

1. UVOD

1.1. DRVO KAO SIROVINA

Lignocelulozni materijali su vrlo važni prirodni obnovljivi izvori sirovine. Drvo, kao dominantan izvor, je najčešće korišten materijal izmeđ u svih inženjerskih materijala. Kao posljedica, zauzima mjesto velike važnosti u globalnoj slici dostupnog sirovinskog potencijala. Zbog stalnog povećanja potreba za drvom, kao i nove restrikcije na drvene proizvode, potreba za drvnim proizvodima s poboljšanim svojstvima i karakteristikama je veća nego ikad prije u povijesti.

Primarna proizvodnja biomase, koja je usko definirana kao materijali koji dolaze izvorno od biljaka, je oko 172 milijuna tona na godinu na površini od kojih je oko 82% postoje ih lignoceluloznih materijala u šumama. Drvo je prema tome vrlo važna komponenta. Ostali lignocelulozni materijal uključuje agrokulturni otpad, vodene biljke, trave i ostale biljne tvari. Ovi materijali su jedinstveni u svojim kemijskim sastavima kao i u svojim kemijskim, fizikalnim i mehaničkim svojstvima.

Kao prirodni proizvod biološkog porijekla, lignocelulozni materijali su karakterizirani visokim stupnjem raznovrsnosti i varijabilnosti u njihovim svojstvima. Dostupni su u različitim oblicima, daju osjećaj „topline” na dodir i imaju prijatnu pojavu, koje ne pružaju ostali nedrvni inženjerski materijali. činjenica da je drvo vrsto i lako se prerađuje s niskom potrošnjom energije, još k tome lagane težine tvori ga idealnim materijalom za gradnju. Atraktivne boje i različite teksture drva, kao i njegova jednostavna sječka i proizvodnja su odgovorni za njegovu nenadmašnu ljepotu i široku uporabu u namještaju. Nadalje za drvo, kao i ostali lignocelulozni vlaknasti materijali su također izolatori topline i elektriciteta, pokazuju malu termalnu kontrakciju i ekspanziju i imaju dobra akustična svojstva. Omjer izmeđ u vrstoće i težine je vrlo visok za lignocelulozna vlakna kada ih usporedimo s gotovo bilo kojim vlaknom. Ova dana svojstva drva, lignoceluloze su prihvatljivije u usporedbi s ostalim proizvodima.

Drvo i od njega sačinjeni proizvodi, kao što su furnirske ploče, iverice, vlaknatice i OSB mogu biti izdržljive kada se koriste ili instaliraju pod pravilnim uvjetima. Usprkos njegovim pouzdano izvrsnim karakteristikama, lignocelulozni materijali imaju neke probleme. Većina lignoceluloznih materijala su relativno higroskopna. Oni će primiti ili otpustiti vlagu ovisno o temperaturi i relativnoj vlažnosti okolne atmosfere. Drvo uteže kako gubi vlagu ispod točke zasićenosti vlaknaca, odnosno obrnuto bubri dobivanjem vlage. Ova dimenzionalna

nestabilnost je svakako negativna pojava u iskorištenju drva za mnoge proizvode. Zapaljivost drva je također negativno svojstvo drva. Drvo i proizvodi na bazi drva su također osjetljivi na utjecaj atmosferilija, u kojima sunce, vlaga i onečišćujućeg zraka mogu inicirati diskoloraciju, pojavu pukotina i površinsku detoraciju. Biološki imbenici jasno napadaju drvo te stvaraju mrlje, trulež te ga omekšavaju. Ovakva detoracija mogu stvoriti gljive, marinski štetnici, različiti kukci koji buše drvo, čak i bakterija koja uzrokuje detoraciju u trupcima koji se skladište u vodi. Proizvodi dobiveni iz lignoceluloznih materijala, izuzev drva, također pokazuju više ili manje identiteta svojstva. S obzirom na iskorištenje ovih obnovljivih izvora u konkurentnom svijetu koje vodi najbolje karakteristike, poboljšanje ovih neatraktivnih svojstava je imperativ. S obzirom da su ove promjene kemijske, moguće je ova nepoželjna svojstva drva eliminirati, izbjeći ili ih čak povećati modificiranjem temeljne kemije lignoceluloznih polimera.

Nadalje, drvo ima ograničenu termoplastičnost. Iako se može savijati pod parom i kemijskim postupkom, drvo obično izgori prije nego što se omekša ili postane dovoljno plastičan za vruće lijevanje u kalupe ili ekstruziju. Ove dvije tehnike su važne smjerovi za oblikovanje materijala u vrlo brzom proizvodnji kompozita, pa su prema tome ključni za cjenovno djelotvoran proboj lignoceluloznog materijala na tržište kompozita. Kemijska modifikacija drva pruža na in poboljšanja njegove termoplastičnosti.

Jasno je da postupci za kemijsku modifikaciju drva i ostalih lignoceluloznih materijala nude velike i različite mogućnosti za proizvodnju novih generacija proizvoda s izuzetnim karakteristikama i kvalitetom koji se mogu nadmetati s termoplastičnim i kompozitnim materijalima na bazi vlakana. Zanimanje o kemijskim modifikacijama lignoceluloznog materijala je evidentno u znanstvenoj literaturi zadnjih 25 godina, te su istraživači diljem svijeta prepoznali potencijal kemijske modifikacije i njene upotrebe na proizvodima dobivenih iz biobaznih materijala (Antonovi, 2008).

1.2. KEMIJSKI SASTAV DRVA

Drvo je kao i svi biljni materijali, kompleks različitih kemijskih tvari. Pojam "kompleks" znači i da nije poznato kako su pojedine tvari drva povezane međusobno u staničnim stijenkama te da li su te veze kemijskog (kovalentne veze) ili fizikalnog (molekularne veze) karaktera. Poznavanje kemijskog sastava drva važno je za znanstvena istraživanja drva kao prirodne tvari, za biokemiju i fiziologiju drva, a isto tako za tehnološku preradu i obradu drva, što naročito dolazi do izražaja kod kemijske prerade, površinske obrade, zaštite drva i sličnih postupaka. U posljednjim desetljećima drvo se posebice promatra kao perspektivna sirovina za kemijsku industriju, što je i dalo novi zamah u istraživanju kemije drva i njegovih osnovnih sastojaka (Antonovi, 2008).

Poznavanje kemijskog sastava drva važno je za znanstvena istraživanja drva kao prirodne tvari, za biokemiju i fiziologiju drva, a isto tako za tehnološku preradu i obradu drva, što naročito dolazi do izražaja kod kemijske prerade, površinske obrade, zaštite drva i sličnih postupaka.

Prije istraživanja bilo kojeg materijala, vrlo je važno znati ponešto o njegovoj općenitoj prirodi i sastavu. Metode koje se mogu primijeniti za izolaciju (odvajanje) komponenta drva i za analize moraju se prihvatiti s razumijevanjem ponašanja komponenta i efekata ostalih komponenta koji mogu utjecati na željenu pripremu ili analitički postupak. Iako su u literaturama prikazane različite sheme izolacije pojedinih komponenta drva, ne postoji niti jedna metoda koja dozvoljava kompletnu i kvantitativnu izolaciju svih drvnih komponenta.

1.2.1. Elementarni sastav drva

Općenito je poznato 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 pokazuje male razlike u elementarnom sastavu. 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%).

Tablica 1. Prosječan elementarni sastav u a.s. drvu

<i>Element</i>	<i>%</i>
C	49.5
H	6.3
O	44.2

Tablica 2. Elementarni sastav raznih vrsta drva u a.s. stanju

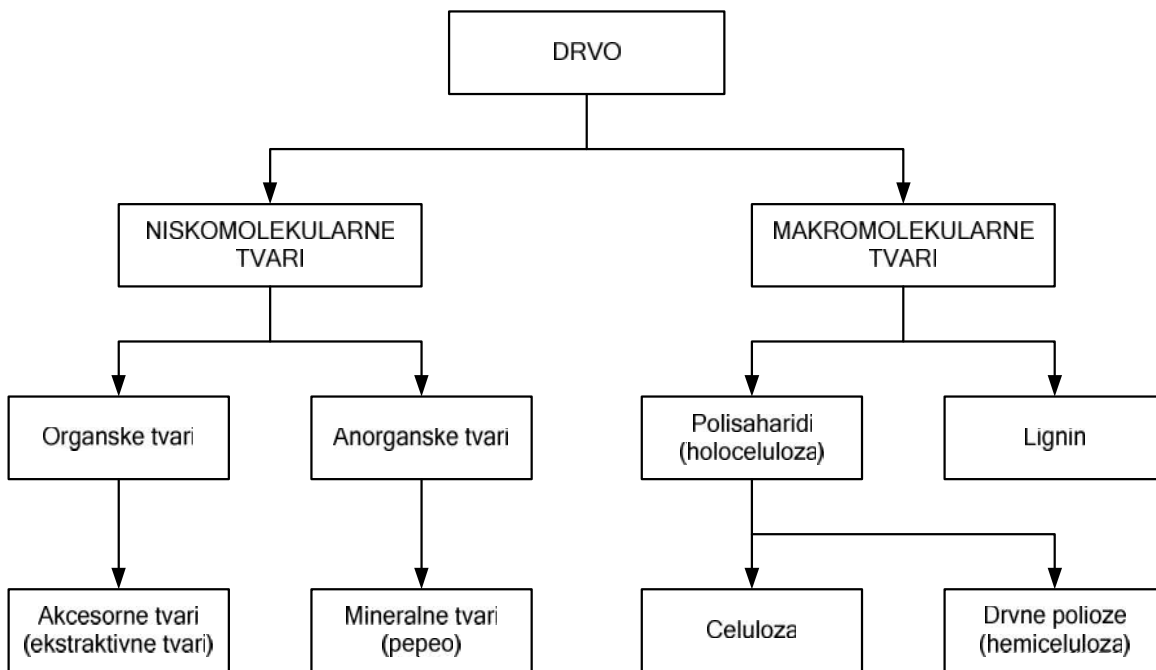
<i>Vrsta drva</i>	<i>C %</i>	<i>H %</i>	<i>O %</i>
Bukovina	48.5	6.3	45.2
Hrastovina	49.4	6.1	44.5
Topolovina	49.7	6.3	44.0
Brezovina	48.6	6.4	45.0
Jasenovina	49.4	6.1	44.5
Lipovina	49.4	6.9	43.7
Brijestovina	50.2	6.4	43.4
Javorovina	49.8	6.3	43.9
Smrekovina	49.6	6.4	44.0
Borovina	49.9	6.3	43.8
Ariševina	50.1	6.3	43.6
Jelovina	50.0	6.4	43.6

1.2.2. Grupni kemijski sastav drva

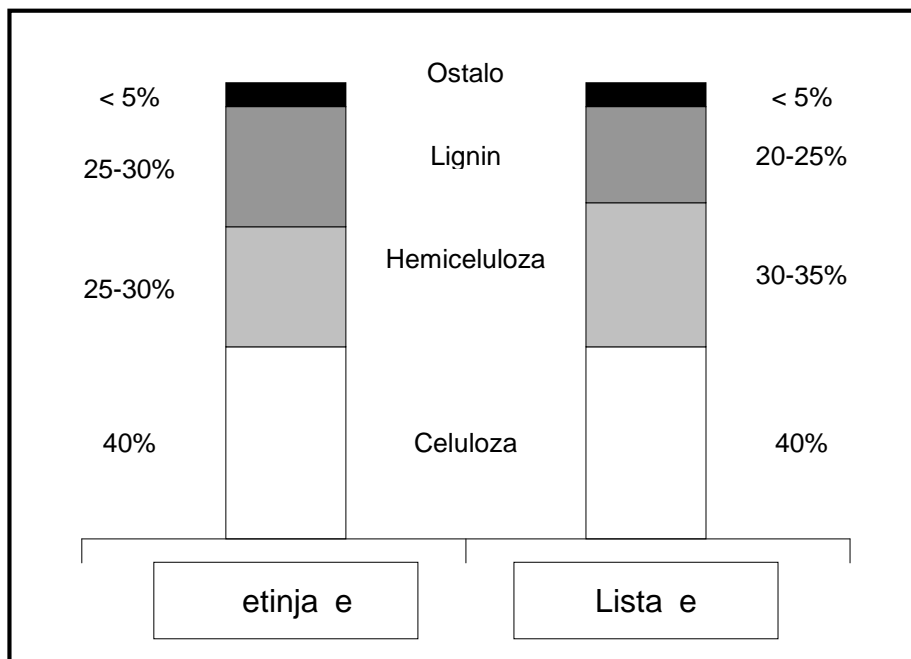
Što se tiče kemijskih sastavnih dijelova drva, mora se napraviti razlika između glavnih makromolekularnih tvari stanične stijenke kao što su celuloza, drvene polioze (hemiceluloza) i lignin, koji su prisutni u svim vrstama drva, i sporednih akcesornih tvari ili ekstraktivnog materijala drva (tvari niske molekularne težine) kao što su ekstraktivne i mineralne tvari, neke organske tvari topljive u vodi i anorganske tvari, koje su općenito više vezane za određene vrste drva (slika 1). Općeniti kemijski sastav debla drva razlikuje se u nekim dijelovima od ostalih makroskopskih dijelova stabla. S druge strane, poznato je da postoje neke promjenljivosti kemijskog sastava unutar istog stabla, pogotovo u radijalnom smjeru, kao i razlike između normalnog i reakcijskog drva.

I kod četinjača i listača, sadržaj celuloze je više ili manje isti (40-45% na apsolutno suhu tvar), ali četinjača u pravilu sadrže manje hemiceluloze a više lignina. Sadržaj hemiceluloze u četinjača je između 25-30%, a kod listača 30-35%, a sadržaj lignina četinjača se uglavnom kreće od 25-30%, dok se sadržaj lignina u listača kreće između 20-25% na apsolutno suhu tvar. Akcesorne tvari

u drvu uobičajeno imaju vrijednosti oko 5% gledano na apsolutno suhi uzorak (sl. 2).



Slika 1. Općenita shema grupnog kemijskog sastava drva (prema Fengelu i Wegeneru, 1989)



Slika 2. Prosječni kemijski sastav etinja i lista

Tablica 3. Maseni udjeli kemijskih komponenata u a.s. drvu u postotcima

Vrsta drva	Celuloza	Lignin	Drvne polioze		Akcesorne tvari	Pepeo
			Pentozani	Heksozani		
Bor	42,0	29,5	10,8	12,8	4,4	0,5
Smreka	46,0	30,0	7,0	13,0	3,3	0,7
Bukva	45,4	22,7	24,3	4,3	2,4	0,9
Topola	47,4	22,5	22,7	2,6	4,0	0,8
Breza	42,0	25,3	23,7	4,6	3,7	0,7

Navedeni podaci o kemijskom sastavu različitih vrsta drva samo su orijentacijske vrijednosti jer je drvo po sastavu heterogeno. Sastav drva i u iste drvne vrste ovisi o klimatskim uvjetima rasta, pa čak i o mjestu na stablu s kojega smo uzeli uzorak za analizu. Osim toga, dobivene analitičke vrijednosti ovise i o tome kojim se kemijskim postupkom dotični spoj određivao.

1.2.2.1. Niskomolekularne tvari

Osim sastavnih dijelova stanične stijenke drva (celuloze, hemiceluloza i lignin) postoje i brojne komponente koje se nazivaju niskomolekularne tvari drva, i po svojoj niskoj molekularnoj masi spadaju u težinsko niskomolekularne tvari. Prema definiciji, pod niskomolekularnim ili sličnim tvarima drva općenito se smatra da su to tvari koje ne tvore dio lignocelulozne stanične stijenke, ali se nalaze u lumenima stanica, u međuprostoru stanične stijenke ili u unutarstaničnim šupljinama kao što su smolni kanali drva. Iako ove komponente sudjeluju samo s nekoliko postotaka na drvnu masu, oni imaju veliki utjecaj na svojstva i kvalitetu drva. Neke komponente, kao što su određeni metalni ioni, su vrlo bitne za živo stablo i njegovo funkcioniranje.

Niskomolekularne tvari, spadaju u vrlo različite grupe kemijskog sastava, i zbog toga je vrlo teško pronaći jasnu i potpuno razumljivu ali opsežnu klasifikaciju sustava. Jednostavna klasifikacija može se napraviti podjelom na:

- ☞ organske tvari ⇒ koje se uobičajeno nazivaju akcesorne ili ekstraktivne tvari, i
- ☞ anorganske tvari ⇒ koje dobijemo kao pepeo (mineralne tvari).

Organske ili akcesorne tvari

Akcesorne tvari, koje još zbog načina njihove izolacije nazivamo i ekstraktivne tvari, uključuju veliki broj različitih kemijskih tvari, koje su akumulirane

u određenim tkivima drva, kao što su srž, unutarstanične šupljine (smolni kanali i etinja) i u nekim slučajevima rezervni materijal u živom dijelu drva (bijel). Ove tvari možemo podijeliti na:

1. alifatske i alicikličke spojeve: terpeni i terpenoidi (uključujući i smolne kiseline i steroide), esteri masnih kiselina (masti i voskovi), masne kiseline i alkoholi, alkani,
2. fenolne spojeve: jednostavni fenoli, stilbeni, lignani, izoflavoni i izoflavonidi, kondenzirani tanini, flavonoidi, hidroliziraju i tanini,
3. ostale spojeve: šećeri, ciklotoli, tropoloni, amino kiseline, alkaloidi, kumarini, kinoni.

Anorganske ili mineralne tvari

Sokovi koji se nalaze u drvu iznose oko 4% 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 (tablica 4). Mineralne tvari koje su unijete iz tla u drvo kretanjem vode, podižu se kanalima drva u lišće.

Tablica 4. Prosječan sadržaj elemenata u suhoj tvari etinja i lista

Granica ppm	Elementi															
400-1000	K	Ca														
100-400	Mg	P														
10-100	F	Na	Si	S	Mn	Fe	Zn	Ba								
1-10	B	Al	Ti	Cu	Ge	Se	Rb	Sr	Y	Nb	Ru	Pd	Cd	Te	Pt	
0.1-1	Cr	Ni	Br	Rh	Ag	Sn	Cs	Ta	Os							
< 0.1	Li	Sc	V	Co	Ga	As	Zr	Mo	In	Sb	I	Hf	W	Re	Ir	
	Au	Hg	Pb	Bi												

U drvima iz umjerenih zona, elementi osim ugljika, vodika, kisika i dušika tvore između 0.1-0.5% suhe tvari drva, gdje oni iz tropskih i subtropskih područja tvore čak do 5%. U praksi, ukupni sadržaj anorganskih tvari drva se mjeri kao pepeo, koji 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 etinja 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 etinja a i lista a. Osim njih tu su još i natrij, aluminij i željezo. Svi ovi elementi dolaze vezani u obliku karbonata, fosfata, silikata i sulfata. Također, u pepelu drva nalaze se u tragovima mangan, olovo, cink, bakar, kobalt, nikal, torij i drugi.

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%. Silicij, fosfor i sulfati su sastavni dijelovi svakog pepela, ali je njihova količina različita za svaki dio drva. Pepeo kore sadrži više fosfora od pepela bijeli, a pepeo bijeli više od pepela srži.

1.2.2.2. Makromolekularne tvari

Kako smo već prije spomenuli, makromolekularne tvari su temeljni kemijski sastavni dijelovi stanične stijenke drva, koje uključuju polisaharide celulozu i drvene polioze, te lignin.

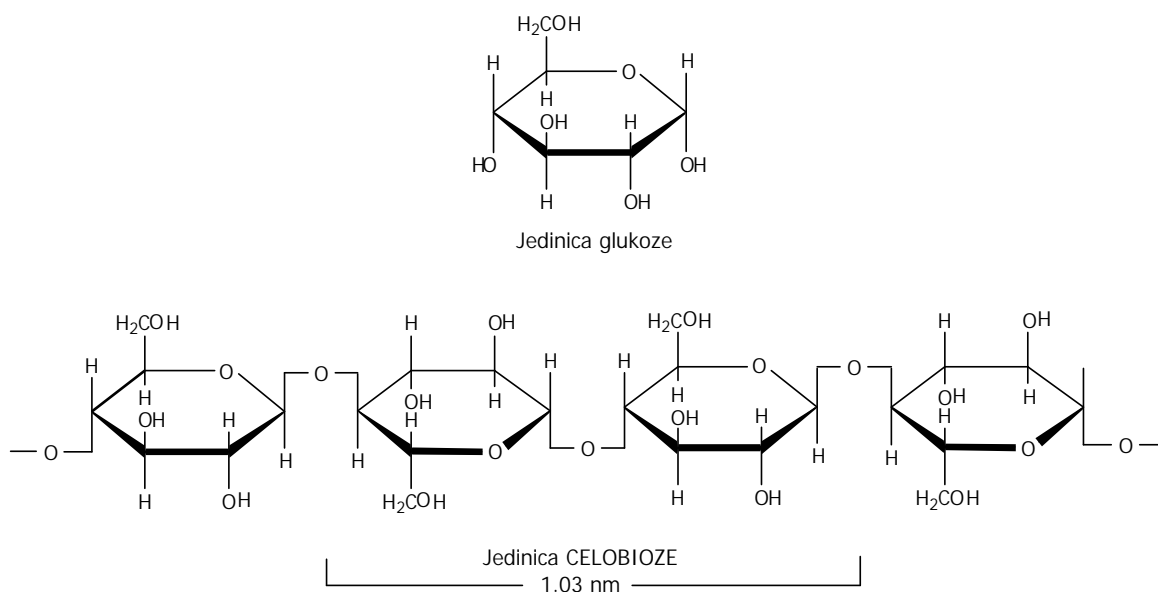
Celuloza

Celuloza je glavna komponenta drva, tvore i oko jedne polovine svih komponenata bilo u etinja ama bilo u lista ama. Može se ukratko definirati kao linearan težinski visoko molekularan polimer građen isključivo od jedinica α -D-glukoze. Zbog svojih kemijskih i fizičkih svojstava, kao i zbog njene nadmolekularne strukture, celuloza može u potpunosti ispunjavati svoju funkciju kao glavne strukturne komponente stanične stijenke biljaka.

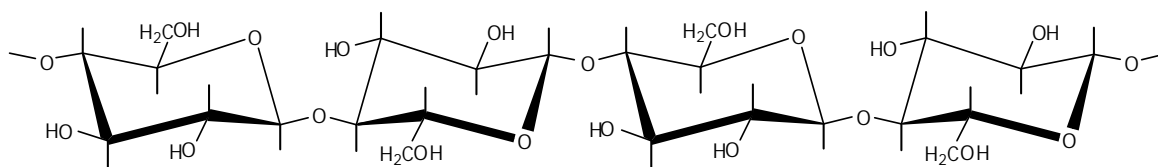
Celuloza je osnovni strukturni temelj biljnih stanica, te je kao takva najvažnija prirodna tvar koju proizvode živi organizmi. U biosferi se 27·10¹⁰ t ugljika nalazi u živim organizmima, od toga se 99% odnosi na biljke. U celulozi se nalazi 40% ukupnog ugljika biljaka (u ligninu 30%, u ostalim polisaharidima 26%) što odgovara količini oko 26,5·10¹⁰ 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. Najviše 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 četinjačama i u listnačama), te je predominantno smještena u sekundarnoj staničnoj stijenci.

Celuloza sadrži jedinice β -D-glukopiranoze koje su tako povezane da tvore molekularni lanac. Prema tome, celuloza se može opisati kao linearno polimerni glukan s jednolikom strukturom lanca. Jedinice su međusobno povezane β -(1-4)-glikozidnim vezama. Dvije susjedne jedinice glukoze povezane su međusobno eliminacijom jedne molekule vode između 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 (slika 3). Ponavljajuća jedinica celuloznog lanca se naziva **celobiozna jedinica** (osnovna građevna jedinica je zapravo disaharid) s dužinom od 1,03 nm (slika 4). Kao rezultat, linearni celulozni lanac je žilav i ravan u usporedbi s heličnom tvorevinom frakcije α -vezane amilaze škroba.



Slika 3. Kemijska formula glukoze i celuloznog lanca (centralni dio i završeci molekula)



Slika 4. Stereo-kemijska formula celuloze

Lignin

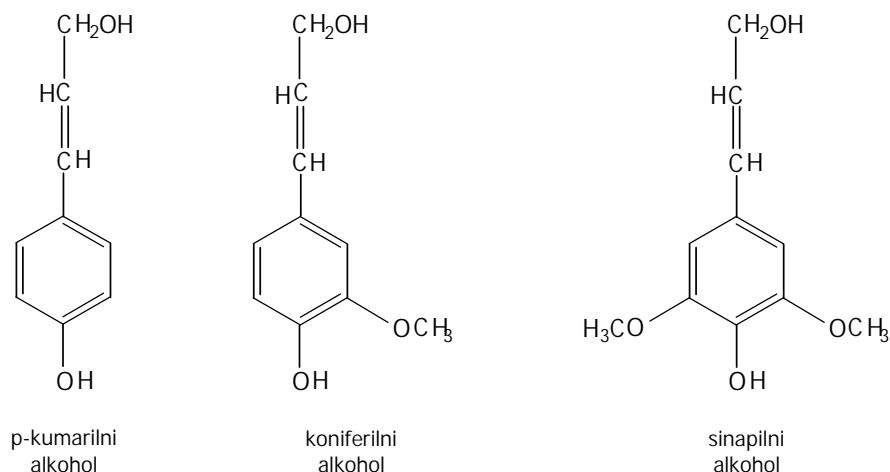
Lignin je treća velika komponenta stanične stijenke drva (20-40%), smješten je u staničnoj stijenci i srednjoj lameli kao obložna tvar, slijede i tvorbu polisaharida, a služi kao cement između drvnih vlakana, kao sredstvo ukrivanja unutar vlakana, kao brana enzimskoj razgradnji stanične stijenke, te 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 stanja viših biljaka, gdje izgrađuje provodno stanje 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 (naime, u stanicama se taloži lignin, lignificirane stanice počinju lučiti pluto, a zatim se formira kalogen koji obnavlja peridermu).

Lignini su amorfne trodimenzionalne mreže polimera fenilpropanskih jedinica s mnogo različitih kemijskih veza između monomera koji dovode do složene strukture koja se može objasniti samo u estalosti i rasprostranjenosti različitih veza. Ova slučajna struktura nastaje iz enzimatski iniciranog slobodnog radikala polimerizacije ligninskih prethodnika u p-hidroksicinamil alkoholne oblike. U četinjačima (koniferima), glavni lignin stvara se iz koniferilnog alkohola (3-metoksi-4-hidroksi-cinamil alkohol), a u lističima, glavni siringilni lignini stvaraju se iz koniferilnog alkohola i sinapilnog alkohola (3,5-dimetoksi-4-hidroksicinamil alkohol) (slika 5).

Prema tome, lignini četinjača i lističa razlikuju se po sadržaju metoksila, ali treba napomenuti da ove grupe nedozvoljavaju potencijalna reaktivna mjesta i smanjuju poprečno vezivanje.

Najvažniji tipovi vezivanja strukturnih jedinica u molekuli lignina su β -O-4 veza kao najestabilija a za njom slijede β -5, 5-5, β -1 i α -O-4 veze.

Aromatski i fenolni karakter lignina debla 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 vraćanja u prvobitne monomere. Različiti tipovi funkcionalnih grupa su prisutne i u aromatskom prstenu i u bočnom lancu propana, utječu i na svojstva i reaktivnost lignina.



Slika 5. Osnovne građevne jedinice lignina (tzv. prethodnici lignina)

Drvne polioze (hemiceluloza)

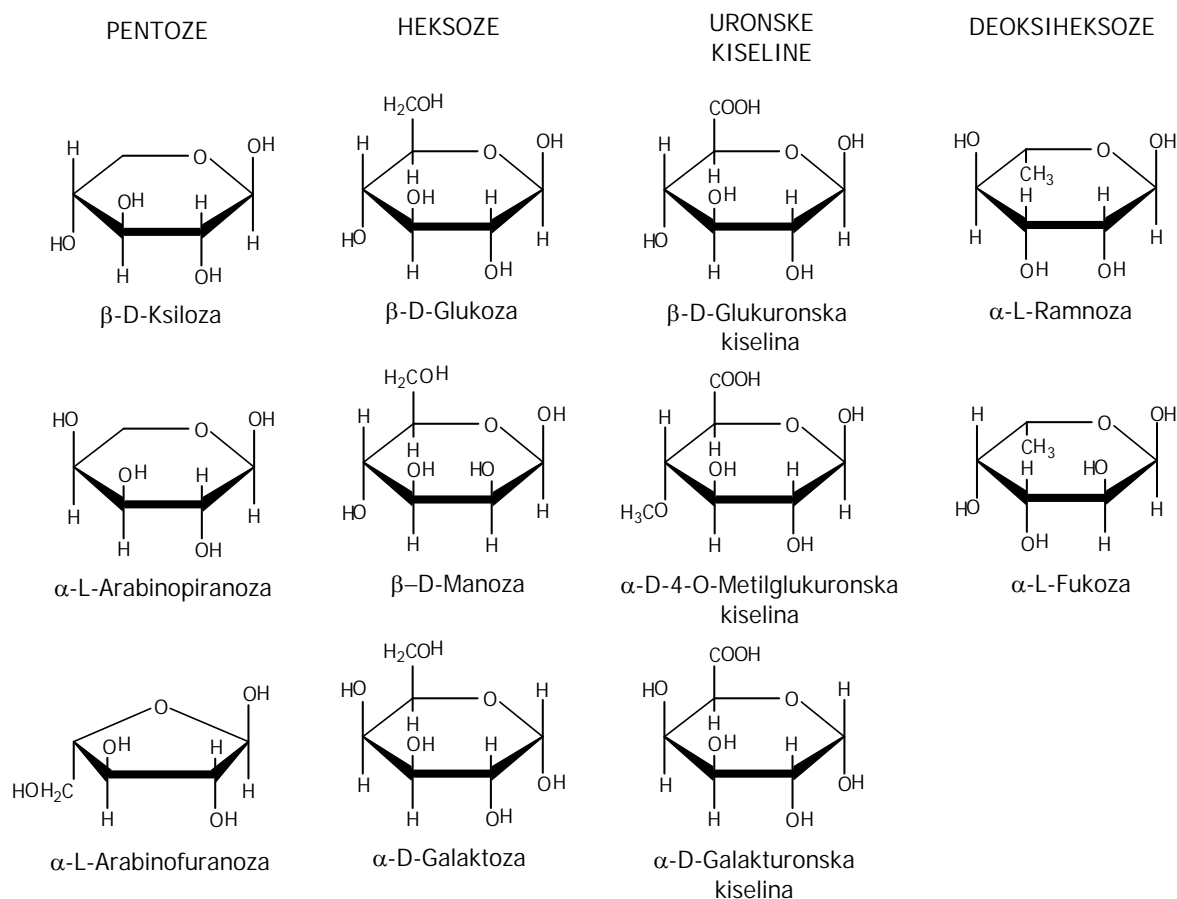
Uz celulozu, u drvu kao i u ostalim biljnim tkivima je prisutan veliki broj različitih polisaharida koji se nazivaju polioze ili hemiceluloze, a nazivaju se još i nisko molekularne celuloze. Sadržaj hemiceluloza se kreće između 20-35% od ukupne mase drva, a uglavnom se nalaze u primarnim i sekundarnim staničnim stijenkama, 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 u ovom radu necelulozne polisaharide ćemo nazivati 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. 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.

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.

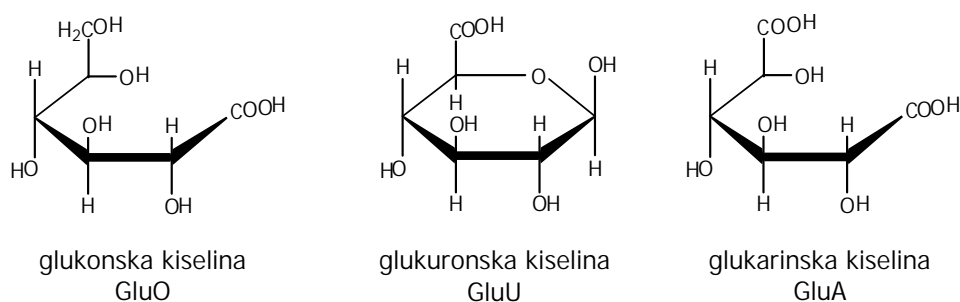
Drvne polioze se razlikuju od celuloze po sastavu različitih jedinica šeera, po mnogobrojnim molekulskom lancu i po granjanju lanca molekula. Jedinice šeera (anhidrošeeri) koji tvore polioze mogu se podijeliti na grupe kao što su pentoze, heksoze, heksouronske kiseline i deoksiheksoze (slika 6). Glavni 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 šeernih komponenata polioza

Kao i kod amino kiselina u kemiji proteina, skraćenice nam tu tako er pomažu za šeere i jedinice šeera. One se uglavnom sastoje od prvih tri slova imena: Glu za glukozu, Ksi za ksilozu, Ram za ramnozu itd. Ostali tipovi skraćenica

se koriste za uronske kiseline, npr. GalA ili GalU za galakturonsku kiselinu, Me-GluA ili Me-GluU za 4-O-metilglukuronsku kiselinu. Mi ćemo koristiti skraćenicu s U umjesto s A, jer ovo jasno pokazuje da je komponenta uronska (alduronska) kiselina a ne aldonska ili aldarična kiselina. Ova zadnja je također derivat šećera (aldoze) koje se mogu javiti tijekom oksidativne razgradnje polisaharida (slika 7). Svako slovo se često dodaje skraćenicim imenima šećera da bi indicirali da li je šećer u obliku piranoze ili furanoze, npr. Arap, Araf.



Slika 7. Formule oksidacijskih produkata glukoze

Monosaharidi, kao i polioze u svom sastavu sadrže asimetrične ugljikove atome, i prema tome pokazuju optičku rotaciju u otopini. Optička rotacija je vrlo važna sposobnost svih ugljikohidrata te se najviše koristi za njihovu karakterizaciju. Specifična rotacija polioza rezultirana je temeljnim kosturom i iz prirode i u estalosti bo njih lanaca i grupa. Svi nativni ksilani i veina manana imaju negativnu specifičnu rotaciju, te poligalakturonani imaju pozitivnu specifičnu rotaciju, što se određuje uglavnom u 6% otopini NaOH. Danas je razvijen i izraz prema kojemu se procjenjuje specifična rotacija pogotovo za ksilane iz njihove kemijske strukture.

Klasična 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.

Općenita podjela koja uključuje sve biljne ugljikohidrate sadrži sljedeće grupe:

- ☞ celuloza,
- ☞ hemiceluloza: ksilani, glukomanani,
- ☞ pektinske tvari: galaktouronani, arabinani, galaktani i/ili arabinogalaktani I (uglavnom linearni lanci),
- ☞ ostali polisaharidi: arabinogalaktani II (visoko razgranati lanci), fuko-(ili galakto)ksiloglukani,
- ☞ glikoproteini.

Lista je i etinija ne samo da se razlikuju u postotku ukupnih polioza, nego isto tako i u postotku pojedinih polioza i sastavu tih polioza (tablica 5).

Tablica 5. Non-glukozne jedinice polioza u različitim vrstama drva

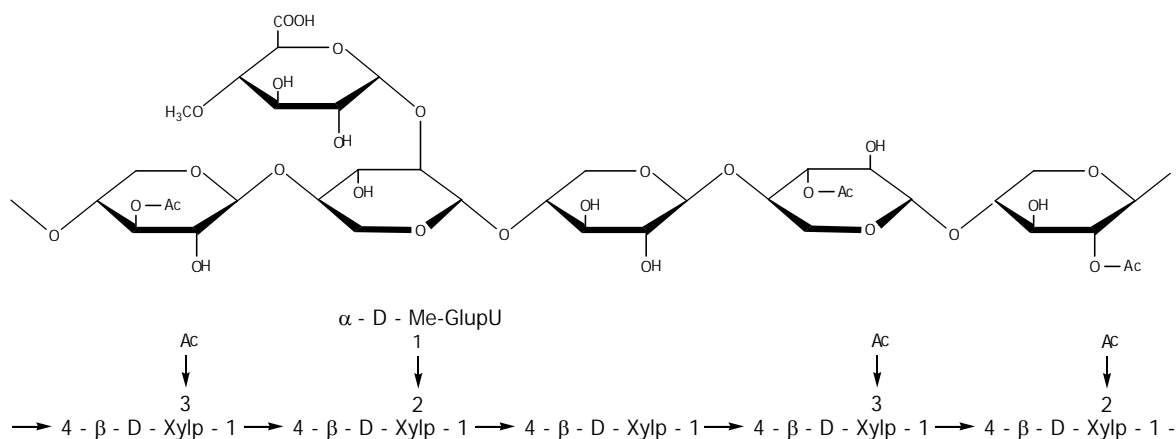
Vrsta drva	Man %	Ksi %	Gal %	Ara %	UronA %	Ram %	Acetil %
<i>Abies balsamea</i>	10,0	5,2	1,0	1,1	4,8	–	1,4
<i>Larix decidua</i>	11,5	5,1	6,1	2,0	2,2	0,0	–
<i>Larix laricina</i>	12,3	6,0	2,4	1,3	2,8	–	1,6
<i>Picea abies</i>	13,6	5,6	2,8	1,2	1,8	0,3	–
<i>Picea glauca</i>	12,0	7,0	1,9	1,1	4,4	–	1,2
<i>Picea mariana</i>	9,4	6,0	2,0	1,5	5,1	–	1,3
<i>Pinus strobus</i>	8,1	7,0	3,8	1,7	5,2	–	1,2
<i>Pinus sylvestris</i>	12,4	7,6	1,9	1,5	5,0	–	1,6
<i>Tsuga canadensis</i>	10,6	3,3	1,8	1,0	4,7	–	1,4
<i>Thuja occidentalis</i>	7,4	3,8	1,5	1,7	5,8	–	0,9
<i>Acer rubrum</i>	3,3	18,1	1,0	1,0	4,9	–	3,6
<i>Betula alleghaniensis</i>	1,8	18,5	0,9	0,3	6,3	–	3,7
<i>Betula papyrifera</i>	2,0	23,9	1,3	0,5	5,7	–	3,9
<i>Betula verrucosa</i>	3,2	24,9	0,7	0,4	3,6	0,6	–
<i>Fagus grandifolia</i>	1,8	21,7	0,8	0,9	5,9	–	4,3
<i>Fagus sylvatica</i>	0,9	19,0	1,4	0,7	4,8	0,5	–
<i>Fraxinus excelsior</i>	3,8	18,3	0,9	0,6	6,0	0,5	–
<i>Populus tremuloides</i>	3,5	21,2	1,1	0,9	3,7	–	3,9
<i>Robinia pseudoacacia</i>	2,2	16,7	0,8	0,4	4,7	–	2,7
<i>Ulmus americana</i>	3,4	15,1	0,9	0,4	4,7	–	3,0

Prema neglukoznim jedinicama šećera prisutnih u drvu može se primjetiti da listinae imaju viši omjer jedinica manoze i više jedinica galaktoze nego listinae, ali listinae imaju viši omjer jedinica ksiloze i više acetilnih grupa nego listinae.

Ksilani

Ksilani lista a

Ksilani su poliozeopentito s homopolimernim glavnim lancem jedinica ksiloze vezanih međusobno β -(1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama. U slučaju lista a lanci ksilana su pripojeni, u različitim intervalima, s grupama 4-O-metilglukuronske kiseline pomoću α -(1 \rightarrow 2) glikozidnim vezama na jedinice ksiloze. Većina OH-grupa na C2 i C3 jedinicama ksiloze su supstituirane O-acetilnim grupama. Segment O-acetil-4-O-metilglukouronoksilana iz lista a predstavljen je formulom na slici 8.



Slika 8. Dio kemijske strukture O-acetil-4-O-metilglukouronoksilana iz lista a

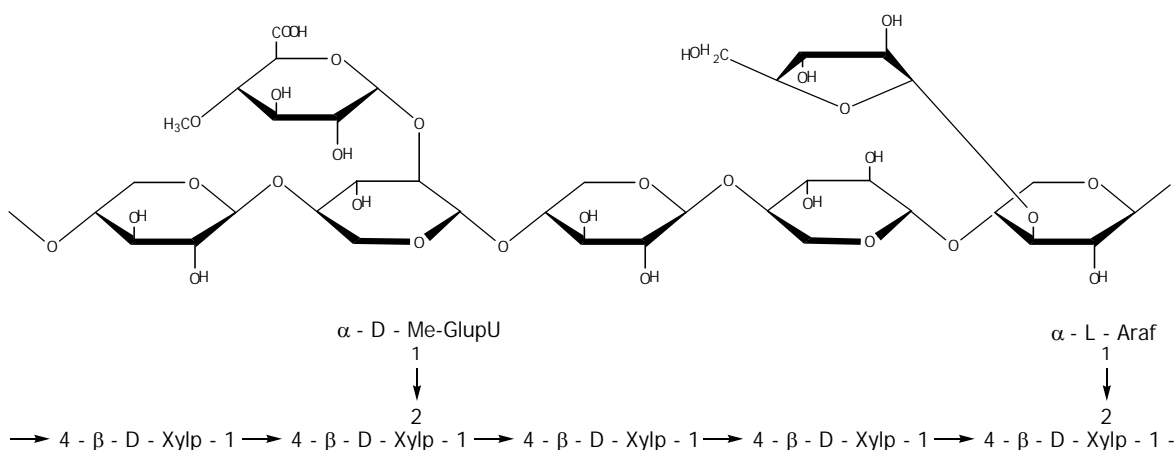
Najveći dio ksilana dobivenih iz drva lista a ima odnos Ksi:MeI-GluU 10:1. U ksilanima se nalazi i arabinoza u količini oko 2% u boliku nereduciranih prstena na kraju lanca. Količina acetilnih grupa u ksilanima lista a umjerene klime je molarni odnos Ksi:Acetil od 1:0,5-0,6. Prosječni stupanj polimerizacije glavnog lanca ksilana kreće se od 100-200, zavisno o vrsti drva i postupku izolacije. Ksilani lista a sadrže i malu količinu ramnoze i galakturonske kiseline.

Ksilani koji se nalaze u korijenu drva se razlikuju po svojoj strukturi od onih u deblu. U korijenu su šećeri 4-O-metilglukuronoglukoksilani s heteropolimernim lancem koji sadrži jedinice glukoze i ksiloze.

Ksilani etinja a

Općenito se ksilani etinja a razlikuju od ksilana lista a odsutnošću u acetilnih grupa i prisutnošću u jedinica arabinofuranoze vezanih međusobno α -(1 \rightarrow 3)-glikozidnim vezama na lanac ksilana. Prema tome ksilani etinja a su arabino-4-O-metilglukuronoksilani.

Ksilani etinja a imaju veći udio 4-O-metilglukuronske kiseline od lista a. U većini istraživanih etinja a omjer Ksi:Me-GluU je od 5 do 6:1, a ponekad čak i od 3 do 4:1. Omjer Ksi:Ara je u granicama od 6 do 10:1. Glavni omjer za ove tri komponente ksilana etinja a može se dati od 8:1,6:1 (Ksi:Me-GluU:Ara). Molekule ksilana iz etinja a su kraće od onih u lista a, što se vidi iz rezultata kod istraživanja stupnja polimerizacije koji iznosi od 70-130. Lanci su malo razgranati s jednim ili s dva bočna lanca po molekuli (slika 9).



Slika 9. Dio kemijske strukture arabino-4-O-metilglukuronoksilana iz etinja a

Frakcioniranjem u alkalijama topljivim poliozama smreke pokazalo je da ksilani etinja a su također smjesa komponenata s različitim omjerima. Izolirane su frakcije s omjerom izmeđusobno u 10:3:1 do 2,5:8:1 (Ksi:MeGluU:Ara), te je pronađeno da u frakcijama s visokom molekularnom težinom je povećani broj jedinica arabinoze i ima više točaka granjanja lanca. Ksilani kompresijskog drva su slični onima kod normalnog drva, osim za udio jedinica arabinoze kojih ima manje u kompresijskom drvu.

Manani

Manani lista a

Manani iz drva su definirani heteropolimernim glavnim lancem koji sadrži jedinice manoze i glukoze, pa se prema tome drveni manani pravilno nazivaju glukomanani.

Najjednostavnija struktura koju pokazuju glukomanani lista a sadrži samo jedinice manoze i glukoze tvore i lanac koji je lagano razgranat. Jedinice manoze i glukoze su međusobno vezane α -(1→4)-glikozidnim vezama. Omjer jedinica manoze i glukoze je oko 1,5-2:1 u većini istraživanih lista a. Stupanj polimerizacije glukomanana lista a je oko 60-70. Uspoređujući s udjelom ksilana, glukomanani (3-5%) imaju manju važnost, što se može objasniti zašto ove komponente nisu značajno istražene.

Manani etinja a

etinja e sadrže oko 20-25% manana koji sadrže glukomananski glavni lanac na koji su spojeni ostaci acetilnih grupa i galaktoze, pa se prema tome ove polioze nazivaju O-acetil-galaktoglukomanani.

Omjer jedinica manoze i glukoze je oko 3:1, ali ove jedinice su raspoređene nepravilno unutar molekule s obzirom da manobioza, manotrioza, manotetroza, manosilglukoza, glukosilmanoza i celobioza su dobivene djelomičnom hidrolizom. Udio jedinica galaktoza vezane su α -(1→6)-vezama je različit u mananima izoliranim vodenom ekstrakcijom i onih izoliranih alkalnom ekstrakcijom. U vodi topljivi galaktoglukomanani imaju omjer 3:1:1 (Man:Glu:Gal), a u alkalijama topljivi galaktoglukomanani imaju omjer 3:1:0,2.

Iako je udio galaktoglukomanana dosta različit u normalnom (22%) i u kompresijskom drvu (8-9%), ne mogu se naći različitosti u sastavu i strukturi galaktoglukomanana iz normalnog i kompresijskog drva. Također postoji dokaz da je dio galaktoglukomanana vezan na lignin.

Glukani

Osim celuloze postoje i neki drugi polisaharidi koji sadrže jedinice glukoze u drvu, kao i u ostalim biljnim tkivima. Među njima je škrob kao najvažnija rezerva

polisaharida u voću, sjemenkama i ostalim tkivima za pohranu. Prema tome škrob je također prisutan i u parenhimskim stanicama drvnog tkiva.

Škrob se sastoji iz različitih komponenata koji se razlikuju po molekularnoj težini i strukturi molekule. Postoje linearne amiloze A, B i V i razgranati amilopektin. Jedinice glukoze u amilozi vezane su α -(1→4)-glikozidnim vezama; u amilopektinu veza je α -(1→6)-glikozidna veza. α -glikozidna veze se mogu lagano raskinuti, a to je činjenica koja je važna u mobilizaciji tijekom metaboličkih procesa. S ovom vezom prsteni piranoze stoje jedan prema drugom pod kutem od 120° koji rezultira u heličnoj spiralnoj strukturi molekula škroba s 6 jedinica glukoze po krugu. Škrob prema tome postoji samo u obliku granula a ne kao fibrili. Bez obzira na to postoje različite amiloze koje imaju sposobnost kristaliziranja.

Slijedeći i glukan u drvu se naziva kaloza. Kaloza je poznata od svih kao tvar koja se nalazi u stanicama floema. Također je i komponenta parenhimskih stanica u ksilemu, gdje tu stvara zaštitni sloj na membranama polugrafnih jažica, te na taj način ima funkciju zatvaranja jažice zbog zaštite sadržaja plazmatične stanice od vaskularnih stanica koje provode vodu. Kaloza sadrži β -(1→3)-vezanim jedinicama glukoze, te njene molekule imaju sposobnost međusobnog vezivanja tvoreći strukturu fibrila.

U nekim vrstama lista ainetinja izoliran je u sadržaju 2-4% tako zvanikiseli glukan koji se još naziva larikinan, koji sadrži oko 200 jedinica glukoze vezanih međusobno β -(1→3)-glikozidnim vezama, te je nekoliko njih (6-7%) vezano β -(1→4)-vezama. Glukozni glavni lanac, koji ima oko 8 točaka granjanja, sadrži i nekoliko glukuronskih i nekoliko galakturonskih kiselih grupa.

Ksiloglukani imaju glavni lanac iz jedinica glukoze vezanih međusobno β -(1→4)-vezama na koji je vezana jedna jedinica α -ksiloze. Neki od njih također mogu imati vezane ostatke galaktoze i fukoze i nalaze u mnogo biljaka. Nadalje, fukoksiloglukan je pronađen u nekim stanicama drva.

Galaktani

Galaktani su grupa polioza već dugo poznata, pogotovo arabinogalaktani. Ove polioze su u vodi topljive i mogu se izolirati u količinama od 10-25% iz drva ariša,

na u drugim vrstama dolaze u količini od 0,5-3%. Povećani postotak galaktana pronađen je u kompresijskom drvu kao i u tenzijskom drvu.

Općenito su galaktani visoko razgranati. Arabinogalaktani imaju lanac koji sadrži jedinice galaktoze međusobno vezanih $-(1\rightarrow3)$ -vezama, i postoji lanac koji sadrži samo jedinice galaktoze, jedinice arabinoze i galaktoze, samo jedinice arabinoze i samo jedinice glukuronske kiseline međusobno vezani $-(1\rightarrow6)$ -vezama. Omjer jedinica galaktoze i arabinoze je oko 6:1, te je oko jedne trećine jedinica arabinoze u obliku piranoze, te dvije trećine u obliku furanoze. Molekularna težina arabinogalaktana iz raznih vrsta ariša kreće se od 29 600 do 58 500.

Galaktani se uglavnom sastoje od srži, te se njegov sadržaj povećava od donjih dijelova debla prema gornjim dijelovima stabla, kao i od srške prema granici bjeljike.

Iz kompresijskog drva izolirani su slabo razgranati arabinogalaktani, čije se molekule sastoje od 200-300 jedinica galaktopiranoze vezanih $-(1\rightarrow4)$ -vezama. Jedna od 20 jedinica galaktoze nosi na sebi jedan terminalni ostatak galakturonske kiseline, vezan na C6 bočnog lanca.

Sličan galaktan s $-(1\rightarrow4)$ -vezanim lancem i s 6-8 grana pronađen je u kompresijskom drvu. Ova molekula sadrži najmanje 300 jedinica galaktopiranoze i ima na sebi neke ostatke galakturonske kiseline i glukuronske kiseline. Ista vrsta galaktana je također prisutna i u kompresijskom drvu nekih drugih vrsta drva.

Galaktani listača su definirani sadržajem jedinica ramnoze, pa je tako pronađen u vodi topljiv ramnoarabinogalaktan s molarnim omjerom 1,7:1:0,2 (Gal:Ara:Ram). Molekula je lagano razgranata, te su jedinice galaktoze međusobno vezane $-(1\rightarrow3)$ -vezama.

Galaktani iz tenzijskog drva su visoko razgranati s $-(1\rightarrow4)$ -vezanim lancem. Osim jedinica galaktopiranoze i ramnopiranoze postoje i jedinice arabinofuranoze, 4-O-metilglukuronske i galakturonske kiseline u molekuli koje imaju broj jedinica od 350-400.

Arabinogalaktani s $-(1\rightarrow3)$ -vezanim lancem jedinica galaktoze i različitih bočnih lanaca arabinoze, ramnoze, galakturonske i 4-O-metilglukuronske kiseline je izolirani iz nekoliko vrsta drva.

Pektinske tvari

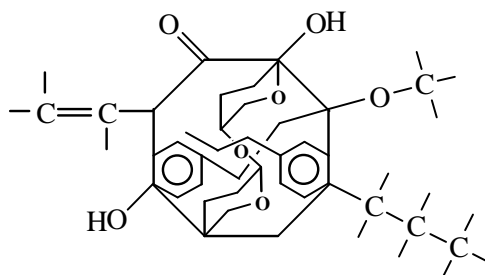
Grupi pektinskih tvari pripadaju galakturonani, galaktani i arabinani. Galakturonani s različitim sastavom su komponente mnogih biljaka. Sadržaj galakturonana u celulozi i listu celuloza je manji od 1%, te su predominantno smješteni u srednjoj lameli, te u toriju membrane granične žažice.

Pektinska tvar izolirana iz kulture stanice sadrži arabinan i ramnogalakturonan. Ramnogalakturonan ima glavni lanac sačinjen od jedinica galakturonske kiseline međusobno vezanih α -(1→4)-vezama, te sadrži jedinicu ramnoze u pravilnim intervalima od oko 8 jedinica; oko pola njih nosi bočni lanac galaktana. Jedinice ramnoze su vezane α -(1→2)- i α -(1→4)-vezama na susjedne jedinice galakturonske kiseline.

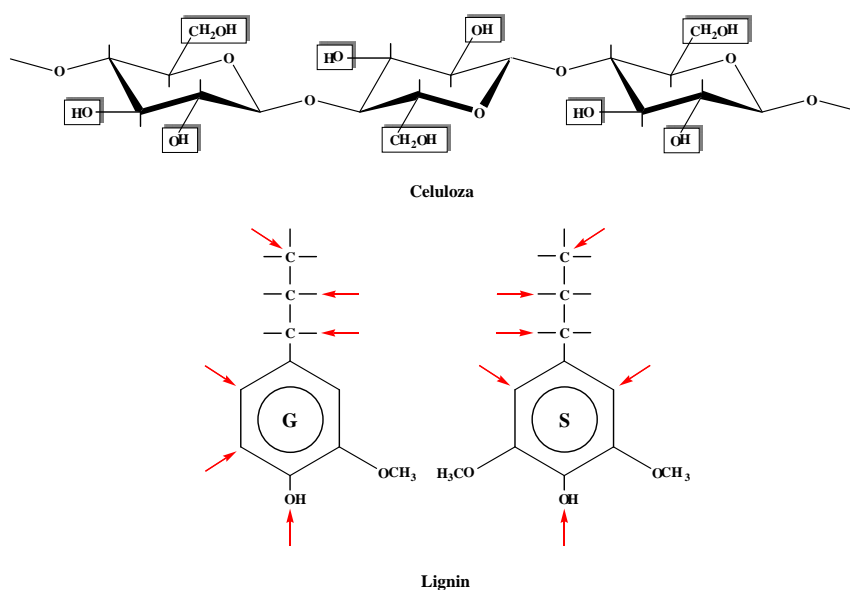
Arabinan je također izoliran iz drva u sadržaju od 0,31%. Polioze sadrže više od 90% jedinica arabinoze i malog postotka jedinica galaktoze, ksiloze i glukoze. Jedinice arabinoze su vezane α -(1→5)-vezama, a glavni lanac nosi na sebi bočne lance od jedinica arabinoze koje su međusobno vezane α -(1→3)-vezama na točkama granjanja. U drugim biljnim tkivima nalaze se galakturonidi koji imaju homopolimerne ili heteropolimerne glavne lance ramnogalakturonida i bočne lance sastavljene iz jedinica galaktoze, arabinoze i fukoze.

1.2.3. Kemijske karakteristike i reaktivnost drva

Kao što smo naveli prije, lignocelulozni materijali sadrže celulozu, hemicelulozu i lignin. Ovi polimeri posjeduju mnoge aktivne funkcionalne grupe koje dopuštaju reakciju. U kratko, potencijalna mjesta za kemijske reakcije u lignoceluloznim materijalima, celulozi i ligninu su općenito prikazana na slici 6 i 7. Ova reakcijska mjesta ili funkcionalne grupe su primarni i sekundarni hidroksili, karbonili, karboksili (ester), ugljik-ugljik, eter i acetalne veze. Etilenske i grupe koje sadrže sumpor se mogu također pronaći u ligninu. Virtualno svaki tip reagenata sposobnih za reagiranje s ovim funkcionalnim grupama se mogu primjeniti na drvo, a vezano za to literatura je puna primjera. Uz to, bazirano na različitim funkcionalnim grupama drva, eterifikaciji, esterifikaciji, alkilaciji, hidroksialkilaciji, cjepljena kopolimerizaciji, umrežavanju i oksidaciji su primjenjene na temelju kojih je dobivena serija proizvoda s mnogim primjenama.



Slika 6. Pojednostavljena ilustracija funkcionalnih grupa u lignoceluloznim materijalima



Slika 7. Potencijalna mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu

Mnogi proizvodi s industrijskom vrijednošću su proizvedeni iz drva i lignoceluloznih materijala. Optimalni uvjeti za reakciju je dobro utvrđeno na temelju znanstvenih ili industrijskih istraživanja. Međutim, za iskorištavanje ove temeljne kemije za redizajn drvnih proizvoda ili lignoceluloznih materijala s superiornijim svojstvima će biti glavni cilj kemijske modifikacije drva u 21. stoljeću.

2. CILJ RADA

Cilj ovoga rada usmjeren je na obradu dostupne literature vezane za istraživanje drvnih polioza drva (hemicelulozu), postupke izolacije pentozana (ksiloze) drvnih polioza, te usporedba između rezultata izolacije. Nadalje, u radu je napravljena usporedba između postojećih metoda izolacije drvnih polioza, odnosno između volumetrijske bromid-bromatne metode i instrumentalne UV-spektrofotometrijske metode.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA PENTOZANA U UZORCIMA DRVA

3.1.1. Priprema uzoraka drva

Cilj većine postupaka uzorkovanja je da se dobiju uzorci koji će predstavljati cijelu populaciju objekta istraživanja, gdje će tada dobiveni rezultati analiza biti istovjetni za tu populaciju. Prema tome, raspon uzoraka koji su potrebni za općenitu karakterizaciju vrste drva će biti bitno različiti od onih koji su potrebni za procjenu stabala na točno određenom mjestu.

Za danu vrstu, sastav drva može se razlikovati s geografskom lokacijom stabala, jer je određeno vrstom staništa, zemljišta, klime i nadmorske visine. Unutar jednog stabla, sastav se razlikuje između korijenja i grana, srži i bijeli, ranog i kasnog drva. Svi ovi parametri moraju se uzeti u obzir kod skupljanja uzoraka za analizu.

Za postupak uzorkovanja koristili smo TAPPI-ovu ispitnu metodu T257 cm-02 - Uzorkovanje i priprema drva za analize (Sampling and Preparing Wood for Analysis). Ova ispitna metoda prigodna je za uzorkovanje drva za sve kemijske analize, a dani postupak opisuje uzorkovanje u svim oblicima drva, kao što su trupci, sjeme ili drvena prašina.

Ako se analizira cijelo drvo iz jedne vrste drva općenito je potrebno izabrati reprezentativan uzorak te vrste drva, što je već prije spomenuto. To zahtjeva nasumično (slučajno) odabiranje jednog ili više reprezentativnih stabala, kao i odabir prosječnih i normalnih dijelova debla, npr. bez reakcijskog drva, smolnih resica ili nagomilanih kvrga.

Odabir uzoraka temeljio se je na "vjerovatnom planu uzorkovanja", koji zahtjeva da standardna devijacija mjerenja svojstava objekta istraživanja mora biti poznata iz prijašnjih istraživanja. Prema njemu se može izračunati broj poduzoraka potrebnih da bi unutar definiranog stupnja vjerovatnosti osigurali srednju vrijednost kvalitetnih uzoraka unutar određenih granica za pojam određivanja.

Uzorkovanje u sastojini

1. Sječa stabala ⇒ uzorci se uzimaju netom poslije sječe stabala, odnosno na panju a odrezivanje kolotova vrši šumar-sjeka pomoću motorne pile,



ispiljenih kolotova je cm,

2. Odrezivanje stabla na trupce prema standardu ⇒ kriterij uzimanja uzoraka je odrezivanje gornjeg koluta na prvom trupcu od panja, otprilike na visini od 2 m,



3. Odrezivanje kolotova ⇒ debljina izmeću 5-15

Određivanje karakteristika kolotova

- ✘ nakon transporta iz sastojine (transport mora biti isti dan kada i sječa) u laboratorij, prije sušenja moraju se također odrediti karakteristike kolotova:
 - ☞ promjer koluta,
 - ☞ debljina koluta,
 - ☞ debljina kore,
 - ☞ promjer srži i bijeli,
 - ☞ starost,
- ✘ svi uzorci, odnosno kolotovi moraju biti zdravi, bez ijedne greške na njima te što je najvažnije svježiji (osim ako se istražuju greške ili bolesti drva),

- ✘ poslije skupljenih svih relevantnih podataka o svakom uzorku pojedinačno, isti se ostave prosušiti kod sobne temperature (laboratorijski uvjeti) tijekom 14 dana.

Usitnjavanje i prosijavanje uzoraka

Uzorci drva se usitnjuju u svrhu postizanja potpune penetracije otapala u uzorak i da bi se osigurala jednolika reakcija za svrhe kemijskih analiza.

Za postupak usitnjavanja i prosijavanja uzoraka koristimo se TAPPI ispitnom metodom T264 cm-97 - Priprema drva za kemijske analize (Preparation of Wood for Chemical Analysis). Ova metoda opisuje nam i određivanje sadržaja vode u uzorcima drva. Prije usitnjavanja, potrebno je odvojiti makroskopske dijelove drva (kora, bijel, srž), a odvajanje možemo izvršiti nekakvim mehaničkim postupkom.

Na žalost, ne postoji niti jedna metoda usitnjavanja drva u kojoj ne dolazi do razgradnje barem jednog malog dijela polisaharida, ali se ono može svesti na minimalne razmjere. To znači da treba izbjegavati uređaje za usitnjavanje koji tijekom postupka daju visoke temperature, kao i one koji pak daju prejako usitnjene estice (fine estice i prašina prema DIN klasifikaciji).

Kemijske analize drva i drvnog materijala ovise najprije o prethodnoj pripremi uzorka. Kod usitnjavanja drva, da bi postigli optimalnu pripremu uzorka, moramo uzeti u obzir veliki broj parametara: svojstva materijala, ulazna veličina i količina uzorka, vrijeme usitnjavanja (mljevenja), te željenu krajnju veličinu estica uzorka, svojstvo abrazivnosti mljevenih dijelova, itd.

Usitnjavanje uzoraka drva napravili smo uz pomoć mlina za usitnjavanje Fritsch – Pulverisette 19 (snaga 2 kW, brzina rotora 2800 rpm, izlazna granulacija 0.25-6 mm),





Osušene uzorke smo prosijali pomoću laboratorijske elektromagnetske tresilice sita Cisa RP.08 (frekvencija trešnje 6 kHz – srednje snage, vibracijska amplituda 1.5mm, vrijeme trešnje = 30 min). Veličina standardiziranih sita (ISO – 3310.1) na određene dimenzije tako da su nam estice svih uzoraka uniformne, tj. jednolike u dimenzijama svih estica jednoga uzorka. Treba napomenuti da nema općenitog pravila za određivanje najbolje dimenzije estica drva kod kemijskih analiza ali uobičajeno se koriste uzorci koje imaju dimenzije estica između 0.05-0.4 mm, a ove frakcije predstavljaju 90–95% originalnog uzorka.

3.1.2. Određivanje sadržaja vode

Kod uzimanja uzorka za analizu, također se uzima dio istog uzorka za određivanje sadržaja vode u uzorku. Za određivanje sadržaja vode u uzorcima drva koristi se infracrveni analizator vlažnosti. Analizator vlažnosti se koristi za brzo i pouzdano određivanje vlažnosti u uzorcima upotrebom termogravimetrijske metode. U klasičnom grijanju u sušioniku, strujanje toplog zraka grije uzorak izvana prema unutra, pri čemu se gubi efikasnost tijekom sušenja, jer kako vlaga isparuje, hladi površinu uzorka. Usporedno tome, IR zrake prodiru u uzorak bez zapreka, odnosno ulaskom u unutrašnjost uzorka, dolazi do pretvaranja estice uzorka u toplinsku energiju, koja stimulira isparavanje vlage tijekom sušenja.

Također, jedna od velikih prednosti ovakvih uređaja je brzo vrijeme analize i visoka ponovljivost. Analizatorom vlažnosti sadržaj vode u uzorku drva odredimo direktnim očitavanjem s digitalnog prikaza na samom uređaju.

3.1.3. Odstranjivanje akcesornih tvari

Isto tako, uzorcima se odstranjuju akcesorne tvari ekstrakcijom u Soxlet-ovoj aparaturi. Poslije ekstrakcije, uzorci se suše na sobnoj temperaturi kroz 10 dana, da bi se ishlapila zaostala smjesa otapala iz uzorka. Metoda je opisana kao postupak ekstrakcije drva za daljnje analize, kao što su analize celuloze, hemiceluloze, holoceluloze i lignina.

Ekstrakcija je prijenos tvari iz krute ili tekuće faze u neko otapalo. Pritom se otapalo ne smije miješati s tom fazom, odnosno željena tvar treba u njemu biti topljivija nego u polaznoj fazi. Drugim riječima, ekstrakcija se sastoji u tome da se difuzijom pogodnog otapala nastoji izjednačiti koncentracija u otapalu i tvari koja se ekstrahira, kako bi produkt ekstrakcije prešao u otapalo. Imamo dvije vrste ekstrakcija, i to:

- ☞ ekstrakcija tekuće-tekuće \Rightarrow ako se ekstrahira iz tekuće faze,
- ☞ ekstrakcija vrsto-tekuće \Rightarrow u slučaju prijenosa tvari iz vrste faze - vidi dalje u tekstu.

Organske molekule mogu biti mehanički uklopljene unutar vrste faze ili mogu uz nju biti vezane mek molekulskim silama. Da bi se te molekule oslobodile, treba mek molekulske sile prevladati jačim ili brojnijim privlačenjima. Oslobođene molekule iz unutrašnjosti vrste faze mogu i je uz pretpostavku da je otapalo natopi, odnosno da prodre u blizinu željenih molekula.

Kod tih procesa koji se vrše u ekstraktorima ili difuzerima, treba uvijek odabrati pogodno otapalo (voda, toluen, petroleter, dikloretilen, butanol, trikloretilen, aceton, benzen, itd.), temperaturu procesa i druge uvjete da bi se ekstrahirana tvar dobila što kvalitetnije i kvantitativnije. Viša temperatura kod ekstrakcije nepovoljno djeluje na produkte, pa se isti moraju naknadno rafinirati.

Aparatura

- ☞ SOXHLET-ov ekstraktor od 250 ml (hladilo sa srednjim dijelom na kojem se nalazi odливna cijev ica),
- ☞ vodena električna kupelj,
- ☞ okrugla tikvica s ravnim dnom i brušenim grlom od 250 ml,
- ☞ celulozni tuljac i vata,
- ☞ aša volumena 500 ml,
- ☞ stakleni štapi ,
- ☞ menzura,
- ☞ žlica i kemijska kliješta,
- ☞ eksikator (sa SILIKA-gelom),
- ☞ sušionik – namješten da održava konstantnu temperaturu od 80°C,
- ☞ digitalna analitička vaga.

Kemikalije

- ☞ etilni alkohol (p.a.), 96%-tni C_2H_5OH ,
- ☞ benzen (p.a.), C_6H_6 .

Postupak

10-30 g usitnjenog uzorka drva odvagane se u celulozni tuljac za ekstrakciju i odozgo lagano zatvori vatom. Nakon toga se odvagane tikvica u kojoj će nakon isparavanja zaostati akcesorne tvari. Tuljac se zatim stavi u ekstraktor, te se sastavi aparatura. Preko gornjeg otvora hladila se pomoću lijevka oprezno nalije otapalo (smjesa etilni alkohol – benzen, $C_2H_5OH/C_6H_6=1:1$). Kada se otapalo nalije do odливne cijev ick ekstraktora, prema na elu spojenih posuda ono se prelije u donji dio aparature, tj. u tikvicu. Poslije toga se nalije otapalo malo više od polovine tuljca. Prilikom rada s otapalom mora se oprezno postupati jer je lako hlapljivo i upaljivo.

Zatim se pusti voda da protiče kroz hladilo, te se počinje zagrijavanje na vodenoj električnoj kupelji. Otapalo u tikvici se konstantno zagrijava i isparava, a pare se dižu kroz deblju cijev ick ekstraktora i ulaze u hladilo gdje se kondenziraju. Topli kondenzat pada u srednji dio, gdje se nalazi tuljac i puni ga do visine odливne cijev ick ekstraktora, pri čemu se otapalo zasićeno ekstrahiranom tvari vraća u tikvicu. Otapalo ponovno isparava i isti proces se ponavlja kroz oko 8 sati.

Nakon završene ekstrakcije tuljac s uzorkom se izvadi iz ekstraktora, a otapalo se ostavi da ispari. Nakon toga se tikvica odvaja od aparature i stavlja se sušiti u sušionik na temperaturu od 80 °C do konstantne mase. Nakon sušenja tikvica, koja je ohlađena u eksikatoru, se važe.

Iz dobivenih podataka izračunava se postotak akcesornih tvari (AT):

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

gdje je:

a ⇒ masa prazne tikvice u g,

b ⇒ masa tikvice sa osušenim akcesornim tvarima u g,

c ⇒ masa apsolutno suhog uzorka u g.

3.1.4. Izolacija pentozana iz uzoraka drva

Ova metoda je opisana kao postupak određivanja sadržaja ukupnih pentozana u uzorcima drva, iz kojih se može računski odrediti sadržaj ksiloze (najvažniji predstavnik pentozana u uzorcima drva). Pentozani se hidrolitički raspadaju u pentoze pod utjecajem vruće kloridne kiseline određene koncentracije, a tijekom daljnje hidrolize pentoze prelaze u furfural. Dobiveni furfural se predestilira i odredi volumetrijskim ili gravimetrijskim metodama. Od gravimetrijskih metoda najpoznatije su metode s floroglucinom i s barbituratnom kiselinom, od volumetrijskih bromid-bromatna i hidroksilamin-hidrokloridna metoda, te od instrumentalnih UV-spektrofotometrijska metoda.

Da se spriječi raspadanje furfurala pod daljnjim utjecajem kiselina, destilacija se mora vršiti pod određenim uvjetima i pri istoj koncentraciji kiseline. Radi toga se dodaje NaCl da se održi puferški sistem, a nestanak kiseline nadomješta se neprekidnim dodavanjem kiseline kroz određene vremenske intervale. Na isti način kako iz pentozana nastane furfural, tako iz heksoza nastane oksimetil-furfural. Pored toga u toku hidrolize nastaje i metil-furfural iz metilpentozana.

Svi ovi produkti utječu na točnost rezultata tako da kod rada po bromid-bromatnoj metodi nastaju viši rezultati. Za uklanjanje ove analitičke pogreške, dobiveni destilat se ponovno destilira pod istim uvjetima, pri čemu se svi drugi aldehidi odstrane. Kod ponovne destilacije dobije se samo 97% od prvotne količine furfurala i ovaj gubitak se mora uzeti u obzir kod izračunavanja rezultata.

Aparatura

- ☞ okrugla tikvica s ravnim dnom i brušenim grlom volumena 250 ml,
- ☞ BABO lijevak,
- ☞ hladilo,
- ☞ menzura s uskim grlom, graduirana,
- ☞ kronometar,
- ☞ električni grijač,
- ☞ odmjerne tikvice volumena 250 ml i 500 ml,
- ☞ erlenmayerova tikvica volumena 500 ml,
- ☞ pipeta volumena 100 ml, automatska bireta volumena 50 ml,
- ☞ žlica,
- ☞ digitalna analitička vaga.

Kemikalije

- ☞ natrijev klorid, NaCl,
- ☞ 13,15% otopina klorovodične kiseline, HCl,
- ☞ parafin,
- ☞ konc. klorovodična kiselina, HCl,
- ☞ 1,58 N natrijev hidroksid, NaOH,
- ☞ amonijev molibdat,
- ☞ bromid-bromatna otopina,
- ☞ kalijev jodid, KJ,
- ☞ natrijev tiosulfat, Na₂S₂O₃,
- ☞ škrob,
- ☞ destilirana voda.

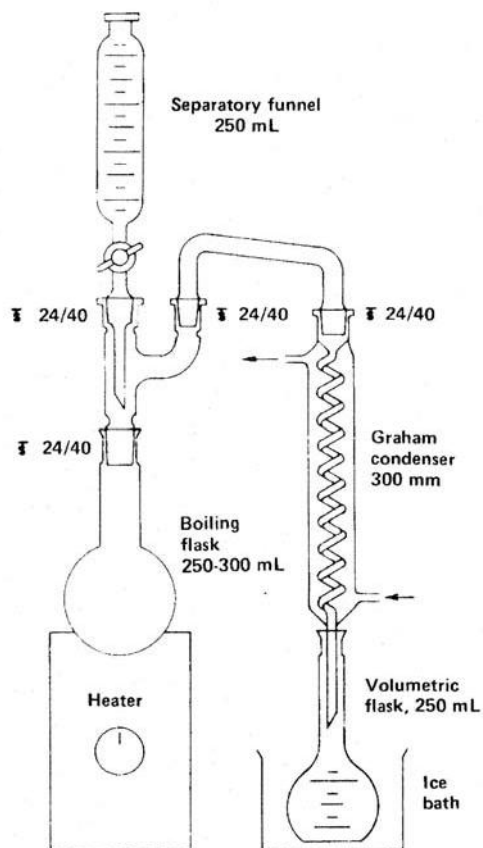
Postupak

Aparatura za izolaciju pentozana je u našem elu destilacijski uređaj a može se vidjeti na slici 10, koji se sastoji od okrugle tikvice, separacijskog lijevka ili BABO lijevka, hladila i odmjerne tikvice (svi priključci uređaja su 24/40 od brušenog stakla). Zagrijavanje se vrši uz pomoć električnog grijača s kontrolom temperature, a hlađenje destilata se vrši uz pomoć ledene kupke ili kade s zdrobljenim ledom u kojem je uronjena volumetrijska tikvica.

2 g pripremljenog uzorka odvagane se s točnošću od 1 mg i kvantitativno prenese u okruglu tikvicu, doda se 20 g NaCl i 100 mg 13,15%-tne kloridne kiseline (HCl). Za sprječavanje pjenjenja doda se komadić parafina. Zagrijavanje probe vrši se u BABO lijevku.

Brzina destilacije regulira se tako da se dobije 2,5 ml destilata na minutu (25 ml za 10 minuta). Nakon svakih 25 ml destilata dolije se u tikvicu novih 25 ml 13,15%-tne HCl. Postupak se ponavlja sve dok se ne sakupi 225 ml destilata. Menzura s uskim grlom u koju se skuplja destilat je kalibrirana i markirana na svakih 25 ml. Brzina destilacije se kontrolira kronometrom, tako da se zabilježi kao početak prva kapljica destilata pri svakom dodavanju 25 ml 13,15%-tne HCl.

Na kraju destilacije, iz hladila, se izvadi jedna kap destilata i stavi na filter papir namočen u smjesu anilina i octene kiseline (anilin acetat), te ako se ne pojavi crvena boja, u destilatu nema više furfurala.



Slika 10. Aparatura za izolaciju pentozana iz uzoraka drva

Dobiveni destilat (225 ml) prelije se u odmjernu tikvicu od 250 ml. Okrugla tikvica se ispere dva puta sa po 10 ml 13,15%-tne HCl i doda 2 ml koncentrirane HCl i nadopuni do marke sa 13,15%-tnom HCl. Od ove otopine odpipetira se 100 ml u tikvicu za destilaciju, doda se 20 g NaCl i destilira na isti način kao u prvoj destilaciji (25 ml za 10 minuta uz dodavanje novih 25 ml 13,15%-tne HCl) dok se ne sakupi 100 ml destilata (druga destilacija zbog analitičke pogreške i odstranjivanja aldehida). Destilat se prenese u odmjerenu tikvicu od 500 ml, prethodna tikvica se ispere dva puta sa po 10 ml 13,15%-tne HCl, prenese u odmjerenu tikvicu od 500 ml i nadopuni do marke sa 13,15%-tnom HCl.

3.1.5. Određivanje sadržaja pentozana bromid-bromatnom metodom

Nakon toga se u erlenmayerovu tikvicu od 500 ml sa brušenim epom odpipetira 100 ml otopine i doda postepeno 200 ml 1,58 normalnog NaOH, te se hladi sa tekućom vodom. U neutralizirani destilat koji mora biti malo kiseo i ohlađen na 18–19 °C doda se 10 ml amonij-molibdata i 25 ml bromid-bromat otopine.

Erlenmayerova tikvica postavi se na bijelu ploču i pusti stajati do trenutka dok se ne pojavi crvenosmeđa boja (obično se pojavi nakon 30-120 sekundi). Ako je hladna tikvica zagrije se rukama. Od trenutka prve pojave crvenosmeđe boje tikvica se ostavi stajati točno (mjereno kronometrom) 4 minute. Nakon toga doda se 10 ml KJ i dobro izmješa. Nakon 5-10 minuta titrira se izlučeni jod s otopinom $N/20 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz škrob kao indikator koji se dodaje pri kraju reakcije.

Slijepa proba

100 ml 13,15%-tne HCl neutralizira se sa 200 ml 1,58 normalnog NaOH uz hladneje s tekućom vodom, zatim se doda 10 ml amonij-molibdata i 25 ml bromid bromat otopine. Ostavi se stajati od trenutka pojave crvenosmeđe boje točno 4 minute. Nakon toga doda se 10 ml KJ i dobro izmješa. Nakon stajanja 5-10 minuta titrira se izlučeni jod s otopinom $n/20 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz škrob kao indikator koji se dodaje pri kraju reakcije.

Sadržaj furfurala (F) izražava se prema izrazu:

$$F = \frac{(b - a) \cdot f \cdot 12,5 \cdot 0,0024 \cdot 100}{m \cdot S} \cdot 100 \quad [\%]$$

gdje je:

$a \Rightarrow$ utrošak 0,05 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za titraciju uzorka u ml,

$b \Rightarrow$ utrošak 0,05 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za slijepu probu u ml,

$f \Rightarrow$ faktor normaliteta tiosulfata 0,05 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

$m \Rightarrow$ masa uzorka u g,

$S \Rightarrow$ suhoća uzorka u %.

Preračunavanje furfurala na pentoze (P) i pentozu ksilozu (Ksi):

$$P = F \cdot 1,3750 \quad [\%]$$

$$\text{Ksi} = F \cdot 1,5625 \quad [\%]$$

Primjer:

$$m_{(\text{uzorka})} = 2,1514 \text{ g}$$

$$a = 35,15 \text{ ml,}$$

$$b = 47,20 \text{ ml,}$$

$$f = 1,0094,$$

$$w = 11,07\%$$

$$F = \frac{(47,20 - 35,15) \cdot 1,0094 \cdot 12,5 \cdot 0,0024 \cdot 100}{2,1514 \cdot (100 - 11,07)} \cdot 100 = 19,07\%$$

Kod izračunavanja rezultata moraju se uzeti u obzir gubici furfurala kod druge destilacije, zato dobivenu vrijednost furfurala treba pomnožiti sa 1,031.

$$F = 19,07 \cdot 1,031 = 19,66\%$$

$$P = 19,66 \cdot 1,3750 = 27,03\%$$

$$K_{si} = 19,66 \cdot 1,5625 = 30,72\% \Rightarrow \text{udio ksiloza u pentozama}$$

3.1.6. Određivanje sadržaja pentozana UV-spektrofotometrijskom metodom

Ova metoda za određivanje sadržaja pentozana u na elu je opisana za nebijeljena i bijeljena drvena celulozna vlakna, no može se primjeniti i za uzorke ukupnog drva prema TAPPI ispitnoj metodi T 223 cm-01 - Pentozani u drvu i vlaknima. Kao što smo i prije naveli, drvo sadrži određenu količinu neceluloznih ugljikohidrata zvanu hemiceluloza. Hemiceluloza mekog drva sastoji se od oba pentozana i heksozana. Hemiceluloza tvrdog drva sastoji se uglavnom od pentozana. Sadržaj pentozana u četinjačima je od 7 do 10%, a u listovima oko 19 do 25%.

Izolacija pentozana je opisana u prethodnom poglavlju, odnosno sama metoda je istovjetna kako za volumetrijsko (bromid-bromatna) tako i za instrumentalnu (UV-spektrofotometrijska) metodu.

Razlika je u tome što se u ovoj metodi koristi UV-spektrofotometar, za mjerenje apsorbancije na 630 nm u kivetama.

Postupak

U dobiveni destilat (destilat se prenese u odmjerenu tikvicu od 500 ml, prethodna tikvica se ispere dva puta sa po 10 ml 13,15%-tne HCl, prenese u odmjerenu tikvicu od 500 ml i nadopuni do marke sa 13,15%-tnom HCl) doda se 25 ml orcinol

reagensa, promiješa i stavi se tikvica u vodenu kupelj na $25\pm 1^\circ\text{C}$. Nakon 60 ± 5 min, doda se 50 ml etanola, promiješa i vrati u vodenu kupelj, a zatim nakon drugih 60 ± 5 min izvrši se mjerenje absorpcije na UV-spektrofotometru, na 630 nm. Kako bi se izbjegla korozija instrumenta zbog HCl para, kiveta treba biti pokrivena. Koncentracija pentoze (ksiloze) se očitava kao broj miligrama ksilana uzorka na prethodno pripremljenoj kalibracijskoj krivulji.

Sadržaj pentozana u ispitanom uzorku izražava se prema slijedećem izrazu:

$$\text{Pentozani, \%} = A / 10W$$

gdje je:

A = ksilan u ispitnom uzorku, mg.

W = masa apsolutno suhog uzorka, g.

Priprema kalibracijske krivulje

Izvagane se do najbliže 0,1 mg suhe ksiloze osušene u vakuum sušioniku na oko 60°C kroz 2-4 sata, u nekoliko dijelova u rasponu od 10 do 100 mg (na primjer: 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg) te se stavi u okruglu tikvicu. Zatim se nastavlja destilacija i razvoj boje to isto kao što je prethodno navedeno u izolaciji pentozana. Nakon toga se izmjere absorpcije svih destilata (različitih odvaga ksiloze) na 630 nm, koriste i slijepu probu koja sadrži 5 ml 3.85N HCL umjesto destilata kao referentne otopine.

Izražava se u miligramima ksilana (anhidroksiloze) u uzorku:

$$\text{Ksilan, mg} = \text{ksiloza, mg} \times 0,88$$

Nacrta se dijagram absorbance nasuprot miligramima ksilana, te se uvijek provjeravaju nekoliko točaka na kalibracijskoj krivulji s ksilozom kada se pripremljuje novi reagens, te je u slučaju različitosti potrebno napraviti novu kalibracijsku krivulju.

3.2. Kemijska analiza drva

Kemijska analiza drva nije u skladu s današnjom predodžbom kemijskog sastava drva. U toku analize drva, za kemijsku ocjenu drvene tvari dobiju se izolirane tvari koje sigurno nisu iste kakve su bile u drvnoj tvari. Izolacija iz drva izvršena je agresivnim kemikalijama da bi se odstranile druge tvari iz drva koje se za ovaj slučaj analize traže. Da bi se odredila celuloza, potrebno je nekim oksidacijskim sredstvima (Cl_2 , HNO_3 , H_2O_2) odstraniti lignin i polioze, ili kod određivanja lignina potrebno je koncentriranom H_2SO_4 djelovati na drvo da se izvrši razgradnja ugljikohidrata, a zaostane kruta tvar lignin. Izvješće o rezultatima analize su u slijedećim stavkama:

- ✓ da li su rezultati analiza na apsolutno suhu tvar ili na neku drugu vlažnost ija se vrijednost objavljuje,
- ✓ usitnjavanje uzorka i prosijavanje kroz standardna sita - pokazalo se da je npr. sadržaj celuloze u drvu viši ako je prosijan usitnjen uzorak kroz grubo sito, odnosno niži ako je finije sito; Komarev je našao u smrekovini usitnjenog u fino brašno 55,2 %, a kod piljevine 1,25-2,00 m/m dobio je 59,4 % celuloze kod iste vrste drva,
- ✓ treba naznačiti da li se analiza glavnih dijelova drva odnosi na ekstrahirano ili na originalno drvo,
- ✓ treba naznačiti da li se radi o drvu zdravog drva ili defektnog drva, najčešće reakcijskog drva kao drvo sa greškom strukture drva. Budući da se vrijednosti razlikuju za najvažnije sastojke drva, iznose se podaci iz literature za normalno i reakcijsko drvo topolovine i smrekovine,
- ✓ redoslijed radnih operacija (shema) u toku analize, prije svega ekstrakcija uzorka - iz literature poznate su predložene sheme: (1) prema Schorger-u izvrši se ekstrakcija uzorka po redoslijedu: hladna voda, vruća voda, eter i 1%-tna NaOH, a iz ostatka se određuje celuloza, pentozani, heksozani i lignin (nedostatak sheme je da ne daju sumu osnovnih tvari 100%, ni približno), (2) prema Dore-u postoji shema posebno za listu i posebno za četinjač; obje se baziraju na ekstrakciji drva sa benzenom, etanolom i sušenjem do 100°C ; nedostatak je da daju niže vrijednosti za celulozu, pentozane i pepeo, (3) metoda po König-Beckeru-u po kojoj se ekstrahira sa vodom i benzenom/metanolom, a celuloza se odredi po formuli $\text{celuloza} = 100 - (\text{lignin} + \text{pepeo} + \text{smole} + \text{heksozani} + \text{pentozani})$; radi nesigurnosti određivanja

heksozana i pentozana, metoda daje promjenjive rezultate, (4) metoda po Freemanu i Petersenu ekstrahira sa vrućom vodom i smjesom metanol + benzen i daje najbolje rezultate.

Dosadašnja istraživanja temeljena su na rezultatima istraživanja kemijskog sastava komercijalnih i domaćih vrsta drva koje se najčešće upotrebljavaju u pridobivanju celuloznih vlakana u proizvodnji papira, autora Ive Opa i Vladimira Sertića (1990). Na temelju njihovih rezultata napravljena je usporedba sa kemijskim sastavom biljke *miscanthus x giganteus*.

Sve predložene metode pomažu određivanju osnovnih kemijskih dijelova drva i njihov međusobni odnos (skeletalne tvari, holoceluloze). Analize drva određene su po standardima analitičkih metoda, kod kojega su vrijednosti za sadržaj vode (vlage) i ekstraktivnih tvari (MB) odnose na polaznu apsolutno suhu tvar, a svi ostali analitički podaci na ekstraktivnu tvar u metanol-benzenu u odnosu 1:1 (Opa i Sertić, 1990).

Kemijske analize provedene u prijašnjim istraživanjima na domaćim vrstama drva su slijedeće:

- ✓ vlaga drva - određena je iz polazne tvari drva, sušenjem kod 100-105°C do konstantne težine.
- ✓ vodeni ekstrakt - određen je iz polazne tvari, tako da je 2 g drva kuhano kroz 3 sata u 100 ml vode. Ostatak je prerađunat na apsolutno suhu tvar drva.
- ✓ ekstraktivne tvari - određene su smjesom metanola i benzena 1:1 (MB) u Soxhlet aparatu. Ostatak drvene tvari se osuši i prerađuna na apsolutno suhu tvar ekstrahiranog uzorka drva.
- ✓ pepeo - (mineralne tvari) je određen iz polazne tvari postepenim spaljivanjem na 550°C u mufalovoj peći.
- ✓ celuloza - je određena po metodi Kurschner-Hoffer, pomoću smjese koncentracije HNO₃ i etanola (1:4). Uzorak za određivanje uzet je iz ekstrahiranog drva.
- ✓ pentozani - su određeni po metodi Kullgren-Tydenusa sa bromid-bromatom. Uzorak za analizu uzet je iz ekstrahiranog drva.
- ✓ lignin - je određen po Hagglundovoj metodi sa 72%-nom H₂SO₄. Uzorak za analizu uzet je iz ekstrahiranog drva.
- ✓ holoceluloza - je određena sa plinovitim klorom i obradom na monoetanolaminom. Uzorak za analizu uzet je iz ekstrahiranog drva.

✓ heksozani - određeni su razinski iz razlike, tako da se od holoceluloze odbije suma celuloza i pentozana.

Uzorci svih vrsta drva dobiveni su sa terena gdje su izrađeni kao koluti (radijalni presjek) promjera stabla ili grana, debljine 4-7 cm sa korom. Uzorci su dobiveni iz Šumarije Lipovljani, Beliše i NPŠO Velika. Prispjeli uzorci obrađeni su u laboratoriju, tako da je ručnim alatom skinuta kora, koja je usitnjena, mljevena i prosijana kroz standardno sito br. 12 (DIN 1171) i prosijana frakcija uzeta je za analizu. U svakom uzorku (osim kod bakuljavih vrsta) odvojena je srž i bjel, a zatim svaki dio usitnjavan pomoću cirkulacione pile da se dobije piljevina. Drvna piljevina prosijana je kroz standardno sito br. 12, koje odgovara situ po DIN-u 1171 i 144/cm² rupa, a zatim kroz sito br. 20 koje ima 400/cm² rupa. Zaostali dio na situ br. 20 uzet je za analize. Na ovom uzorku izravno je određen sadržaj vode (vlaga), ekstraktivne tvari, vodeni ekstrakt i pepeo (mineralne tvari). U ostatku drva nakon određivanja ekstraktivnih tvari, određen je sadržaj vode (vlažnost), celuloza, lignin, holoceluloza i pentozani, dok su heksozani izrađeni na bazi holoceluloze i skeletnih tvari drva. Oznake uzimanja uzoraka na terenu, odnosno njihove uže lokacije dimenzije i starost, dane su kod rezultata analiza za svaku vrstu drva u tablici.

Bukovina

Tablica 2. Kemijski sastav kore, bijeli i srži bukovine

Br.	Dio drva	Voda	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Voda iza MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Kora	10,52	14,42	2,93	9,75	6,16	21,62	-	13,69	-	43,32
	Bijel	5,99	7,78	0,99	8,24	0,54	46,04	80,14	25,8	8,3	21,15
	Srž	7,09	9,79	1,49	8,37	0,63	44,66	76,5	25,1	6,74	18,55
2	Kora	11,78	14,34	2,19	10,34	4,21	25,22	-	15,38	-	46,98
	Bijel	6,03	6,63	0,73	8,06	0,3	46,33	78,78	24,7	7,75	22,07
	Srž	6,16	6,7	0,66	10,03	0,38	45,65	77,78	25,03	7,8	22,27
3a	Kora	10,6	13	2,07	10,38	4,72	24,07	-	14,24	-	43,17
	Bijel	6,14	7,03	0,79	8,28	0,43	43,19	73,6	24,16	6,25	22,88
	Srž	6,71	7,86	0,81	8,17	0,68	43,28	80,45	24,52	7,75	23,73
3b	Kora	10,33	12,81	2,53	10,51	5,86	23,34	-	17,55	-	41,63
	Bijel	5,79	6,51	0,76	8,36	0,41	45,51	77,85	24,18	8,16	22,37
	Srž	6,07	6,83	0,69	8,32	0,46	47,21	75,89	24,67	4,04	21,64
4	Kora	11,09	13,92	2,83	8,61	6,29	21,29	-	16,1	-	41,97
	Bijel	5,88	6,8	0,75	15,41	0,42	44,49	76,31	25,27	6,55	22,74
	Srž	5,63	5,56	0,77	13,92	0,38	47	79,14	24,97	7,32	21,79
5a	Kora	11,7	14,65	2,53	8,38	4,88	24,3	-	16,45	-	41,93
	Bijel	5,25	6,44	0,81	12,03	0,39	47,75	78,56	24,81	6	22,08
	Srž	6,73	7,94	0,79	13,76	0,44	48,33	77,53	23,81	5,99	21,94
5b	Kora	11,3	15,09	3,24	7,79	3,97	27	-	17,9	-	41,02
	Bijel	6,28	6,96	0,8	7,04	0,36	44,82	77,46	24,64	8	20,94
	Srž	5,82	6,74	0,72	7,66	0,41	45,8	78,13	25,13	8,2	22,22
6	Kora	11,02	13,78	2,38	7,91	4,95	26,28	-	17,58	-	43,61
	Bijel	5,68	6,95	0,86	7,45	0,46	49,96	79,16	23,58	5,62	20,52
	Srž	7,16	8,13	0,85	7,99	0,36	46,75	76,65	24,13	5,77	22,85

Tablica 3. Prosječni kemijski sastav kore, bijeli i srži bukovine

Dio drva	U eše u drvu	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kora	10	14	2,6	5,2	24,1	-	16,4	-	42,9
Bijel	45	6,6	0,8	0,4	45,6	77,7	24,65	7,08	22,9
Srž	45	7,5	0,8	0,47	46,09	77,75	24,67	6,71	21,75

Tablica 4. Prosječni kemijski sastav bukovine sa korom i bez kore

Bukovina	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%
Sa korom	7,75	0,98	0,91	43,63	76,5	23,83	6,9	24,1
Bez kore	7,05	0,8	0,44	45,85	77,75	24,66	6,9	22,33

Grabovina

Tablica 6. Kemijski sastav kore, bijeli i srži grabovine

Br.	Dio drva	Voda	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Voda iza MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1a	Kora	10,19	18,77	4,32	9,42	8,49	22,5	-	13,8	-	35,71
	Bijel	7,53	8,2	1,49	7,74	0,34	47,01	77,95	24,91	4,8	22,05
	Srž	7,58	7,7	1,11	7,84	0,33	47,92	78,96	25,5	4,5	21,04
1b	Kora	10,02	19,35	4,22	9,37	8,76	21,78	-	13,08	-	32,17
	bijel	7,18	7,56	1,23	7,79	0,4	46,31	79,42	24,76	6,72	20,58
	Srž	6,09	6,34	0,85	7,7	0,36	48,34	78,17	24,07	4,55	21,83
2	Kora	9,87	18,93	3,26	9,76	8,43	21,36	-	-	-	-
	Bijel	6,33	6,68	1,33	7,5	0,27	47,68	79,69	24,13	6,58	20,31
	Srž	7,48	8,09	1,14	7,75	0,36	46,32	76,91	23,52	5,55	23,09
3a	Kora	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Bijel	7,3	7,83	1,09	7,49	0,37	44,89	77,27	25,95	4,97	22,73
	Srž	6,96	6,99	0,75	7,42	0,35	46,69	78,13	24,39	5,95	21,87
3b	Kora	10,34	20,46	4,47	9,53	8,58	20,85	-	13,49	-	34,74
	Bijel	6,72	7,17	1,27	7,07	0,45	43,34	75,93	24,43	6,44	24,07
	Srž	6,86	7,77	1,05	7,25	0,5	44,51	77,13	25	6,07	22,87
4	Kora	10,11	17,9	3,28	9,32	10,3	20,41	-	13,48	-	35,31
	Bijel	6,68	7,98	1,08	7,03	0,33	45,85	76,61	22,83	6,72	23,39
	Srž	6,69	7,76	0,79	7,19	0,36	46,08	77,56	23,84	6,49	22,44
5	Kora	8,37	15,17	2,87	9,08	9,42	21,79	-	13,73	-	29,15
	Bijel	6,72	8,51	1,36	7,27	0,39	45,69	77,41	25,03	5,24	22,59
	Srž	6,84	8,41	1,02	7,51	0,39	46,1	77,84	25,02	5,01	22,16

Tablica 7. Prosječni kemijski sastav kore, bijeli i srži grabovine

Dio drva	U eše u drvu	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kora	6	18,43	3,74	9	21,45	-	13,52	-	33,43
Bijel	74	7,7	1,27	0,37	45,82	77,76	24,72	5,92	22,24
Srž	20	7,58	0,96	0,38	46,56	77,53	24,48	5,46	22,2

Tablica 8. Prosječni kemijski sastav grabovine sa i bez kore

Grabovina	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%
Sa korom	8,31	1,36	0,66	44,51	-	24	-	22,9
Bez kore	7,71	1,28	0,34	46,25	77,8	24,63	5,82	22,23

Lipovina

Tablica 10. Kemijski sastav bijeli i srži lipovine

Br.	Dio drva	Voda	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Voda iza MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoce-luloza	Pento-zani	Hekso-zani	Lignin
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Bijel	6,01	9,15	3,78	9,26	0,49	47,95	78,8	20,43	6,15	21,2
	Srž	7,26	8,07	1,46	10,17	0,51	49,92	78,08	21,27	4,92	21,92
2a	Bijel	6,81	8,41	2,7	9,52	0,42	48,97	78,82	20,07	6,6	21,18
	Srž	7,18	8,02	2,72	9,69	0,43	49,68	79,15	20,61	5,71	20,85
2b	Bijel	6,92	8,5	2,42	9,57	0,38	47,64	78,65	21,82	6,39	21,35
	Srž	7,51	7,32	2,76	10,1	0,42	49,75	80,27	20,1	7,24	19,73
2c	Bijel	7,32	8,11	2,46	10,17	0,31	50,88	79,63	20,4	5,58	20,37
3	Bijel	6,93	7,36	1,42	9,31	0,43	48,51	78,5	21,03	7,11	21,5
	Srž	7,08	6,4	1,48	9,94	0,44	50,78	79,29	19,51	7,08	20,71
4	Bijel	6,9	6,55	1,46	9,55	0,4	51,06	79,21	20,56	5,73	20,79
	Srž	7,3	6,22	1,42	9,8	0,37	49,11	79,81	21,74	7,22	20,14
5	Bijel	6,88	6,4	1,76	9,63	0,3	48,6	78,3	20,45	7,19	21,7
	Srž	7,4	6,37	1,56	10,55	0,37	51,17	80,22	20,24	6,88	19,78

Tablica 11. Prosječni kemijski sastav bijeli i srži lipovine

Dio drva	U eš e u drvu	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holo-celuloza	Pento-zani	Hekso-zani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Bijel	85	7,78	2,27	0,39	49,09	78,84	20,68	6,39	21,16
Srž	15	7,07	1,9	0,44	50,07	79,2	20,58	6,51	20,52

Tablica 12. Prosječna analiza lipovine (bez kore)

Lipovina	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holo-celuloza	Pento-zani	Hekso-zani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%
Bez kore	7,67	2,22	0,41	49,22	78,9	20,68	6,43	21,02

Hrastovina

Tablica 14. Kemijski sastav kore, bijeli i srži hastovine (kitnjak)

Br.	Dio drva	Voda	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Voda iza MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Kora	10,41	18,52	7,71	8,37	14,72	19,89	-	14,34	-	32,37
	Bijel	14,78	4,68	3,16	9,21	0,62	41,46	75,19	25,89	4,06	24,81
	Srž	19,25	3,53	4,73	9,69	0,38	41,56	74,41	24,27	3,47	25,59
2	Kora	10,06	16,18	9,41	8,64	12,84	19,83	-	14,79	-	32,87
	Bijel	13,2	4,89	3,37	8,97	0,53	39,45	75,93	25,91	6,67	24,07
	Srž	19,22	4,55	3,95	8,87	0,26	41,8	76,2	24,8	5,39	23,8
3	Kora	9,65	19,57	11,44	8,38	14,39	20,77	-	14,39	-	27,17
	Bijel	9,65	3,73	4,07	9,81	0,75	41,04	75,1	23,57	5,67	24,9
	Srž	12,95	5,78	4,57	10,4	0,35	41,76	75,52	22,32	6,42	24,48
4	Kora	8,69	20,87	12,28	8,31	12,74	17,99	-	15,63	-	29,06
	Bijel+srž	10,08	10,32	4,35	9,84	0,3	41,05	78,67	26,15	6,82	21,33

Tablica 15. Prosječni kemijski sastav kore, bijeli i srži hrastovine (kitnjak)

Dio drva	U eš e u drvu	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kora	12	18,09	9,52	13,98	20,16	-	14,51	-	30,73
Bijel	29	4,43	3,53	0,63	40,65	75,4	25,12	5,47	24,59
Srž	59	4,62	4,42	0,33	41,71	75,37	23,79	5,09	23,96

Tablica 16. Prosječni kemijski sastav hrastovine sa i bez kore

Hrastovina	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%
Sa korom	6,19	4,77	2,06	38,82	-	23,08	-	24,94
Bez kore	4,54	4,13	0,43	41,12	77,15	24,05	5,19	23,21

Topolovina

Jasika – *Populus tremula L.*

Tablica 18. Kemijski sastav kore i drvnog dijela jasike

Br.	Dio drva	Voda	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Voda iza MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoce-luloza	Pento-zani	Hekso-zani	Lignin
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Kora	9,91	19,79	16,95	8,92	5,17	29,86	-	16,23	-	32,46
	Drvni dio	8,66	2,3	2,09	8,72	0,42	49,83	79,52	23,71	3,47	20,48
2	Kora	9,42	23,96	21,57	9,26	5,1	30,96	-	16,62	-	26,2
	Drvni dio	8,82	2,5	2,29	7,97	0,51	48,83	78,75	23,57	3,55	21,25
3	Kora	9,32	25,14	20,01	9,18	7,1	31,39	-	14,92	-	28,57
	Drvni dio	8,21	3,15	3	7,94	0,51	49,64	78,25	21,76	3,34	21,75
4	Kora	8,54	25,47	21,47	9,16	6,01	32,98	-	15,55	-	16,19
	Drvni dio	8,47	4,9	2,91	7,95	0,59	50,48	77,78	20,16	3,64	22,22

Tablica 19. Prosječni kemijski sastav kore i drvnog dijela jasike

Dio drva	U eše u drvu	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holo-celuloza	Pento-zani	Hekso-zani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kora	12,5	22,96	29,27	5,77	31,27	-	15,95	-	29,08
Drvni dio	87,5	2,65	2,46	0,48	49,45	78,84	23,01	3,45	21,16

Tablica 20. Prosječni kemijski sastav jasike sa korom i bez kore

Topola (jasika)	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holo-celuloza	Pento-zani	Hekso-zani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%
Sa korom	5,2	5,82	1,14	47,36	-	22,79	-	22,53
Bez kore	2,65	2,46	0,48	49,45	78,84	23,01	3,45	21,16

Crna topola – Populus nigra L.

Tablica 22. Kemijski sastav kore, bijeli i srži crne topole

Br.	Dio drva	Voda	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Voda iza MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Kora	9,81	27,24	24,5	8,77	2,97	33	-	13,37	-	31,98
	Bijel	8,9	3,95	2,99	9,24	0,28	47,56	78,49	23,15	4,51	21,51
	Srž	9	3,65	2,88	9,17	0,37	48,08	78,54	25,05	4	21,46
2	Kora	11,13	26,08	25,05	8,8	2,84	27,89	-	13,69	-	30,85
	Bijel	8,99	3,08	3,09	9,21	0,38	49,66	80,13	22,4	4,6	19,87
	Srž	9,22	2,6	2,59	9,99	0,32	50,66	78,9	24,69	5	21,1
3	Kora	9,82	26,21	24,79	8,82	4,1	37,79	-	16,2	-	28,75
	Bijel	8,7	2,85	3,04	8,13	0,31	49,46	80,62	23,54	4,27	19,38
	Srž	8,87	2,3	2,76	8,19	0,36	48,84	80,69	25,62	3,11	19,31
4	Kora	8,88	26,46	24,24	8,99	5,21	27,44	-	16,65	-	19,05
	Drvni dio	8,68	4,44	5,89	8,23	0,25	48,6	80,28	22,21	3,33	19,72

Tablica 23. Prosječni kemijski sastav kore, bijeli i srži crne topole

Dio drva	U eš e u drvu	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kora	11	26,51	24,78	3,3	32,89	-	14,42	-	30,53
Bijel	42	3,29	3,04	0,32	48,89	79,75	23,03	4,46	20,25
Srž	47	2,85	2,74	0,35	49,19	79,38	25,12	4,04	20,62

Tablica 24. Prosječni kemijski sastav crne topole sa korom i bez kore

Crna topola	Vodeni ekstrakt	MB ekstrakt	Pepeo	Celuloza	Holoceluloza	Pentozani	Heksozani	Lignin
	%	%	%	%	%	%	%	%
Sa korom	5,64	5,29	0,65	47,27	-	23,04	3,77	24,26
Bez kore	2,86	2,86	0,34	49,25	79,75	24,07	4,22	20,25

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu napravljen je pregled rezultata ispitivanja sadržaja drvnih polioza (hemiceluloze) u prijašnjim istraživanjima. Kao što smo i prije naveli, drvo sadrži određenu količinu neceluloznih ugljikohidrata zvanu hemiceluloza. Hemiceluloza etinjava sastoji se od oba pentozana i heksozana, a lista sastoji se uglavnom od pentozana. Sadržaj pentozana u etinjava je od 7 do 10%, a u lista oko 19 do 25%. Rezultati su pokazali velike različitosti između pentozana i heksozana drvnih polioza lista i etinjava. U etinjava (bor, smreka) sadržaj pentozana (7,0-10,8%) i heksozana (12,8-13,0%) je otprilike podjednak, dok je kod lista sadržaj pentozana (22,7-24,3%) znatno veći od sadržaja heksozana (2,6-4,6%). Možemo reći da je sadržaj pentozana kod lista znatno veći nego kod etinjava, dok je sadržaj heksozana znatno veći kod etinjava nego kod lista.

Nadalje, možemo reći da su rezultati sadržaja pentozana dobiveni volumetrijskom bromid-bromatnom metodom slični onima dobivenim instrumentalnom UV-spektrofotometrijskom metodom. Bez obzira na metodu, kod obiju je potrebno prvo napraviti destilaciju, nakon koje slijedi korekcijska destilacija, a samo mjerenje koncentracije, na temelju koje se određuje sadržaj, je zbog same metode znatno različit. Prednost UV-spektrofotometrije naspram volumetrije je u preciznosti i brzini mjerenja.

5. LITERATURA

1. Antonovi A. (2004): Spektrofotometrijska analiza lignina bukovine, Magistarski rad, Zagreb,
2. Antonovi, A. (2008): **Kemija drva – Dio I.** Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, 1-88,
3. Antonovi, A. (2008): **Kemija drva – Dio II.** Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, 1-36,
4. Browning, B.L. (1967): Methods of Wood Chemistry 1. i 2 dio, New York – London – Sidney,
5. Fengel, D.; Wegener, G. (1989): Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Kessel Verlag, Remagen,
6. Haggund, E. (1939): Holzchemie, Leipzig,
7. Kurschner, K. (1966): Chemie des Holzes, Berlin,
8. Nikitin, N.I. (1955): Die chemie des Holzes, Berlin,
9. Opačić, I.; Sertić, V. (1989): Kemijski sastav nekih domaćih vrsta drva,
10. Sandermann, W. (1956): Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipzig,
11. Sandermann, W. (1963): Chemische Holz Verwertung, München – Basel – Wien,
12. Seifert, K. (1960): Angewandte Chemie und Physikochemie der Holztechnik, Leipzig,
13. Sieber, R. (1943): Die chemisch – technischen Untersuchungs Methoden der Zellstoff und Papier Industrie, Berlin,
14. Sokele, B. (1970): Mikroskopska i kemijska ispitivanja srži i bijeli bukve, CPG,
15. Sokele, B. (1970): Specifičnost građe i kemizam tenzijskog drva, CPG, str. 15
16. Sokele, B.; Mušović, S. (1970): Mikroskopsko i kemijsko ispitivanje tenzijskog drva bukve,
17. Sokele, B. (1971): Kemija drva, Sarajevo,
18. TAPPI (1997): Test Method T 204 cm-97 – Solvent Extractives of Wood and Pulp. TAPPI,
19. TAPPI (1997): Test Method T 264 cm-97 – Preparation of Wood for Chemical Analysis. TAPPI,

20. TAPPI (2002): Test Method T 257 cm-02 – Sampling and Preparing Wood for Analysis. TAPPI,
21. TAPPI (2002): Test Method T 223 cm-01 – Pentosans in wood and pulp. TAPPI,
22. Who, E. (1995): Sampling of Plant Material for Chemical Analysis. Science of the Total Environment, 176 (1-3), 15-24.