spojevi pri čemu isto tako uzrokuju povećanje sadržaja pojedinih kemijskih komponenata.

U daljnjim istraživanjima na istim uzorcima drva crnoga bora potrebno je analizirati utjecaj šumskih požara na bjeljiku i srž na različitim visinama stabala (visine požara) kako bi se utvrdio njegov utjecaj na promjenu kemijskog sastava te usporediti s ovim istraživanjima te odrediti njegova mehanička i fizikalna svojstva.

ZAHVALA - Acknowledgment

Istraživanja u ovom radu provedena su u sklopu izrade završnog rada Matije Lozančića, mag. ing. tech. lign. pod naslovom Kemijska svojstva opožarene biomase crnog bora (*Pinus nigra* Arn.) za proizvodnju bioproizvoda pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Alana Antonovića obranjenom na Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu akademske godine 2017./2018.

LITERATURA

References

1. Antonović, A., Jambreković, V., Pervan, S., Ištvančić, J., Moro, M. & J. Zule. 2007: Influence of sampling location on sapwood group chemical composition of beech wood (*Fagus sylvatica* L.), *Drvna industrija*, Vol 58, No 3, p. 119-125.
2. Antonović, A., Jambreković, V., Pervan, S., Ištvančić, J., Greger, K. & A. Bubić. 2008: A supplement to the research of native lignin of beech sapwood (*Fagus sylvatica* L.), *Wood research*, Vol 53, No 1, p. 55-68.
3. Antonović, A., Jambreković, V., Franjić, J., Španić, N., Pervan, S., Ištvančić, J. & A. Bubić. 2010: Influence of sampling location on content and chemical composition of the beech native lignin (*Fagus sylvatica* L.), *Periodicum Biologorum*, Vol 112, No 3, p. 124-139.
4. Antonović A., Krička T., Matin A., Jurišić V., Bilandžija N., Voća N. & J. Stanešić. 2016: Biochar quantification and its properties in relation to the raw material. In: *Proceedings. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture*, p. 445-449.
5. Antonović, A., Krička, T., Matin, A., Voća, N., Jurišić, V., Bilandžija, N., Grubor, M. & J. Stanešić. 2017: Lignocellulosic Composition of Some Important Oilseeds and Grains Biomass in the Republic of Croatia. In: *Vila, S. & Antonović, Z. (ur.), Proceedings. Savjetovanje agronoma 2017, Dubrovnik*, p. 623-626.
6. Antonović, A., Barčić, D., Kljak, J., Ištvančić, J., Podvorec,

- T. & J. Stanešić. 2018a: *The Quality of Fired Aleppo Pine Wood (Pinus halepensis Mill.) Biomass for Biorefinery Products*, *Croatian Journal of Forest Engineering*, Vol 39, No 2, p. 313-324.
7. Antonović, A., Barčić, D., Španić, N., Medved, S., Stanešić, J., Podvorec, T., Lozančić, M., Štriga, S. & J. Ištvančić. 2018b: *Chemical Composition of Fired Aleppo Pine (Pinus halepensis Mill.) Sapwood*. In: *Proceedings. 29th International Conference on Wood Science and Technology ICWST, Zagreb*, p. 13-25.
 8. Antonović, A., Barčić, D., Španić, N., Medved, S., Stanešić, J., Podvorec, T., Lozančić, M., Štriga, S. & J. Ištvančić. 2018c: *Chemical Composition of Fired Aleppo Pine (Pinus halepensis Mill.) Biomass, Wood, Design & Technology*, Vol 7, No 1, p. 54-68.
 9. Antonović, A., Ištvančić, J., Medved, S., Antolović, S., Stanešić, J., Kukuruzović, J., Đurović, A. & N. Španić. 2019: *Influence of Different Wood Species Chemical Composition on the Liquefaction Properties*. In: *Proceedings. 30th International Conference on Wood Science and Technology ICWST, Zagreb*, p. 25-34.
 10. Bakšić, N., Vučetić, M. & Ž. Španjol 2015: *Potencijalna opasnost od požara otvorenog prostora u Republici Hrvatskoj. Vatrogastvo i upravljanje požarima*, Vol 5, No 2, p. 30-41.
 11. Basin, T. 2011: *Fire in Mediterranean Ecosystems: ecology, evolution and management*, *Cambridge University Press*, p. 515.
 12. Dimitrov, T. 1987: *Šumski požari i sistemi procjene opasnosti od požara. Osnove zaštite šuma od požara*, CIP, p. 181-256, Zagreb.
 13. Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. & D. Templeton. 2008a: *Laboratory analytical procedure NREL/TP-510-42619 - Determination of Extractives in Biomass*, *National Renewable Energy Laboratory*, p. 1-12.
 14. Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. & D. Templeton. 2008b: *Laboratory analytical procedure NREL/TP-510-42622 - Determination of Ash in Biomass*, *National Renewable Energy Laboratory*, p. 1-8.
 15. Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. & D. Crocker. 2012: *Laboratory analytical procedure NREL/TP-510-42618 (2012) - Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*, *National Renewable Energy Laboratory*, p. 1-18.
 16. Opačić, I. & V. Sertić. 1982: *Kemijski sastav nekih domaćih vrsta drva. Zbornik radova ZIDI Šumarskog fakulteta*, Knjiga prva, p. 11-41.

17. Prgin, D. 2005: *Alepški bor (Pinus halepensis Mill.) prvorazredna vrsta za podizanje šuma na mediteranskom kršu*, Šumarski list, Vol 1-2, No CXXIX, p. 71-80.
18. Španjol, Ž. 1996: *Biološko-ekološke i vegetacijske posljedice požara u borovim sastojinama i njihova obnova*, Disertacija, Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
19. TAPPI T257 cm-02 – *Sampling and preparing wood for analysis*.
20. TAPPI T 264 cm-97 – *Preparation of Wood for Chemical Analysis*.
21. Thomas P.A. & R. McAlpine. 2010: *Patterns of fire over time*. In: *Fire in the Forest*, Cambridge University Press, p. 225.

Primljeno: 08. prosinca 2021. godine

Received: December 08, 2021

Prihvaćeno: 29. prosinca 2021. godine

Accepted: December 29, 2021